

УДК 541.64 : 539 (199 + 3)

ОБОБЩЕННАЯ ЛАНЖЕВЕНОВСКАЯ ДИНАМИКА СОЛИТОНА В ЦЕПОЧКЕ МОРЗЕ

И. Н. Жданова, Л. С. Зархин, Л. И. Маневич

Рассмотрена динамика солитона в ангармонической цепочке Морзе — аналоге проходной цепи аморфной прослойки аморфно-кристаллического полимера — в конденсированной среде в рамках подхода обобщенной ланжевеновской динамики. В численном эксперименте на ЭВМ для одномерной модели проходной цепи полиэтилена в вязкоупругой жидкости Максвелла с одним временем релаксации показано, что солитон оказывается неустойчивым к воздействию среды. Выявлена существенная зависимость времени «жизни» солитона от температуры и вязкоупругих характеристик среды. Полученные результаты качественно отличаются от данных молекулярно-динамических экспериментов на ЭВМ для изолированной цепочки Морзе.

1. Постановка задачи

В ряде работ показано, что во многих физических процессах, происходящих в полимерных системах (интенсивное ударное нагружение, механодеструкция полимерной цепи и др.), определяющую роль играют существенно нелинейные локализованные возбуждения солитонного типа (далее для краткости именуемые солитонами).

Численному моделированию процесса распространения ударной волны в одномерной цепочке посвящена работа [1], в которой показано, что устойчивость солитонов к столкновениям и тепловому фону приводит к отсутствию «разупорядочивания» энергии, т. е. к отсутствию тенденции к достижению теплового равновесия. Существование устойчивых элементарных возбуждений солитонного типа в закрепленной на концах цепочке Морзе аналитически показано в [2] и численно — в [3]. Возникновение таких возбуждений в процессе механодеструкции равномерно растянутой одномерной цепочки осцилляторов Морзе и взаимодействие солитонов различных энергий с растянутой связью описаны в [4, 5].

Цель настоящей работы в отличие от указанных молекулярно-динамических исследований для изолированной цепи состоит в рассмотрении динамики одномерной ангармонической цепи Морзе — аналоге проходной цепи аморфной прослойки аморфно-кристаллического полимера — в конденсированной среде в рамках подхода обобщенной ланжевеновской динамики. В численном эксперименте на ЭВМ впервые изучаются времена «жизни» солитона в цепочке Морзе в зависимости от температуры и соотношения вязкоупругих характеристик среды. Сопоставляются результаты молекулярно-динамического и ланжевеновского подходов.

В данной работе рассмотрена динамика цепочки Морзе в вязкоупругой максвелловской жидкости с одним временем релаксации в случае, когда инерционные свойства жидкости не проявляются.

В условиях, когда постановка физического эксперимента невозможна, проведенный вычислительный эксперимент позволяет получить качественно новые результаты, важные для интерпретации поведения солитона в проходных цепях аморфной прослойки аморфно-кристаллического полимера.

При имитационном изучении разнообразных динамических процессов в конденсированной фазе все шире используется подход обобщенной ланжевеновской или стохастической динамики. Фундаментальная идея этого подхода [6] состоит в том, что в отличие от детерминистической ньютоновской динамики рассматривается стохастическая динамика некоторого выделенного множества переменных термодинамической системы, тогда как влияние остальных переменных заменяется эффективной вязкоупругой средой со стохастической компонентой, удовлетворяющей флуктуационно-диссипативной теореме. Именно эта возможность существенного ограничения числа переменных термодинамической системы позволила с успехом использовать в последние годы стохастическую динамику для численного моделирования сложных динамических систем,

Рис. 1. Одномерная проходная цепь (а) в аморфной прослойке аморфно-кристаллического полимера.

таких как взаимодействие газ—твердое тело [7], движение полимерных молекул в вязких растворах [8], изучение процессов релаксации в низкомолекулярных жидкостях [9].

Распространение данного подхода на исследование динамики полимерной цепи в среде себе подобных было сделано в теоретической работе [10] и в численных экспериментах на ЭВМ [11]. Можно ожидать, что использование обобщенной ланжевеновской динамики позволит учесть влияние окружающих цепей на существование солитона в проходной цепи аморфной прослойки аморфно-кристаллического полимера.

3. Численная модель

Физическим прообразом рассматриваемой системы является проходная цепь аморфной прослойки аморфно-кристаллического полимера (рис. 1), для которой внутримолекулярные взаимодействия опишем в явном виде, а влияние соседних частично-свернутых цепей аморфной прослойки заменим взаимодействием с эффективной вязкоупругой средой со стохастической компонентой.

Рассмотрим одномерную модель проходной цепи в виде (рис. 2) цепочки из N атомов массы m , взаимодействующих только с ближайшими соседями, причем это взаимодействие определяется межатомным потенциалом Морзе. В состоянии равновесия расстояние между соседними атомами равно r_0 , а гамильтониан цепочки можно записать как

$$H = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N \dot{r}_i^2 + D \sum_{i=2}^N [e^{-b(r_i - r_{i-1})} - 1]^2,$$

где r_i — смещение i -го атома из положения равновесия. Параметры потенциала Морзе: D — энергия диссоциации связи, b — степень ангармонизма, r_0 в численных экспериментах полагались равными соответствующим значениям для углерод-углеродной связи в полиэтилене. Масса и радиус атома соответствовали атому углерода, а число N полагалось равным 51.

Рассмотрим модель стохастической динамики для статистического ансамбля таких макромолекул в вязкоупругой среде. Взаимодействие i -го атома с вязко-

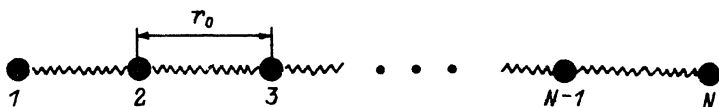


Рис. 2. Одномерная модель проходной цепи.

упругой средой включает в себя силу трения с запаздыванием, определяемым функцией памяти среды $\beta(t)$, и гауссову случайную силу $R_i(t)$ с нулевым средним и корреляционными свойствами, удовлетворяющими флуктуационно-диссипативной теореме [6]

$$\langle R_i(t) \cdot R_j(t + \tau) \rangle = mkT\beta(\tau) \delta_{ij}; \quad i, j = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

где T — температура среды, k — постоянная Больцмана, δ_{ij} — символ Кронекера, а угловые скобки обозначают усреднение по статистическому ансамблю.

Тогда систему обобщенных уравнений Ланжевена для смещений атомов из положения равновесия в цепочке Морзе можно записать в виде

$$m\ddot{r}_i = -\int_0^t \beta(t-s) \dot{r}_2(s) ds - \frac{\partial H}{\partial r_i} + R_i(t); \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (2)$$

где ядро трения $\beta(\tau)$ для случая максвелловской вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации τ_0 определим, как в [10]

$$\beta(\tau) = \frac{6\pi a\eta_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_0}\right), \quad (3)$$

где η_0 — вязкость жидкости, a — радиус атома.

В численном эксперименте значение вязкости η_0 полагалось равным $3 \cdot 10^{-4}$ н·с/м² — вязкости низкомолекулярного гомолога полиэтилена — гексана, время релаксации τ_0 варьировалось от 0.5 до 10 периодов колебаний осциллятора Морзе $t_M = 2 \cdot 10^{-14}$ с, а температура среды — от 0 до 500 К.

С математической точки зрения решение стохастической системы интегрированных дифференциальных уравнений (2) допускает существование бесконечного числа реализаций в фазовом пространстве для заданных начальных условий. Вероятность каждой реализации процесса определяется статистическими свойствами случайной силы $R(t)$, а характеристикой решения в целом могут служить средние значения, взятые по ансамблю всех возможных реализаций. В рамках поставленной задачи исследование эволюции солитона в цепи Морзе проводилось на примере одной реализации случайного процесса $R(t)$ в отличие от ансамблевой точки зрения [11].

Численная реализация случайного процесса $R(t)$ может быть сведена к отысканию функциональных преобразований [12] $\psi(\lambda)$, $\sigma(\omega)$, равномерно распределенных на отрезке $[0, 1]$ случайных величин λ и ω , обеспечивающих необходимые статистические свойства случайной силы в (2) для следующего функционального представления:

$$R_i(t) = \psi(\lambda_i) \sin[\sigma(\omega_i)t + \varphi_i]; \quad i = 1, 2, \dots, N,$$

где φ — равномерно распределенная на $[0, 2\pi]$ случайная величина. При этом функция распределения плотности вероятности случайных значений $\sigma(\omega)$ определяется корреляционной функцией $K(\tau)$ (1) как

$$p[\sigma(\omega)] = \frac{1}{\mathcal{K}(0)} \int_0^{\infty} \mathcal{K}(\tau) \cos \omega \tau d\tau,$$

а функция распределения плотности вероятности случайных значений $\psi(\lambda)$, обеспечивающая заданное одномерное распределение для $R(t)$, имеет вид

$$p\{\psi(\lambda)\} = \lambda \int_0^{\infty} \Theta_1(v) \mathcal{J}_0(\lambda v) v dv,$$

где Θ_1 — характеристическая функция одномерного распределения, а \mathcal{J}_0 — функция Бесселя I рода нулевого порядка.

Экспоненциальный вид ядра (3) позволяет, вводя новую переменную

$$I_i(t) = \int_0^t \beta(t-s) \dot{r}_i(s) ds,$$

перейти от системы интегродифференциальных уравнений (2) к системе дифференциальных уравнений

$$m = \ddot{r}_i(t) = -I_i(t) - \frac{\partial H}{\partial r_i} + R_i(t),$$

$$I_i(t) = \dot{r}_i(t) - \frac{1}{\tau_0} I_i(t)$$

и использовать для ее решения метод Рунге—Кутты.

Граничные условия на концах рассматриваемой цепи задавались фиксацией концевых атомов в предположении жесткого закрепления концов проходной цепи на кристаллите.

Исследованию динамики локализованных возбуждений цепи предшествует релаксация недеформированной «холодной» цепи к термодинамическому равновесию со средой. Затем в цепочку вводится локализованное возбуждение солитонного типа; при этом деформации и скорости деформации связей макромолекулы описываются следующими соотношениями:

$$U_n = -\frac{1}{b} \ln \left(1 + \frac{\text{sh}^2 \alpha}{\text{ch}^2(\alpha n \mp \Omega t + \gamma)} \right),$$

$$\dot{U}_n = \frac{\pm 2\Omega}{b} \frac{\text{sh}^2 \alpha \text{th}(\alpha n \mp \Omega t + \gamma)}{\text{ch}^2(\alpha n \mp \Omega t + \gamma) + \text{sh}^2 \alpha}, \quad (4)$$

где $\Omega = \sqrt{cbTm} \text{sh} \alpha$, $c = 0.806$, $b = 5.557$, $\alpha = 1$, $\gamma = 30$.

Далее приведены результаты численных экспериментов, проведенных на ЭВМ ЕС-1055М, по моделированию эволюции солитона в цепочке Морзе.

4. Влияние температуры изолированной цепочки Морзе на эволюцию солитона

На рис. 3, а, б представлены мгновенные значения скоростей атомов изолированной цепочки Морзе в последовательные моменты времени для разных температур: $T = 4$ (а) и 500 К (б). Время дано в единицах t_M , а последовательность состояний цепочки во времени показана с шагом дискретизации, равным $4.8 t_M$.

В начальный момент цепочка Морзе полагалась недеформированной со скоростями, удовлетворяющими распределению Максвелла для заданной темпера-

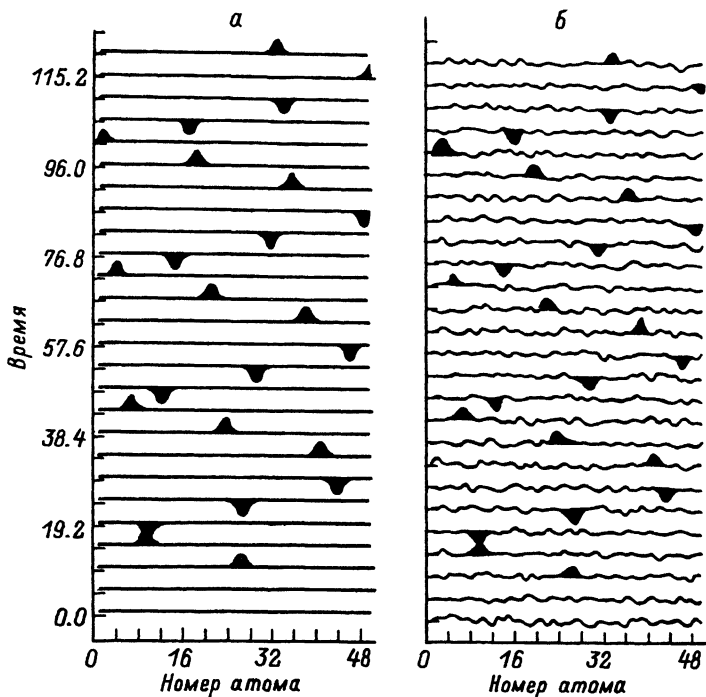


Рис. 3. Изменение во времени мгновенных распределений скоростей атомов вдоль цепи для изолированной цепочки Морзе при разных температурах.

$T=4$ (а) и 500 К (б). Время дано в единицах t_M .

туры. На первом этапе численного эксперимента в цепочке устанавливается примерное равенство кинетической и потенциальной энергии, а затем (в момент $t=9.6 t_M$) в середину цепочки вводится солитон (4) и прослеживается его эволюция (здесь и далее на рисунках зачернено место, соответствующее солитону). Солитон с исходной полной энергией $0.237 \cdot 10^{-18}$ Дж движется вдоль цепочки, отражаясь от ее жестко закрепленных концов. При этом полная энергия замкнутой системы, какой является изолированная цепочка Морзе, сохраняется, как видно из рис. 4.

Из сопоставления результатов представленных молекулярнодинамических экспериментов можно заключить, что несмотря на флуктуационные возмущения формы солитона, возрастающие с ростом температуры, тепловой фон не оказывает заметного влияния ни на его скорость, ни на его существование в изолированной цепочке Морзе на рассмотренном интервале времени в $120 t_M$.

5. Влияние температуры вязкоупругой среды на время «жизни» солитона в цепочке Морзе

На рис. 5 представлена эволюция скоростей атомов цепочки Морзе в вязкоупругой среде с фиксированным временем релаксации $\tau_0 = t_M$ для разных температур: $T=4$ (а) и 500 К (б). Вид рис. 5 в целом аналогичен рис. 3, однако здесь шаг дискретизации равен $4 t_M$, а солитон сформирован в середине цепочки в момент $t=40 t_M$.

Начальное состояние цепочки Морзе в вязкоупругой среде соответствовало «холодной» ($T=0$) недеформированной цепи. На первом этапе численного эксперимента цепочка из начального неравновесного состояния

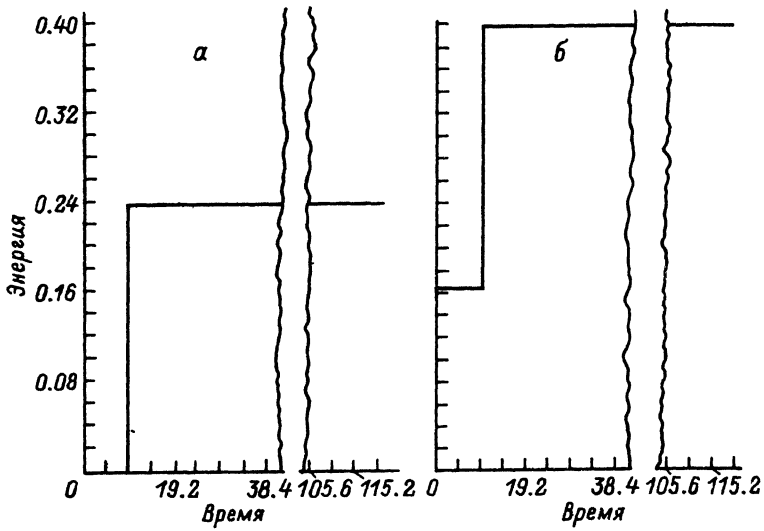


Рис. 4. Изменение во времени полной энергии изолированной цепочки Морзе при разных температурах. $T = 4$ (а) и 500 К (б). Время дано в единицах t_M .

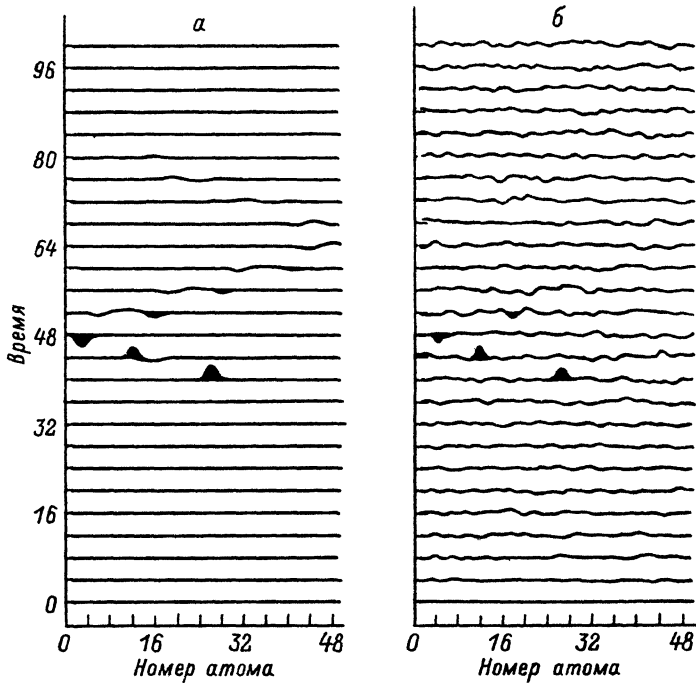


Рис. 5. Изменение во времени мгновенных распределений скоростей атомов вдоль цепи для цепочки Морзе в вязкоупругих средах ($\tau_0 = 2 \cdot 10^{-14}$ с) при разных температурах. $T = 4$ (а) и 500 К (б). Время дано в единицах t_M .

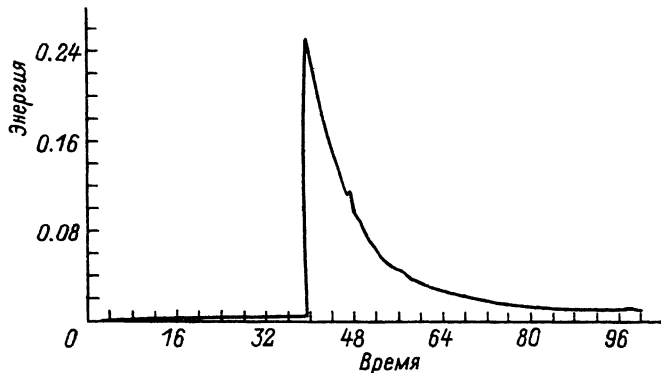


Рис. 6. Изменение во времени полной энергии цепочки Морзе в вязкоупругой среде с $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-14}$ с при $T = 4$ К. Время дано в единицах t_M .

приходит к термодинамическому равновесию с вязкоупругой средой, а затем в ней формируется солитон (4) и прослеживается его эволюция. Солитон движется вдоль цепочки к ее левому жестко закрепленному концу, отражается от него и продолжает движение в противоположном направлении. Как видно из рисунков, солитон затухает во времени и время его «жизни» зависит от температуры вязкоупругой среды. В представленных результатах солитон различим на фоне флуктуаций среды по крайней мере в течение $\sim 24 t_M$ для $T = 4$ К, тогда как в случае $T = 500$ К — лишь в течение $\sim 12 t_M$. Динамика полной энергии цепочки Морзе в вязкоупругой среде в этих случаях показана на рис. 6, 7.

Таким образом, время «жизни» солитона в цепочке Морзе существенно зависит от температуры вязкоупругой среды, а именно с увеличением температуры среды время «жизни» солитона уменьшается.

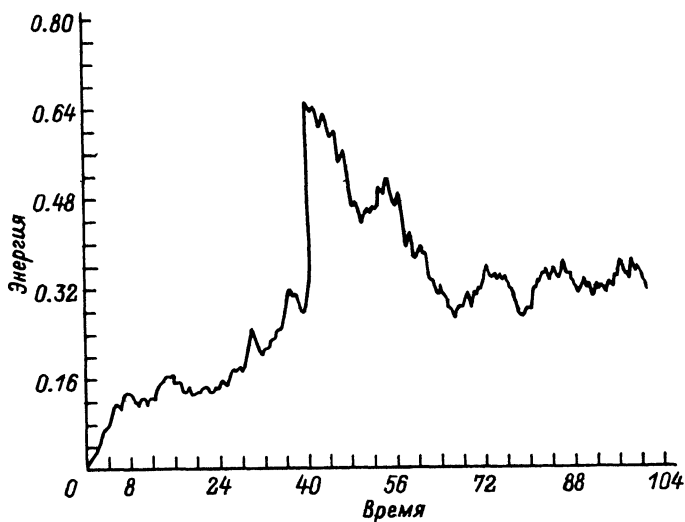


Рис. 7. Изменение во времени полной энергии цепочки Морзе в вязкоупругой среде с $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-14}$ с при $T = 500$ К. Время дано в единицах t_M .

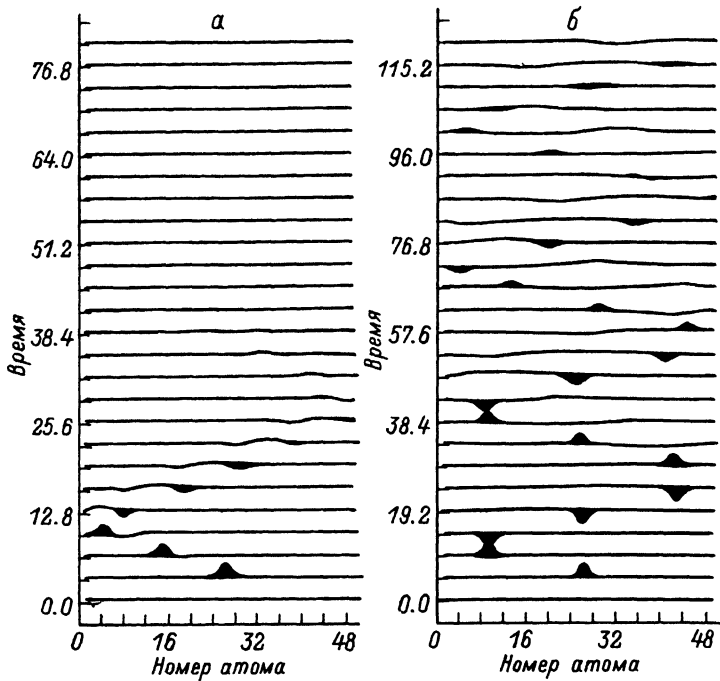


Рис. 8. Изменение во времени мгновенных распределений скоростей атомов вдоль цепи для цепочки Морзе в вязкоупругих средах ($T = 0$) для разных времен релаксации.

$\tau_0 = 2 \cdot 10^{-14}$ (а) и $2 \cdot 10^{-13}$ с (б). Время дано в единицах t_M .

6. Влияние времени релаксации вязкоупругой среды на время «жизни» солитона в цепочке Морзе

Для выяснения зависимости времени «жизни» солитона в цепочке Морзе от времени релаксации вязкоупругой среды рассмотрим результаты численных экспериментов при $T = 0$. На рис. 8, а, б приведена эволюция солитона в вязкоупругой среде с разными временами релаксации: $\tau_0 = t_M$ (а) и $10t_M$ (б). В случае а солитон формировался в момент $t = 3.2 t_M$ и его эволюция показана с шагом дискретизации, равным $3.2 t_M$, а в случае б солитон формировался в момент $t = 4.8 t_M$, шаг дискретизации равен $4.8 t_M$.

Как видно из рис. 8, при $\tau_0 = 10 t_M$ солитон существует в течение $\sim 110 t_M$, тогда как при $\tau_0 = t_M$ — лишь около $25 t_M$.

Влияние времени релаксации вязкоупругой среды на процесс «гибели» солитона в цепочке Морзе представлено на рис. 9, где сопоставлена релаксация полной энергии цепочки с солитоном в вязкоупругой среде при $T = 0$ для набора времен релаксации $\tau_0 = 0.5 t_M, t_M, 5 t_M, 10 t_M$.

Как следует из анализа представленных данных, время «жизни» солитона существенно зависит от времени релаксации вязкоупругой среды: с увеличением времени релаксации вязкоупругой среды время «жизни» солитона в цепочке Морзе увеличивается.

7. Сопоставление результатов молекулярно-динамического и ланжевеновского подходов

Полученные результаты позволяют сделать вывод о существенном отличии в поведении солитона в изолированной цепочке Морзе и в цепочке, находящейся

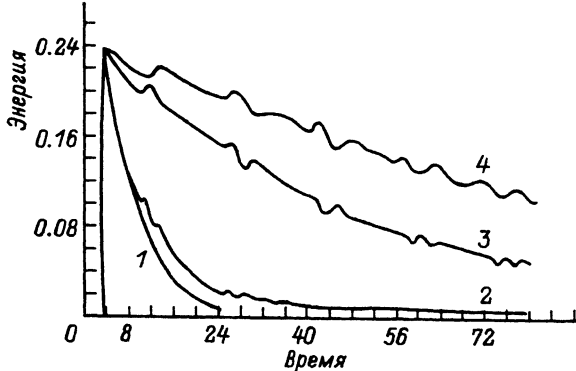


Рис. 9. Релаксация полной энергии цепочки Морзе с солитоном в вязкоупругих средах ($T=0$) для разных времен релаксации.

$\tau_0 = 10^{-14}$ (1), $2 \cdot 10^{-14}$ (2), 10^{-13} (3), $2 \cdot 10^{-13}$ с (4). Время дано в единицах t_M .

в вязкоупругой среде. Так, солитон, будучи устойчивым к тепловому фону в изолированной цепочке, оказывается неустойчивым к воздействию вязкоупругой среды, описанной в рамках подхода обобщенной ланжевеновской динамики.

Время «жизни» солитона в вязкоупругой среде существенно зависит как от температуры, так и от соотношения вязкоупругих характеристик среды, а именно: с увеличением температуры среды время «жизни» солитона уменьшается; с увеличением времени релаксации среды (при фиксированной вязкости) время «жизни» солитона увеличивается. Так, при разных температурах время «жизни» солитона составляет $\sim 60 t_M$ ($T=4$ К) и $\sim 18 t_M$ ($T=500$ К) для цепочки Морзе в вязкоупругой среде при $\tau_0 = 5 t_M$. При разных временах релаксации время «жизни» солитона в цепочке Морзе составляет $\sim 15 t_M$ ($\tau_0 = 0.5 t_M$) и $\sim 110 t_M$ ($\tau_0 = 10 t_M$) в вязкоупругой среде при $T=0$.

Таким образом, в настоящей работе показано, что учет влияния вязкоупругой среды на существование солитона в цепочке Морзе приводит к качественно отличным результатам по сравнению с молекулярно-динамическим подходом для изолированной цепи.

Список литературы

- [1] Беттх Дж., Пауэлл Дж. Солитоны в действии / Под ред. Лонгрена и Скотта. М., 1981. С. 269.
- [2] Collins M. A. // *Advances in Chemical Physics*. 1983. V. 53. P. 255—231.
- [3] Rolfe T. J., Rice S. A., Dancz J. // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. N 1. P. 26—33.
- [4] Григорян Г. А., Зархин Л. С., Маневич Л. И. // Тез. докл. VIII Всес. симп. по механоэмиссии твердых тел. Таллинн, 1986. Ч. 2. С. 63.
- [5] Григорян Г. А., Зархин Л. С., Маневич Л. И. // Там же. С. 69.
- [6] Kubo R. // *Rep. Progr. Phys.* 1966. V. 25. P. 255—269.
- [7] Adelman S. A., Harrison B. J. // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 65. N 9. P. 3751—3761.
- [8] Helfand E., Wasserman Z. R., Weber T. A. // *Macromolecules*. 1980. V. 13. N 3. P. 526—533.
- [9] Ciccotti G., Ferrario M., Rychaert J.-P. // *Molec. Phys.* 1982. V. 46. P. 875—889.
- [10] Покровский В. Н., Волков В. С. // *Высокомолекулярные соединения*. 1978. Т. А(XX). № 12. С. 2700—2706.
- [11] Гладун А. Д., Жданова И. Н., Кустов В. Л. // *Высокомолекулярные соединения*. 1985. Т. А(XXVII). № 2. С. 412—416.
- [12] Расщепляев Ю. С., Анисимов С. Н. // *Изв. вузов. Приборостроение*. 1976. Т. 19. № 4. С. 41—46.

Научно-исследовательский институт
механики и прикладной математики
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
27 сентября 1991 г.
В окончательной редакции
14 февраля 1992 г.