

УДК 537.226 : 548.4

© 1992

## НЕЛИНЕЙНАЯ ПЛОСКАЯ ДИНАМИКА МОЛЕКУЛЫ ПОЛИЭТИЛЕНА

Л. И. Маневич, С. В. Ряпусов

Получено нелинейное обобщение линейных континуальных уравнений, описывающих плоские колебания молекулы полиэтилена в конформации «транс-зигзаг». При выводе этих уравнений учтено характерное для полиэтилена соотношение жесткостных характеристик макромолекулы. Показано, что нелинейные уравнения, соответствующие продольным и поперечным акустическим колебаниям, имеют в классе бегущих волн локализованные решения солитонного типа, а для оптической ветви подобных решений не существует. Полученные результаты сопоставляются с данными численного моделирования.

Нелинейные эффекты оказываются весьма существенными для понимания ряда важных свойств полимерных систем. Это относится прежде всего к изучению релаксационных процессов, переноса заряда в полимерах с системой сопряжения, поведения структурных дефектов в полимерных кристаллах, процесса механо-деструкции.

В применении нелинейной динамики к анализу процессов релаксации и переноса заряда за последние годы был достигнут заметный прогресс [1, 2]. Проявление нелинейных эффектов на различных стадиях механоде-струкции полимерных цепей изучалось преимущественно в молекулярно-динамических исследованиях. О влиянии нелинейности внутримолекулярно-го взаимодействия, характерной для этого процесса, можно судить также по результатам аналитических исследований одномерной цепочки атомов. Однако в полимерных кристаллах цепи имеют более сложную простран-ственную конфигурацию и, кроме того, возможны не только продольные, но и поперечные смещения атомов. Оба эти фактора учитывались только в гармоническом приближении при получении дисперсионных соотношений для внутримолекулярных колебаний [3].

При учете ангармонизма из-за сложности нелинейного анализа встает вопрос о наиболее простой форме уравнений движения. Для получения таких уравнений, описывающих различные типы движений, необходимо учесть специфику полимерных кристаллов — анизотропию и иерархию внутримолекулярных взаимодействий, которая обусловлена существенным различием жесткостных характеристик, отвечающих за изменение валент-ных углов и длин связей. В работе [4] этот факт использовался для вывода нелинейного уравнения, описывающего длинноволновые продольные колебания молекулы полиэтилена.

В настоящей работе выведены нелинейные уравнения для трех других типов плоских движений молекулы полиэтилена. В результате получено нелинейное обобщение линейных континуальных уравнений, соответствующих длинноволно-вым и коротковолновым плоским колебаниям транс-зигзага, как для акустической, так и для оптической ветвей колебательного спектра.

Линейные уравнения движения цепи с изменяющимися межатомными расстояниями и валентными углами были получены в работе [3]. Взаимодействие описывалось гармоническим потенциалом

$$U = (k_0/2a^2) \sum \Delta r_i^2 + (k_2/2) \sum \Delta \gamma_i^2.$$

Чтобы не усложнять в дальнейшем нелинейные уравнения, будем рассматривать предельный случай  $k_0 \gg k_2$ , который представляет интерес для реальных полимерных цепей, поскольку взаимодействие соседних атомов существенно сильнее взаимодействия, связанного с изменением валентных углов. В этом приближении дисперсионные соотношения существенно упрощаются:

$$\omega^2 = \begin{cases} 2\alpha (1 + \cos \lambda \cos \gamma), \\ 4\beta (1 + \cos \lambda) \sin^2 \lambda / (1 + \cos \lambda \cos \gamma), \end{cases} \quad (1)$$

$$\Omega^2 = \begin{cases} 2\alpha (1 - \cos \lambda \cos \gamma), \\ 4\beta (1 - \cos \lambda) \sin^2 \lambda / (1 - \cos \lambda \cos \gamma), \end{cases} \quad (2)$$

где  $\alpha = k_0/ma^2$ ,  $\beta = k_2/ma^2$ .

Оптическая и акустическая ветви колебаний определяются при этом только одним из коэффициентов жесткости:  $\alpha$  для оптической или  $\beta$  для акустической.

1) *Акустическая ветвь.* В случае жестких связей ( $\alpha/\beta \gg 1$ ) естественно принять условие  $\Delta r_n = 0$ , и тем самым пренебречь энергией деформации связей. Функция Лагранжа такой системы

$$L = (m/2) \sum_n (u_n^2 + w_n^2) - (k_2/2) \sum_n \Delta \gamma_n^2 + (k_3/3) \sum_n \Delta \gamma_n^3 - (k_4/4) \sum_n \Delta \gamma_n^4.$$

Уравнение продольного движения, как было отмечено выше, получено в работе [4] и имеет вид

$$u_{tt} = c_0^2 u_{xx} + p_0 u_{xxt} + p_1 u_x u_{xx}, \quad (5)$$

где  $c_0^2 = 4k_2 s^2 / mc^2$ ,  $p_0 = a^2 s^4 / 4c^2$ ,  $p_1 = 12k_2 s^4 / mc^4 - 16k_3 s^3 / mc^3$ ,  $s = \sin(\gamma/2)$ ,  $c = \cos(\gamma/2)$ .

Дисперсионное соотношение для соответствующего линеаризованного уравнения является длинноволновым приближением для (3).

Уравнение изгибного движения в континуальном приближении получим, введя вместо  $u_n$  координаты  $z_n = (-1)^n u_n$ . В данном случае для получения уравнений движения с учетом главных нелинейных членов нужно сохранить нелинейность третьего порядка в выражениях деформаций углов и четвертого порядка в потенциале. Выражения для деформаций углов содержат множитель  $(-1)^n$ , поэтому запишем функцию Лагранжа следующим образом:

$$L = (m/2) \sum (z_{2k}^2 + z_{2k+1}^2 + w_{2k}^2 + w_{2k+1}^2) - (k_2/2) \sum (\Delta \gamma_{2k}^2 + \Delta \gamma_{2k+1}^2) + (k_3/3) \sum (\Delta \gamma_{2k}^3 + \Delta \gamma_{2k+1}^3) - (k_4/4) \sum (\Delta \gamma_{2k}^4 + \Delta \gamma_{2k+1}^4).$$

В континуальном пределе  $\Delta\gamma_{2k}$  и  $\Delta\gamma_{2k+1}$  заменяются на  $\gamma_+(x, t)$  и  $\gamma_-(x, t)$  соответственно, а лагранжиан

$$\mathcal{L} = \{(m/2) \Sigma (2z_i^2 + 2w_i^2) - (k_2/2) \Sigma (\gamma_+^2 + \gamma_-^2) + (k_3/3) \Sigma (\gamma_+^3 + \gamma_-^3) - (k_4/4) \Sigma (\gamma_+^4 + \gamma_-^4)\} / 2as$$

не содержит кубических членов по  $u$  или ее производным и отличается от квадратичной формы членом четвертого порядка, пропорциональным  $w_x^4$ , входящим в выражение  $(\gamma_+^2 + \gamma_-^2)$ . Выражения  $(\gamma_+^3 + \gamma_-^3)$  и  $(\gamma_+^4 + \gamma_-^4)$  дают слагаемые следующих порядков малости, и поэтому в динамические уравнения не будут входить коэффициенты потенциала  $k_3$  и  $k_4$ , т. е. в этом случае существенна только геометрическая нелинейность.

Как и в [4], условие  $\Delta r_n = 0$  использовалось здесь для получения связи между  $z$  и  $w$ :

$$z_n + z_{n-1} = -c(w_n - w_{n-1})/s - (-1)^n (w_n - w_{n-1})/2as^3$$

или в континуальном пределе

$$z = -w_x ac/2 + aw_x^2/4s.$$

Из вариационного принципа для лагранжиана

$$\mathcal{L} = \{(m/2)(2w_t^2 + 2[w_x ac/2]_t^2) - (k_2/2) [2asw_{xx}^2 + w_x^4 (s^2 - c^2)/2c^2s^2]\} / 2as$$

получаем уравнение поперечного движения

$$w_{tt} = -h_0 w_{xxxx} + h_1 w_x^2 w_{xx} + h_2 w_{xxt} \quad (6)$$

где  $h_0 = a^2 s^2 k_2 / m$ ,  $h_1 = 3(s^2 - c^2) / 2c^2 s^2 m$ ,  $h_2 = c^2 a^2 / 4$ .

Дисперсионное соотношение (4) в длинноволновом приближении совпадает с дисперсионным соотношением для линеаризованного уравнения (6).

2) *Оптическая ветвь.* При выполнении условия  $\alpha/\beta \gg 1$  возможен и другой тип движений. Рассмотрим динамику цепи с изменяющимися межатомными расстояниями  $\Delta r_n$ . В этом случае условие  $\alpha/\beta \gg 1$  приводит к исключению из потенциала членов, связанных с изменением валентных углов. Потенциал в данном случае имеет вид

$$U = (k_0/2a^2) \Sigma_n \Delta r_n^2 + \dots \quad (7)$$

**Поперечные движения.** Как и в случае акустических колебаний, введем новые переменные  $v_n = (-1)^n w_n$ .

Для системы с потенциалом (7) лагранжиан имеет вид

$$\mathcal{L} = \{(m/2) (u_y^2 + v_t^2) - (k_0/2a^2) \Delta r^2\} / as,$$

где  $\Delta r^2$  определяется соотношением

$$\Delta r^2 = (as^2 u_x + 2cv)^2 + (su_x + 2cv/a) (acu_x - 2sv)^2.$$

Нелинейные уравнения движения в этом случае имеют вид

$$\begin{aligned} u_{tt} &= c_0^2 u_{xx} + Bv_x + P(u_x^2)_x + Q(v^2)_x + R(u_x v)_x, \\ v_{tt} &= -Av - Bu_x - h_0^2 v_{xx} - Du_x^2 - Eu_x v - Fv^2, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $Ac_0^2 = B^2$ .

Установим соотношения между функциями  $u$  и  $v$ , описывающими в длинно-волновом приближении продольные и поперечные движения соответственно. Запишем систему (8) в безразмерном виде

$$\begin{aligned} U_{\pi\pi} &= U_{xx} + V_x + P_1 (U_x^2)_x + Q_1 (V^2)_x + R_1 (U_x V)_x, \\ V_{\pi\pi} &= -V - U_x - V_{xx} - D_1 U_x^2 - E_1 U_x V - F_1 V^2 \end{aligned} \quad (9)$$

и введем малый параметр  $\varepsilon = ka$ . Положим  $V \sim \varepsilon^r \zeta$ ,  $U \sim \varepsilon^q \xi$ ,  $\partial/\partial\chi \sim \varepsilon$ ,  $\partial^2/\partial\tau^2 \sim \varepsilon^p$ ,  $\xi \sim \zeta \sim 1$ , где  $r$ ,  $p$  и  $q$  неизвестны и подлежат определению. Подставив эти выражения в систему (9), получим

$$\begin{aligned} \varepsilon^{q+p}\zeta &= \varepsilon^{2+q}\zeta + \varepsilon^{1+r}\xi + P_1 \varepsilon^{3+2q}\zeta^2 + Q_1 \varepsilon^{1+2r}\xi^2 + R_1 \varepsilon^{2+q+r}\xi\zeta, \\ \varepsilon^{r+p}\xi &= \varepsilon^r \xi + \varepsilon^{1+q}\zeta + \varepsilon^{2+r}\xi + D_1 \varepsilon^{2+2q}\zeta^2 + E_1 \varepsilon^{1+r+q}\xi\zeta + F_1 \varepsilon^{2r}\xi^2. \end{aligned}$$

Возможными значениями, дающими нетривиальные решения, являются  $q = r + 1$ ,  $p = 0$ ,  $r = 1$ . Поскольку  $q = r + 1$ , то в данном случае преобладающим является поперечное движение. Сохраняя в исходной системе члены первого и следующего порядков по  $\varepsilon$ , получим нелинейное уравнение для  $v$

$$v_{tt} = -Av + (c_0^2 - h_0^2) v_{xx} - Fv^2, \quad (10)$$

где

$$F = 12k_0 s^2 c / ma^3.$$

Дисперсионное соотношение соответствующего линеаризованного уравнения совпадает с выражением (1).

Продольные движения. Введем переменные  $z_n = (-1)^n u_n$ . Лагранжиан в этом случае имеет вид

$$\mathcal{L} = \{(m/2)(z_t^2 + w_t^2) - (k_0/2a^2)r^2\}/as,$$

где

$$r^2 = (2sz + acsw_x)^2 + (2cz - as^2 w_x)^4 / 4a^2 - s(4 - s^2)(2sz^4 + acsw_x z^3) / a^2.$$

Как и в случае поперечных движений, получим соотношения между функциями  $z$  и  $w$ , полагая  $z \sim \varepsilon^r \xi$ ,  $w \sim \varepsilon^q \zeta$ ,  $\partial/\partial\chi \sim \varepsilon$ ,  $\partial^2/\partial\tau^2 \sim \varepsilon^p$ . По аналогии с предыдущим случаем, оставляя в уравнениях члены одного порядка, по  $\varepsilon$  находим, что значениями, дающими нетривиальные решения, являются  $q = r + 1$ ,  $p = 0$ ,  $r = 1$ . Таким образом, в данном случае преобладающим является продольное движение. Интересующее нас нелинейное уравнение для  $z$  имеет вид

$$z_{tt} = -q_1 z + b_0^2 z_{xx} - q_2 z^3, \quad (11)$$

где  $q_1 = 4k_0 s^2 / m$ ,  $b_0^2 = k_0 s^2 c^2 / m$ ,  $q_2 = 2k_0 (3s^4 - 4c^4) / a^4 m$ .

Соответствующее дисперсионное соотношение совпадает с (3).

## 2. Анализ динамических уравнений

1) *Решения нелинейных уравнений акустической ветви.* Полученные динамические уравнения представляют интерес прежде всего с точки зрения существования локализованных решений. Для функций в виде бегущих волн уравнения превращаются в обыкновенные дифференциальные уравнения с решениями в виде

$$u(\xi) = (12\rho_0^{1/2} / p_1) V (V^2 - c_0^2)^{1/2} e^{k\xi} / (1 + e^{2k\xi}),$$

$$\chi = [(V^2 - c_0^2) / \rho_0 V^2]^{1/2}, \quad V^2 > c_0^2, \quad \xi = x - Vt$$

для продольных движений и

$$w(\xi) = [2h_2 (V^2 - c_0^2) / 3h_1]^{1/2} \arctg \{e^{2k\xi}\},$$

$$\chi = 2 [V^2 / (V^2 h_2 - h_0)]^{1/2}, \quad V^2 > h_0 / h_2 = c_0^2$$

— для поперечных.

Таким образом, локализованные решения динамических уравнений акустической ветви представляют собой сверхзвуковые кинки растяжения в случае продольных движений и кинки поперечных смещений для изгибных движений.

Как отмечалось в [4], в случае продольных движений соотношение коэффициентов уравнения (5) таково, что преобладающей является геометрическая нелинейность. Этим обусловлено основное отличие динамики транс-зигзага от динамики одномерной цепи, в которой локализованные решения представляют собой кинки сжатия.

Динамика поперечных движений системы определяется полностью геометрической нелинейностью, так как коэффициенты потенциала  $k_3$  и  $k_4$  вообще не входят в уравнение (6).

Уравнения (5) и (6) сходны по структуре с уравнением движения одномерной цепи и уравнением изгибных движений. Отличия заключаются в том, что области локализации решений полученных уравнений изменяются от бесконечности до конечной величины, что обусловлено отличием дисперсионных членов (в случае одномерной цепи  $u_{xxxx}$ , а для (5)  $u_{xxx}$ ).

2) *Решения нелинейных уравнений оптической ветви.* Уравнения движения для оптической ветви, как и в предыдущем случае, сходны с нелинейными уравнениями известных типов, и можно сразу записать их локализованные решения. Такие решения существуют при определенных ограничениях на скорость распространения бегущей волны:  $V^2 < (c_0^2 - h_0^2)$  для (10) и  $V^2 < b_0^2$  для (11). Однако решения уравнений (10) и (11) должны удовлетворять ограничениям, при которых эти уравнения были получены. Для уравнений движения порядок временной производной определялся значением  $p = 0$ . В случае бегущих волн  $f(\chi - Vt)$  это означает,

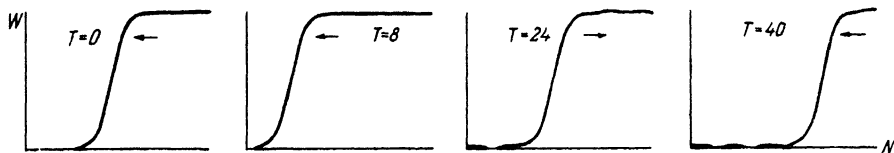


Рис. 1. Динамика цепи с начальным возбуждением в виде кинка растяжения уравнения (5).

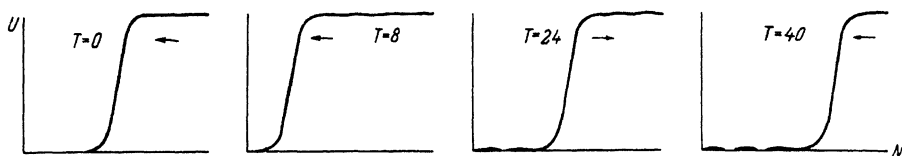


Рис. 2. Динамика цепи с начальным возбуждением в виде кинка изгиба уравнения (6).

что  $\partial/\partial\tau = -V\partial/\partial\chi \sim \varepsilon^0$ . Поскольку  $\partial/\partial\chi \sim \varepsilon$ , то на скорость  $V$  накладывается условие  $V \gg 1$ . Таким образом, в случаях, описываемых уравнениями (10) и (11), система не имеет локализованных возбуждений в виде бегущих волн.

### 3. Молекулярно-динамическая модель транс-зигзага

Поскольку при построении аналитических решений принимались упрощающие предположения, было проведено также молекулярно-динамическое исследование рассматриваемых локализованных возбуждений в полимерной цепи. Межатомное взаимодействие ближайших соседей описывалось потенциалом Морзе с параметрами, характерными для С—С связи в полиэтилене

$$U(r) = D [1 - e^{-b(r-r_0)}]^2;$$

потенциал углового взаимодействия был выбран в соответствии с результатами, полученными в работе [5] (рис. 3).

Для задания начальных условий использовались полученные выше аналитические выражения для локализованных возбуждений, соответствующих акустическим солитонам растяжения и изгиба.

Динамика цепи из 35 атомов с начальными условиями, соответствующими акустической ветви, представлена на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1 и 2, при заданных начальных условиях процесс действительно представляет собой локализованную волну, сохраняющую после двух отражений от закрепленных концов форму и амплитуду.

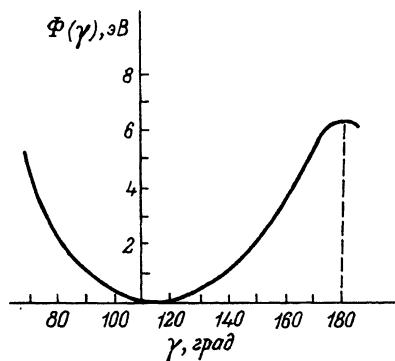


Рис. 3. Потенциал углового взаимодействия.

#### Список литературы

- [1] Bojd R. H. // Polymer. 1985. V. 26. P. 1123.
- [2] Heeger A. J., Kivelson S., Schrieffer J. R., Su W. P. // Rev. Mod. Phys. 1988. V. 60. N 3. P. 781.
- [3] Kirkwood J. G. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 506.

- [4] Маневич Л. И., Пахомова Н. Л., Смирнов В. В., Ряпусов С. В. // Хим. физика. 1990. Т. 9. С. 552.
- [5] Бурштейн К. Я., Ениколопов Н. С., Зархин Л. С. // ДАН СССР. 1987. Т. 293. № 1. С. 133.

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова РАН  
Москва

Поступило в Редакцию  
17 октября 1991 г.

В окончательной редакции  
11 декабря 1991 г.

---