

УДК 541.64:539.199

НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНЫЕ ОРИЕНТАЦИОННЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ, УЧИТЫВАЮЩИЕ ВЫСШИЕ МОМЕНТЫ ОРИЕНТАЦИИ

© 1993 г. Б. Н. Клюшник

*Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического волокна
170032 Тверь-32*

Поступила в редакцию 07.04.92 г.

Ориентационные распределения полимерных цепей, полученные путем максимизации ориентационной энтропии, являются хорошей аппроксимацией действительных распределений. При использовании экспериментальных данных о втором и четвертом ориентационном моменте удается воспроизвести форму, полуширину и приблизиться к значению в максимуме одноосных ориентационных распределений. Приводятся детали процедуры расчета и сравнение наиболее вероятных и действительных распределений.

При анализе метода расчета наиболее вероятных распределений полимерных цепей по ориентациям в работе [1] указывались преимущества использования старших ориентационных моментов. Подтверждающих примеров этого, однако, приведено не было, как и рецепта расчетной процедуры. Сделаем это в данном сообщении.

Напомним, что наиболее вероятными ориентационными распределениями называются распределения, характеризующиеся максимумом ориентационной энтропии. Для заданных r низших моментов одноосной ориентации $\langle P_l \rangle$ ($l = 0, 2, \dots, r$) указанные распределения определяются как

$$N_r^{mp}(\theta) = \exp \sum_{l=0}^r \alpha_l P_l(\cos \theta), \quad (1)$$

где $P_l(\cos \theta)$ – полиномы Лежандра степени l , θ – угол по отношению к оси ориентации.

Задача расчета $N_r^{mp}(\theta)$ однозначно сводится к отысканию коэффициентов α_l из условий

$$\int_0^\pi P_l(\cos \theta) N_r^{mp}(\theta) \sin \theta d\theta = (1/2\pi) \langle P_l \rangle, \quad (2)$$

$(l = 0, 2, \dots, r).$

Допустим, моменты $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$ заданы. Тогда из формулы (2) с использованием выражения (1) условия для нахождения α_0 , α_2 и α_4 имеют вид

$$\int_0^\pi N_4^{mp}(\theta) \sin \theta d\theta = 1/2\pi, \quad (3a)$$

$$\int_0^\pi P_2(\cos \theta) N_4^{mp}(\theta) \sin \theta d\theta = (1/2\pi) \langle P_2 \rangle, \quad (3b)$$

$$\int_0^\pi P_4(\cos \theta) N_4^{mp}(\theta) \sin \theta d\theta = (1/2\pi) \langle P_4 \rangle, \quad (3b)$$

где

$$\begin{aligned} N_4^{mp}(\theta) &= \\ &= \exp [\alpha_0 + \alpha_2 P_2(\cos \theta) + \alpha_4 P_4(\cos \theta)], \\ P_2(\cos \theta) &= (1/2)(3\cos^2 \theta - 1), \\ P_4(\cos \theta) &= (1/8)(35\cos^4 \theta - 30\cos^2 \theta + 3). \end{aligned} \quad (4)$$

Суммируя квадраты разностей левых и правых частей формул (3), получаем целевую функцию

$$\begin{aligned} R(\alpha_0, \alpha_2, \alpha_4) &= \left[\int_0^\pi N_4^{mp}(\theta) \sin \theta d\theta - 1/2\pi \right]^2 + \\ &+ \left[\int_0^\pi P_2(\cos \theta) N_4^{mp}(\theta) \sin \theta d\theta - (1/2\pi) \langle P_2 \rangle \right]^2 + \\ &+ \left[\int_0^\pi P_4(\cos \theta) N_4^{mp}(\theta) \sin \theta d\theta - (1/2\pi) \langle P_4 \rangle \right]^2. \end{aligned} \quad (5)$$

Ее минимизация позволяет найти тройку коэффициентов α , однозначно [2] определяющую наиболее вероятное распределение четвертого порядка (4).

Здесь следует заметить, что условие нормировки (3а) позволяет выразить коэффициент α_0 через два других

Таблица 1. Коэффициенты α_i для расчета в зависимости от $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$

$\langle P_2 \rangle$	$\langle P_4 \rangle$	α_0	α_2	α_4
-0.4	0.20	-5.963	-11.677	-3.535
-0.4	0.40	-5.870	-3.841	9.237
-0.2	-0.20	-8.195	-16.804	-18.420
-0.2	0.00	-2.704	-1.476	-0.520
-0.2	0.20	-2.856	-1.014	2.056
-0.2	0.40	-5.914	-3.200	9.836
0	-0.20	-2.813	-0.466	-2.486
0	0.00	-2.531	0.000	0.000
0	0.20	-2.706	-0.190	1.738
0	0.40	-3.699	-1.039	4.830
0.2	-0.40	-5.836	3.510	-9.627
0.2	-0.20	-2.941	1.424	-2.234
0.2	0.00	-2.628	0.965	-0.209
0.2	0.20	-2.696	0.543	1.321
0.2	0.40	-3.210	-0.107	3.390
0.2	0.60	-8.033	-3.798	14.628
0.4	-0.20	-11.347	16.540	-15.261
0.4	0.00	-3.055	2.335	-0.930
0.4	0.20	-2.856	1.436	0.752
0.4	0.40	-3.097	0.709	2.492
0.4	0.60	-6.174	-1.920	10.156
0.6	0.00	-16.462	25.876	-17.596
0.6	0.20	-3.6602	3.459	-0.516
0.6	0.40	-3.2982	1.833	1.563
0.6	0.60	-5.7867	-0.943	8.683
0.6	0.80	-8.0494	-2.635	13.859
0.8	0.60	-9.981	12.516	-2.188
0.8	0.80	-7.993	-1.382	12.439
0.9	0.80	-9.037	-0.178	12.436

$$\alpha_0 = -\ln \left\{ 2\pi \int_0^{\pi} \exp [\alpha_2 P_2(\cos \theta) + \alpha_4 P_4(\cos \theta)] \sin \theta d\theta \right\} \quad (6)$$

Подстановка выражения (6) в соотношения (3б) и (3в) позволяет снизить размерность задачи на единицу, однако она практически бесполезна, так как приводит к весьма громоздкой системе из двух уравнений с двумя неизвестными. Такой путь конструктивен только при отыскании пары коэффициентов α_0 и α_2 для расчета $N_2^{mp}(\theta)$, как это было сделано в работе [1].

Минимизацию функции (5) проводили методом скорейшего градиентного спуска [3]. Так как эффективность этой процедуры существенно зависит от выбора начальных значений аргументов, окрестность минимума предварительно отыскивали методом прямого перебора [4].

Таблица 2. Результаты анализа относительных ошибок данных табл. 1 и интерполяции

Погрешность	α_0	α_2	α_4
Максимальные относительные ошибки данных табл. 1	0.0079	0.0284	0.0071
Максимальная относительная погрешность линейной интерполяции по $\langle P_2 \rangle$	0.0176	0.0681	0.0170
Максимальная относительная погрешность линейной интерполяции по $\langle P_4 \rangle$	0.5950	0.7748	3.0586

Полученные результаты по нахождению коэффициентов α_0 , α_2 и α_4 в зависимости от значений $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$ представлены в табл. 1. Обращает на себя внимание резкое различие числа строк (значений $\langle P_4 \rangle$), приходящихся на разные значения $\langle P_2 \rangle$. Это связано с тем, что хотя отдельно взятые $P_2(\cos \theta)$ и $P_4(\cos \theta)$ изменяются в интервале от -0.5 до 1, условия положительности и нормировки на единицу ориентационного распределения всегда налагают ограничения на область совместно допустимых значений $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$ [5, 6]

$$(1/18)(35\langle P_2 \rangle^2 - 10\langle P_2 \rangle - 7) \leq \langle P_4 \rangle \leq (5\langle P_2 \rangle + 7)/12 \quad (7)$$

Практическая ценность данных табл. 1 определяется их точностью и возможностью получения промежуточных значений путем интерполяции по $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$.

Для данных табл. 1 величина целевой функции (5) не превосходила 10^{-4} , а компоненты ее градиента — 10^{-6} , т. е. они отличаются от своих истинных значений в минимуме, равных нулю. Это в свою очередь определяет погрешности искомых коэффициентов.

Так как эти погрешности являются результатом сложного совместного воздействия всех этапов вычисления минимума (5) на ЭВМ, для анализа точности полученных результатов использовали метод обратного анализа ошибок [7]. Наибольшие из найденных погрешностей (для $\langle P_2 \rangle = 0.2$ и $\langle P_4 \rangle = 0.6$) представлены в табл. 2. Как видно, высокая точность расчета α_0 , α_2 и α_4 (погрешность в пределах 1%) позволяет пользоваться табл. 1 для практических целей.

Погрешность интерполяции находили непосредственно вычисляя коэффициенты α_i в промежуточных по отношению к приведенным в табл. 1 точках. Наибольшие из них представлены в табл. 2. Видно, что линейная интерполяция по $\langle P_2 \rangle$ возможна, а при интерполяции по $\langle P_4 \rangle$ погрешность может реально достигать десятков процентов. Мало помогает здесь и квадратичная интерполяция. Требуется таблица с большим числом значений $\langle P_4 \rangle$ для таких резких изменений коэффициентов α_i в зависимости от $\langle P_4 \rangle$. Лучше, однако, использовать разработанную программу для ЭВМ (программа Order-4 из пакета FDT-Fiber's Data Treatment). Это позволяет прово-

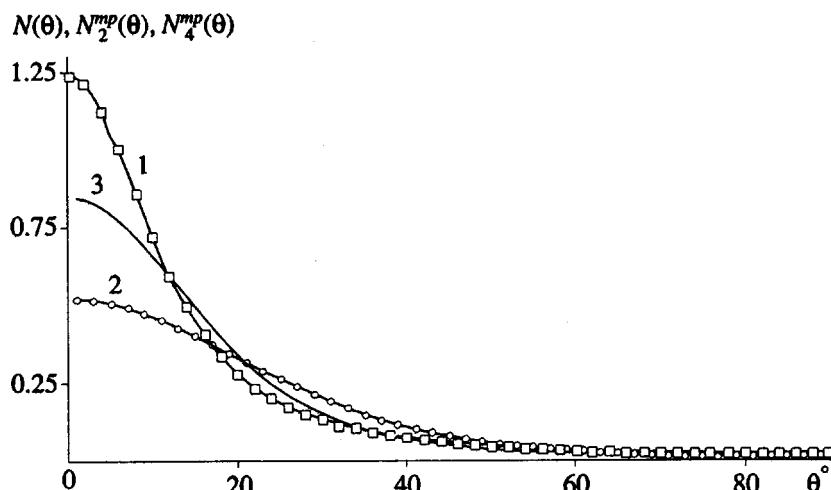


Рис. 1. Ориентационное распределение субцепей сетки (1) вместе с наиболее вероятными распределениями второго (2) и четвертого (3) порядков. Кратность аффинной деформации $\lambda = 2.5$ [8].

дить вычисления для любых пар $\langle P_2 \rangle$ и $\langle P_4 \rangle$, лишь бы они удовлетворяли условиям (7).

Если использовать предварительно найденные методом прямого перебора значения α_0 , α_2 , α_4 в качестве начальных, время расчета одной точки табл. 1 на ПЭВМ типа IBM PC-AT с тактовой частотой 16 МГц не превосходит 1 мин. Заметим, что данные табл. 1 теперь, естественно, могут сами служить для выбора начальных значений коэффициентов α_l при расчетах по программе Order-4, так что в вычислениях методом прямого перебора более нет необходимости.

Расчеты наиболее вероятных распределений четвертого порядка проиллюстрируем двумя примерами. В первом (рис. 1) ориентационное распределение субцепей одноосно аффинно деформированной до кратности $\lambda = 2.5$ сетки [8] представлено вместе с наиболее вероятными распределениями второго и четвертого порядков.

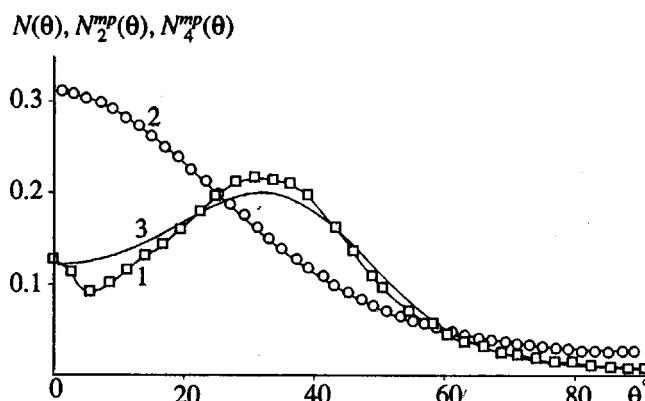


Рис. 2. Ориентационное распределение кристаллитов в пленке ПЭ (1), вытянутой в холодных условиях до кратности $\lambda = 1.4$ [6, 9] вместе с наиболее вероятными распределениями второго (2) и четвертого (3) порядков.

Значения моментов составили $\langle P_2 \rangle = 0.551$ и $\langle P_4 \rangle = 0.321$, что при расчете по программе Order-4 определило коэффициенты $\alpha_0 = -2.835$ и $\alpha_2 = 1.664$ для $N_2^{mp}(\theta)$; $\alpha_0 = -3.158$, $\alpha_2 = 1.869$ и $\alpha_4 = 1.119$ для $N_4^{mp}(\theta)$.

Во втором примере ориентационное распределение кристаллитов в вытянутой до кратности $\lambda = 1.4$ пленке ПЭ низкого давления, полученное методом рентгеновского рассеяния [6, 9], является немонотонной функцией угла ориентации θ . В этом случае значения моментов $\langle P_2 \rangle = 0.370$ и $\langle P_4 \rangle = 0.089$ определили коэффициенты $\alpha_0 = -2.835$ и $\alpha_2 = 1.664$ для $N_2^{mp}(\theta)$; $\alpha_0 = -3.115$, $\alpha_2 = 2.445$ и $\alpha_4 = -1.447$ для $N_4^{mp}(\theta)$.

Эти данные с очевидностью демонстрируют преимущества использования старших моментов как в "количественном" (рис. 1), так и в "качественном" (рис. 2) отношении.

Еще более детального воспроизведения экспериментальных распределений можно достичь, используя значения следующего ориентационного момента $\langle P_6 \rangle$. Алгоритм получения соответствующих коэффициентов α_l ($l = 0, 2, 4, 6$) полностью сохраняется, для их расчета используется аналогичная программа.

Все вычислительные компоненты настоящей работы были выполнены в оболочке TFP для программирования на Фортране, разработанной и любезно переданной автору П.Г. Халатуром.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клюшник Б.Н., Факторович И.Ю., Баранова С.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 31. № 9. С. 667.

2. Каган А.М., Линник Ю.В., Рао С.Р. Характеризационные задачи математической статистики. М., 1972. С. 562.
3. Подпрограмма FMFP. Scientific Subroutine Package-SSP, Programmer's Manual. IBM. 1968.
4. Боглаев Ю.П. Вычислительная математика и программирование. М., 1990. С. 365.
5. Nomura S., Nakamura N., Kawai H. // J. Polym. Sci., A-2. 1971. V. 9. N. 3. P. 407.
6. Bower D.I. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. N. 1. P. 93.
7. Воеводин В.В. Вычислительные основы линейной алгебры. М., 1977. С. 43.
8. Клюшник Б.Н., Факторович И.Ю. // Высокомолек. соед. 1984. Т. 26. № 3. С. 490.
9. Gupta V.B., Ward I.M. // J. Mater. Sci. B. 1970. V. 4. N. 2. P. 453.

Calculation of the Most Probable Orientational Distributions for Polymer Chains in Terms of High Orientational Moments

B. N. Klyushnik

Research Institute for Synthetic Fibers, Tver'-32, 170032 Russia

Abstract – Orientational distributions for polymer chains, which are obtained by maximization of orientational entropy, are good approximations of real distributions. Using experimental values for the second and fourth moments one can reproduce the shape and half-width of the distribution and approach the value at the maximum for uniaxial orientational distributions. The details of the calculation scheme and a comparison between the most probable and real distributions are presented.