

УДК 541.64:539.199

СОЛИТОНЫ КРУЧЕНИЯ В ЛИНЕЙНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛАХ¹

© 1999 г. А. В. Савин*, О. В. Гендельман**

*Государственный институт физико-технических проблем
119034 Москва, ул. Пречистенка, 13/7

**Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 23.06.98 г.
Принята в печать 24.08.98 г.

Рассмотрена феноменологическая модель динамики уединенных (солитоноподобных) торсионных волн в линейных макромолекулах. Ангармонизм торсионного потенциала, характеризующего тормажение звеньев цепи при вращении вокруг валентной связи, может приводить к существованию солитонов кручения, которые имеют только конечный сверхзвуковой интервал скоростей. Солитоны динамически устойчивы, их движение не сопровождается изменением формы и излучением фононов. Взаимодействие солитонов не является упругим. Столкновение всегда приводит к излучению фононов, которое становится особенно заметным вблизи максимального значения скорости. Существования солитонов кручения следует ожидать в линейных макромолекулах, имеющих в основном состояния форму трехмерной спирали. В макромолекулах, имеющих форму плоского зигзага, необходимые условия существования солитонов оказываются значительно более жесткими.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной нелинейной физики привело к открытию новых элементарных механизмов, определяющих на молекулярном уровне протекание многих физических процессов в кристаллах и других упорядоченных молекулярных системах. Сегодня вполне ясна роль акустических солитонов, обеспечивающих наиболее эффективный механизм переноса энергии в молекулярных системах с выраженной квазиодномерной структурой [1–4]. Под акустическим солитоном в таких системах обычно подразумевают перемещающуюся вдоль молекулярной цепи локальную область продольных сжатий межмолекулярных связей, например, область сжатий водородных связей в альфа-спиральной молекуле белка [5–7]. Такие акустические солитоны имеют бесконечный сверхзвуковой спектр скоростей. Их существование связано с ангармонизмом междуузельного взаимодействия. Потенциал взаимодействия является функцией, единственный минимум которой соответствует равновесному расстоянию

между частицами в цепи. Существование акустических солитонов также может быть обусловлено геометрическим ангармонизмом. Так, зигзагообразность макромолекулы ПЭ приводит к существованию акустических солитонов растяжения транс-зигзага [8, 9].

Кроме продольных деформаций, в линейных макромолекулах возможны крутильные деформации (внутренние вращения цепи вокруг жестких валентных связей). Здесь потенциал междуузельного взаимодействия оказывается периодической функцией (поворот одного звена на 360° переводит его в исходное состояние). До сих пор многоямыне периодические функции использовались только в качестве потенциалов подложки цепи [3, 10–12]. Ангармонизм периодического потенциала междуузельного взаимодействия может приводить к существованию в цепи солитонов кручения – динамически устойчивых локальных областей деформаций торсионных углов макромолекулы. Цель настоящей работы – изучение акустических солитонов данного типа. Будут получены необходимые условия их существования. Периодичность потенциала взаимодействия приводит к появлению нового свойства – ограниченности сверху спектра скоростей солитона.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 97-02-17825, 98-03-333-66а).

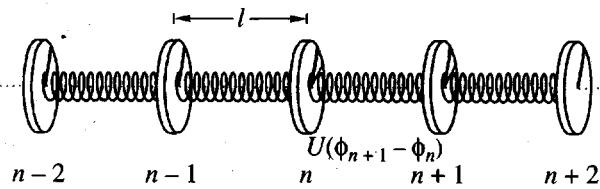


Рис. 1. Схематическое представление молекулярной системы с крутильными степенями свободы: ϕ_n – угол поворота, задающий ориентацию n -й молекулы, l – шаг цепи, $U(\phi_{n+1} - \phi_n)$ – потенциал междуузельного взаимодействия.

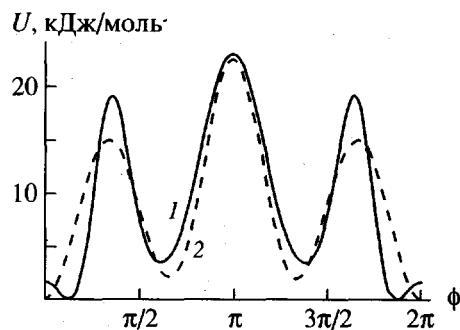


Рис. 2. Вид потенциала вращения $U(\phi)$ вокруг валентной связи С–С для макромолекулы ПТФЭ (1) и ПЭ (2).

МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ

В качестве модели рассмотрим цепь молекул, расположенных друг от друга на фиксированном расстоянии l . Предположим, что молекулы могут только совершать повороты вокруг оси цепи (рис. 1). Пусть переменная $\phi_n(t)$ задает поворот n -го мономера цепи в неподвижной системе координат. Тогда гамильтониан системы можно представить в виде

$$H = \sum_n \left\{ \frac{1}{2} I \dot{\phi}_n^2 + U(\phi_{n+1} - \phi_n) \right\}, \quad (1)$$

где точка обозначает дифференцирование по времени t ; I – момент инерции мономера цепи; потенциал вращения $U(\phi)$ – неотрицательная периодическая функция с периодом 2π , имеющая равные нулю минимумы в точках $\phi_0 + 2\pi k$, $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ($0 \leq \phi_0 \leq 2\pi$).

В основном состоянии цепи все углы $\phi_n = \phi_0^0$, где $\phi_0^0 = n\phi_0$. Для плоских макромолекул (*транс*-зигзаг ПЭ, синдиотактический ПП) угол относительного поворота звеньев $\phi_0 = 0$, для спиральных (изотактический ПП, ПТФЭ) угол $\phi_0 > 0$.

Сделаем замену переменных $\phi_n = \phi_n^0 + \psi_n$ и определим безразмерный потенциал

$$V(\phi) = \frac{1}{\kappa} U(\phi_0 + \phi),$$

где крутильная жесткость

$$\kappa = \left. \frac{d^2 U}{d\phi^2} \right|_{\phi = \phi_0}$$

Введем также безразмерную энергию $\mathcal{H} = H/\kappa$ и безразмерное время $\tau = t/t_0$, где $t_0 = l/v_0 = \sqrt{I/\kappa}$ – время прохода звуком одного звена цепи (l – шаг цепи, $v_0 = l\sqrt{\kappa/I}$ – скорость крутильного звука). Тогда гамильтониан цепи (1) будет иметь вид

$$\mathcal{H} = \sum_n \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{d}{d\tau} \psi_n \right)^2 + V(\phi_n) \right\} \quad (2)$$

здесь относительный поворот n -го мономера $\phi_n = \psi_{n+1} - \psi_n$. Безразмерный потенциал $V(\phi)$ будет уже неотрицательной периодической функцией с периодом 2π , имеющей равные нулю минимумы в точках $2\pi k$, $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ Вторая производная потенциала в точке минимума $V'(0) = 1$.

Безразмерному гамильтониану (2) соответствует система уравнений движения

$$\frac{d^2}{d\tau^2} \psi_n = F(\phi_n) - F(\phi_{n-1}) \quad (3)$$

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

($F(\phi) = dU(\phi)/d\phi$). Безразмерная скорость звука $s_0 = 1$.

ПОТЕНЦИАЛ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

Потенциал $U(\phi)$ характеризует торможение звена цепи, возникающее вследствие перекрывания орбиталей при вращении вокруг валентной связи, поэтому его форма одинакова для многих молекул. Рассмотрим два наиболее характерных примера: потенциал вращения вокруг валентной связи С–С макромолекулы ПЭ (рис. 2, кривая 2) и потенциал вращения вокруг этой связи макромолекулы ПТФЭ (рис. 2, кривая 1).

Для макромолекулы ПЭ $(\text{CH}_2)_x$ абсолютный минимум потенциала вращения $\phi_0 = 0$ соответствует *транс*-конформации, а два других минимума $\phi_1 \approx 2\pi/3$, $\phi_2 \approx 4\pi/3$ – *гот*-конформациям. Вид потенциала вращения (рис. 2) характеризуется тремя значениями: высотой потенциального барьера между

транс- и *гош*-конформациями $\epsilon_1 = U(\pi/3)$; вторым минимальным значением потенциала $\epsilon_2 = U(2\pi/3)$, соответствующим уровню энергии *гош*-конформации; максимальным значением $\epsilon_3 = U(\pi)$, отвечающим уровню энергии заслоненной конформации. Согласно работе [13] $\epsilon_1 = 14.94$ кДж/моль, $\epsilon_2 = 2.08$ кДж/моль, $\epsilon_3 = 22.6$ кДж/моль.

Аналитически потенциал вращения удобно задать формулой

$$U_1(\phi) = c_1 \sin^2(\phi/2) + c_2 W_\beta(\phi), \quad (4)$$

где однопараметрический потенциал

$$W_\beta(\phi) = \left\{ \frac{(1+\beta)\cos[3(\phi-\pi/3)/2]}{1-\beta\cos[3(\phi-\pi/3)/2]} \right\}^2 \quad (5)$$

описывает неотрицательную функцию периода $4\pi/3$, имеющую минимумы в точках $\phi = 0, 2\pi/3$ ($W_\beta(0) = W_\beta(2\pi/3) = 0$) и максимумы в точках $\phi = \pi/3, \pi$ ($W_\beta(\pi/3) = [(1+\beta)/(1-\beta)]^2, W_\beta(\pi) = 1$). Параметр $|\beta| < 1$ определяет соотношение высот барьеров между минимумами потенциала (5).

Значения параметров c_1, c_2, β потенциала вращения (4) однозначно определяются из системы уравнений

$$U_1(\pi/3) = c_1/4 + c_2[(1+\beta)/(1-\beta)]^2 = \epsilon_1$$

$$U_1(2\pi/3) = 3(c_1/4) = \epsilon_2$$

$$U_1(\pi) = c_1 + c_2 = \epsilon_3,$$

из которой имеем $c_1 = 4\epsilon_2/3 = 2.7679$ кДж/моль, $c_2 = \epsilon_3 - c_1 = 19.8338$ кДж/моль, $\beta = (\sqrt{d}-1)/(\sqrt{d}+1) = -0.0825$, где $d = (\epsilon_1 - c_1/4)/c_2$.

Вид потенциала (4) при указанных значениях параметров приведен на рис. 2. Жесткость потенциала $\kappa_1 = U_1^{(2)}(0) = 79.5$ кДж/моль, кубический ангармонизм $\gamma_1 = U_1^{(3)}(0)/2 = 0$, квартетный ангармонизм $\delta_1 = U_1^{(4)}(0)/6 = -104.6$ кДж/моль < 0 .

Отличие ПТФЭ (CF_2)_x от ПЭ связано с полярностью связи C–F, которая дает дополнительный вклад в общую потенциальную энергию вращения от диполь–дипольного взаимодействия. Вид потенциала вращения приведен на рис. 2. В отличие от ПЭ, имеющего три поворотных изомера на каждую связь C–C (один с минимальной энергией (*транс*) и два с более высокой энергией [*гош*]), у ПТФЭ четыре изомера. Два из них (*транс* (+) и *транс*(–)) обладают одинаковой минимальной энергией ($\phi_1 = \phi_0, \phi_2 = 2\pi - \phi_0, U(\phi_1) = U(\phi_2) = 0$), два других (*гош* (+) и *гош*(–)) обладают более высокой энергией ($\phi_3 \approx 2\pi/3, \phi_4 \approx 4\pi/3, U(\phi_3) = U(\phi_4) > 0$).

Вид потенциала вращения характеризуется четыремя значениями: высотой потенциальных барьеров между *транс*-конформациями $\epsilon_0 = U(0)$, между *транс*- и *гош*-конформациями $\epsilon_1 = U(\pi/3)$, уровнем энергии *гош*-конформации $\epsilon_2 = U(2\pi/3)$ и высотой барьера между *гош*-конформациями $\epsilon_3 = U(\pi)$. Согласно работе [13] $\epsilon_0 = 1.7$ кДж/моль, $\epsilon_1 = 18.4$ кДж/моль, $\epsilon_2 = 4.2$ кДж/моль, $\epsilon_3 = 23$ кДж/моль.

Для численного моделирования динамики потенциал вращения удобно задать формулой

$$U_2(\phi) = (c_1 \sin^2(\phi/2) + c_2 W_\beta(\phi) + c_3)^2, \quad (6)$$

где однопараметрический потенциал $W_\beta(\phi)$ задается формулой (5). Значения параметров c_1, c_2, c_3, β однозначно определяются из системы уравнений

$$U_2(0) = c_3^2 = \epsilon_0$$

$$U_2(\pi/3) = \{c_1/4 + c_2[(1+\beta)/(1-\beta)]^2 - c_3\}^2 = \epsilon_1$$

$$U_2(2\pi/3) = (3c_1/4 - c_3)^2 = \epsilon_2$$

$$U_2(\pi) = (c_2 - c_3)^2 = \epsilon_3,$$

из которой имеем $c_3 = \sqrt{\epsilon_0} = 1.294$ (кДж/моль) $^{1/2}$, $c_1 = 4(\sqrt{\epsilon_2} + c_3)/3 = 4.453$ (кДж/моль) $^{1/2}$, $c_2 = \sqrt{\epsilon_3} + c_3 = 1.639$ (кДж/моль) $^{1/2}$, $\beta = (\sqrt{d}-1)/(\sqrt{d}+1) = 0.2406$, где $d = (\sqrt{\epsilon_3} + c_3 - c_1/4)/c_2$.

Вид потенциала (6) при данных значениях параметров дан на рис. 2. Потенциал имеет абсолютный минимум при $\phi = \phi_0, 2\pi - \phi_0, \phi_0 = 23.1^\circ$. Жесткость торсионного взаимодействия $\kappa_2 = U_2''(0) = 84.23$ кДж/моль, кубический ангармонизм $\gamma_2 = U_2'''(0)/2 = 278.64$ кДж/моль.

Потенциал вращения (4) симметричен относительно абсолютного минимума $\phi_0 = 0$. Поэтому кубический ангармонизм в этой точке равен нулю. Такой вид потенциала характерен для линейных макромолекул, имеющих в основном состояния вид плоского зигзага. Абсолютный минимум

потенциала (6) $0 < \phi_0 \leq \pi$ в общем случае не является точкой симметрии. Кубический ангармонизм в этой точке отличен от нуля. Такой вид потенциала характерен для линейных макромолекул, имеющих в основном состоянии форму трехмерной спирали.

КОНТИНУАЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Предположим, что солитонное возбуждение охватывает некоторую, достаточно большую по сравнению с шагом цепи область. Воспользуемся континуальным приближением $\psi_n(\tau) = \psi(x, \tau)|_{x=n}$. Тогда система дискретных уравнений движения (3) сводится к одному уравнению в частных производных

$$\Psi_{\tau\tau} = \Psi_{xx} \frac{d^2 V}{d\Psi^2} (\Psi_x) + \frac{1}{12} \Psi_{xxxx}, \quad (7)$$

где индекс τ обозначает дифференцирование по безразмерному времени, а x – дифференцирование по континуальной продольной переменной.

Для нахождения солитонного решения перейдем к волновой переменной: $\psi(x, \tau) = \psi(\xi)$, $\xi = x - st$, где s – скорость движения волны. После перехода к волновой переменной ξ уравнение (7) принимает вид

$$\left[\frac{d^2 V}{d\Psi^2} (\Psi_\xi) - s^2 \right] \Psi_{\xi\xi} + \frac{1}{12} \Psi_{\xi\xi\xi\xi} = 0 \quad (8)$$

(индекс ξ обозначает дифференцирование по волновой переменной).

После интегрирования уравнения (8) получим соотношение

$$\frac{dV}{d\Psi} (\Psi_\xi) - s^2 \Psi_\xi + \frac{1}{12} \Psi_{\xi\xi\xi} = C_1 \quad (9)$$

Здесь C_1 – постоянная интегрирования. Умножим соотношение (9) на Ψ_ξ и еще раз проинтегрируем. Тогда уравнение (9) примет вид

$$V(\Psi_\xi) - \frac{1}{2} s^2 \Psi_\xi^2 + \frac{1}{24} \Psi_{\xi\xi}^2 = C_1 \Psi_\xi + C_2 \quad (10)$$

Из асимптотики солитонного решения $\Psi_\xi, \Psi_{\xi\xi} \rightarrow 0$, $\xi \rightarrow \infty$ легко получить значения постоянных интегрирования: $C_1 = C_2 = 0$.

Уравнение (10) представляет собой закон сохранения энергии нелинейного осциллятора

$$\frac{1}{2} \Phi_\xi^2 + Q(\Phi) = 0,$$

с эффективной потенциальной энергией

$$Q(\Phi) = 12V(\Phi) - 6s^2 \Phi^2, \quad (11)$$

где относительная деформация $\Phi = \Psi_\xi$.

Очевидно, что для существования солитонного решения уравнения (11) необходимы и достаточны два условия – отрицательность потенциала $Q(\Phi)$ в окрестности точки $\Phi = 0$ и существование у него другого нуля: $Q(\Phi_0) = 0$, $\Phi_0 \neq 0$. При выполнении этих условий солитонное решение $\Phi(\xi)$ можно найти в виде квадратуры

$$\int_{\Phi_0}^{\Phi(\xi)} \frac{du}{\sqrt{-2Q(u)}} = \pm \xi$$

Первое условие эквивалентно неравенству $s > 1$ (для малых деформаций $V(\Phi) \approx \Phi^2/2$). Второе условие для ограниченного потенциала $V(\Phi)$ накладывает ограничение сверху на допустимые значения скорости движения.

Это условие заведомо выполняется в некотором диапазоне скоростей при $V^{(3)}(0) \neq 0$. Поэтому в цепи с безразмерным асимметрическим потенциалом

$$V_2(\Phi) = U_2(\Phi_0 + \Phi)/\kappa_2, \quad \kappa_2 = U_2''(\Phi_0),$$

всегда существуют акустические солитоны с конечным сверхзвуковым интервалом скоростей $1 < s < s_m$.

Для безразмерного симметрического потенциала

$$V_1(\Phi) = U_1(\Phi_0 + \Phi)/\kappa_1, \quad \kappa_1 = U_1''(\Phi_0),$$

второе условие не выполняется, что является следствием отрицательности квартетного ангармонизма δ_1 . Поэтому в цепи с потенциалом вращения (4) акустические солитоны не существуют.

Сформулированные выше условия существования солитоноподобных решений позволяют заключить, что, если потенциал взаимодействия возрастает с увеличением угла поворота не быстрее квадратичной функции, то спектр скоростей солитонов будет ограничен сверху. Такое условие всегда выполняется для ограниченных потенци-

лов. Поэтому в системах с периодическим потенциалом междуузельного взаимодействия акустические солитоны могут обладать только ограниченным спектром скоростей.

ЧИСЛЕННЫЙ МЕТОД НАХОЖДЕНИЯ ФОРМЫ СОЛИТОНА В ДИСКРЕТНОЙ ЦЕПИ

Континуальное приближение можно использовать только для значений скорости, близких к единице, когда солитон имеет достаточно большой размер. С ростом скорости ширина солитона быстро уменьшается, что делает необходимым учет дискретности цепи.

Находить с высокой точностью уединенные волны в дискретной цепи позволяет псевдоспектральный метод Эйлбека–Флеша [14, 15].

Пусть относительное смещение n -го звена цепи $\Phi_n(\tau) = \psi_{n+1}(\tau) - \psi_n(\tau) = \phi(n - s\tau)$. Тогда из системы уравнений движения (3) следует система дискретных уравнений

$$s^2 \frac{d^2 \Phi}{dn^2} = F(\phi(n+1)) - 2F(\phi(n)) + F(\phi(n-1)) \quad (12)$$

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Основной идеей метода является аппроксимация точного солитонного решения $\phi(x)$ конечным рядом Фурье на интервале $-L/2 \leq x \leq L/2$

$$\phi(x) \approx \Phi(x) = \sum_{k=0}^K a_k u_k(x), \quad (13)$$

где $u_k(x) = \cos(2\pi kx/L)$, $k = 0, 1, 2, \dots, K$. Подстановка выражения (13) в систему (12) приводит к континуальному уравнению

$$\mathcal{F}(x) = s^2 \sum_{k=0}^K a_k (2\pi k/L)^2 u_k(x) + G(x+1) - 2G(x) + G(x-1) = 0, \quad (14)$$

где

$$G(x) = F\left(\sum_{k=0}^K a_k u_k(x)\right)$$

Коэффициенты Фурье $\{a_k\}_{k=0}^K$ можно найти численно, как корни системы K нелинейных уравнений

$$\begin{aligned} \Phi(L/2) &= \sum_{k=0}^K a_k u_k(L/2) = 0 \\ \mathcal{F}(x_i) &= 0 \\ i &= 0, 1, \dots, K-1, \end{aligned} \quad (15)$$

где $x_i = iL/(2K)$, а функция $\mathcal{F}(x)$ задается выражением (14).

Данный метод позволяет дать однозначный ответ о существовании солитона при каждом значении скорости s . Отсутствие у системы (15) решения солитонной формы означает невозможность движения солитона при данном значении s . При численном решении системы (15) достаточно взять $K = 100$, а $L = 10D$, где диаметр солитонного решения

$$D = 2 \left[\int_0^{L/2} x^2 \Phi(x) dx / \int_0^{L/2} \Phi(x) dx \right]^{1/2}$$

Значение $A = \Phi(0)$ задает амплитуду солитона (максимальный относительный поворот звена цепи в области локализации солитона). Энергия солитона

$$E = \sum_{n=-N_L}^{N_L} \frac{1}{2} v_n^2 + V(\Phi(n))$$

Здесь N_L – целая часть числа $L/2$, а скорости

$$v_{-N_L-1} = 0, \quad v_{n+1} = v_n + s \sum_{k=0}^K (2\pi k a_k / L) \times \sin(2\pi k n / L) \quad n = -N_L, -N_L+1, \dots, N_L$$

АКУСТИЧЕСКИЕ СОЛИТОНЫ В ЦЕПИ С АСИММЕТРИЧЕСКИМ ПЕРИОДИЧЕСКИМ ПОТЕНЦИАЛОМ МЕЖДУУЗЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Рассмотрим динамику акустических солитонов в цепи с безразмерным асимметрическим потенциалом междуузельного взаимодействия $V_2(\phi)$. Численное решение задачи (15) показало, что в данном случае солитоны имеют спектр скоростей $1 < s \leq 1.2120$.

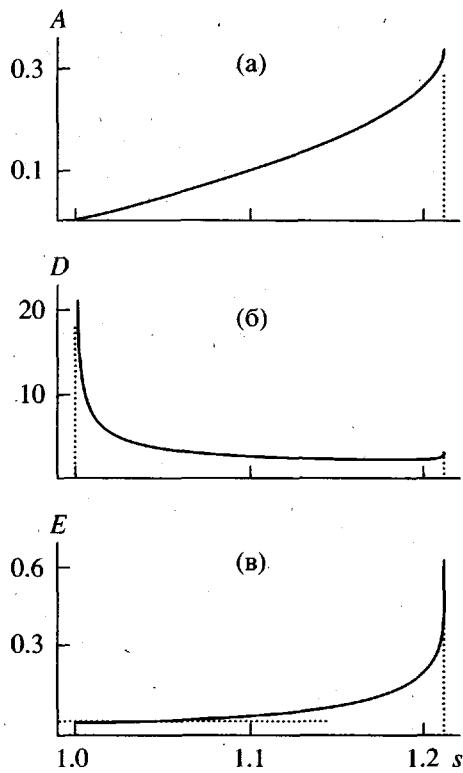


Рис. 3. Зависимости амплитуды A (а), диаметра D (б), энергии E (в) от скорости солитона s в цепи с безразмерным потенциалом взаимодействия V_2 .

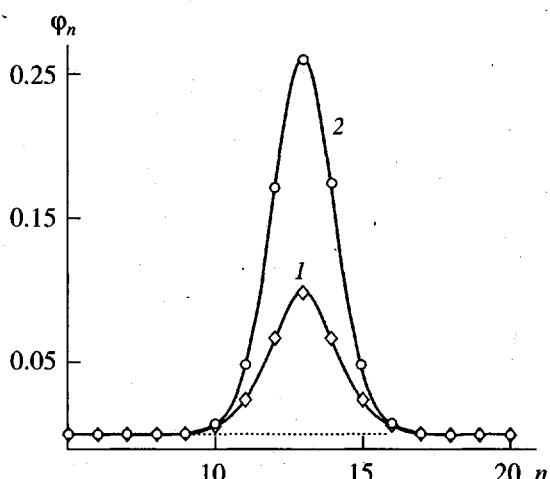


Рис. 4. Профиль солитона в цепи с безразмерным потенциалом V_2 при скорости $s = 1.1$ (1) и 1.2 (2). Сплошные кривые дают полученные псевдоспектральным методом профили солитонов $\Phi(x)$. Точки дают форму солитона $\Phi_n(\tau)$ в момент времени $\tau = 1000$. Для удобства форма солитона сдвинута влево на 1100 и 1200 звеньев для $s = 1.1$ и 1.2 соответственно.

Зависимости амплитуды солитона A , диаметра D и энергии E от скорости s приведены на рис. 3. Амплитуда и энергия солитона монотонно растут с повышением скорости, и достигают своих максимальных значений на верхней границе интервала скоростей. Диаметр солитона монотонно убывает, и при $s = 1.023$ становится меньше 5, что не позволяет использовать континуальное приближение выше этой скорости. Тем не менее при использовании континуального приближения получается достаточно точная оценка максимальной скорости $s_m = 1.21204$.

Проведем численное моделирование динамики солитона. Для этого перейдем от абсолютных поворотов Ψ_n к относительным $\Phi_n = \Psi_{n+1} - \Psi_n$. Тогда динамика цепи с фиксированными концами будет задаваться системой уравнений движения

$$\frac{d^2}{d\tau^2} \Phi_n = F(\Phi_{n+1}) - 2F(\Phi_n) + F(\Phi_{n-1}) \quad (16)$$

$$n = 2, 3, \dots, N-1,$$

где N – число молекул в цепи.

Проверим вначале точность использованного численного метода нахождения солитонного решения. Для этого численно проинтегрируем систему уравнений (16) с начальным условием, соответствующим солитону с центром на узле n_0 :

$$\Phi_{n_0+k}|_{\tau=0} = \Phi(k), \quad \frac{d}{d\tau}\Phi_{n_0+k}|_{\tau=0} = v_k,$$

$$-N_L \leq k \leq N_L, \quad \Phi_n|_{\tau=0} = 0, \quad \frac{d}{d\tau}\Phi_n|_{\tau=0} = 0,$$

$$1 \leq n \leq n_0 - N_L, \quad n_0 + N_L \leq n \leq N$$

Возьмем $N = 1300$, $n_0 = 13$. Численно проинтегрируем систему уравнений движения (16) стандартным методом Рунге–Кутта четвертого порядка точности с постоянным шагом интегрирования $\Delta\tau = 0.01$. Результат представлен на рис. 4. За время $\tau = 1000$ солитон при $s = 1.1$ прошел ровно 1100, а при $s = 1.2$ – 1200 звеньев цепи с сохранением своей формы, что свидетельствует о его динамической устойчивости.

Рассмотрим теперь столкновение солитонов, двигающихся навстречу друг к другу с одинаковой скоростью s . Численное моделирование столкновения показало, что взаимодействие солитонов не является упругим. Отражение солитонов сопровождается излучением фононов, которое для большинства значений скорости пренебрежимо мало (рис. 5а). Неупругость взаимодействия становится заметной только вблизи максимального значения скорости s_m , где столкновение солитонов уже

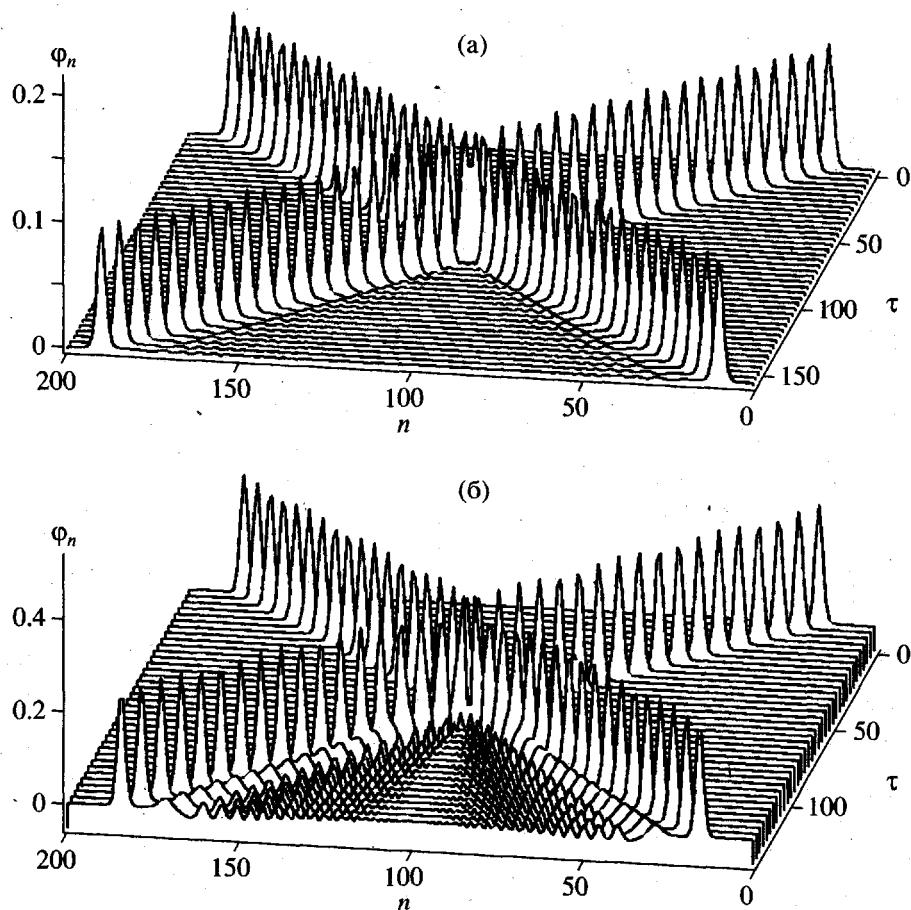


Рис. 5. Столкновение солитонов в цепи с асимметрическим безразмерным потенциалом V_2 при скорости $s = 1.1$ (а) и 1.2 (б).

сопровождается интенсивным излучением фонон (рис. 5б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена феноменологическая модель динамики уединенных торсионных волн в линейных макромолекулах. Показано, что ангармонизм торсионного потенциала, характеризующего торможение звеньев цепи при вращении вокруг валентной связи, может приводить к существованию солитонов кручения – уединенных торсионных волн. Солитоны могут иметь только конечный сверхзвуковой интервал скоростей. При всех допустимых значениях скорости солитоны динамически устойчивы, их движение не сопровождается изменением формы. Взаимодействие солитонов не является упругим, что особенно сильно проявляется вблизи максимального значения скорости.

Проведенный анализ показывает, что существования солитонов кручения следует ожидать в линейных макромолекулах, имеющих в основном состоянии форму трехмерной спирали. В макро-

молекулах, имеющих форму плоского зигзага, необходимые условия существования солитонов являются значительно более жесткими. Здесь необходимо использование более конкретных моделей, учитывающих специфику конкретной макромолекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bishop A.R., Krumhansl J.A., Trullinger S.E. // Physica D. 1980. V. 1. № 1. P. 1.
2. Collins A. // Adv. Chem. Phys. 1983. V. 53. № 1. P. 225.
3. Косевич А.М. Теория кристаллической решетки (физическая механика кристаллов). Харьков: Вища школа, 1988.
4. Давыдов А.С. Солитоны в молекулярных системах. Киев: Наукова думка, 1984.
5. Yomosa S. // Phys. Rev. A. 1985. V. 32. № 3. P. 1752.
6. Perez P., Theodorakopoulos N. // Phys. Lett. A. 1986. V. 117. № 8. P. 405.
7. Christiansen P.L., Zolotaryuk A.V., Savin A.V. // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. № 1. P. 877.

8. Маневич Л.И., Савин А.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1209.
9. Manevitch L.I., Savin A.V. // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. № 4. P. 4713.
10. Конторова Т.А., Френкель Я.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1938. Т. 8. В. 12. С. 1340.
11. Krumhansl J.A., Schrieffer J.R. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. № 9. P. 3535.
12. Peyrard M., Campbell D.K. // Physica D. 1983. V. 9. № 1. P. 33.
13. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976.
14. Eilbeck J.C., Flesh R. // Phys. Lett. A. 1990. V. 149. № 4. P. 200.
15. Duncan D.B., Eilbeck J.C., Fedderson H., Wattis J.A.D. // Physica D. 1993. V. 68. № 1. P. 1.

Torsion Solitons in Linear Macromolecules

A. V. Savin* and O. V. Gendel'man**

*State Institute of Physicotechnical Problems,
ul. Prechistenka 13/7, Moscow, 119034 Russia

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginia 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract—A phenomenological model for the dynamics of localized (soliton-like) torsion waves in linear macromolecules is considered. It is shown that the anharmonicity of the torsion potential, which characterizes deceleration of rotation of the chain units about a valence bond, can result in the appearance of torsion solitons with a finite supersonic velocity spectrum. The solitons are dynamically stable. They retain their shape in the course of motion, which is not accompanied by phonon radiation. Interaction of solitons is inelastic. Collision of solitons always gives rise to phonon radiation, which becomes especially noticeable near the upper boundary of the velocity spectrum. The existence of torsion solitons should be expected in linear macromolecules that take a three-dimensional helical conformation in the ground state. In macromolecules adopting a flat zigzag conformation, the conditions necessary for the soliton existence are considerably more severe.