

УДК 541.64:539.199

НЕЛИНЕЙНЫЕ УЕДИНЕННЫЕ ВОЛНЫ В МАКРОМОЛЕКУЛЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЕТИЛЕНА¹

© 1999 г. А. В. Савин

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

Поступила в редакцию 06.10.98 г.
Принята в печать 30.12.98 г.

Получено численное решение задачи о существовании и устойчивости динамических солитонных режимов в полимерной макромолекуле, имеющей форму трехмерной спирали. На примере макромолекулы ПТФЭ в рамках модели, учитывающей деформации торсионных и валентных углов, валентных связей, найдены два типа солитонных решений. Солитоны первого типа описывают движение уединенной волны поворотных смещений звеньев спирали. Скручивание спирали происходит вследствие сжатия двугранных (торсионных) углов. Солитоны второго типа описывают движение уединенной волны продольных смещений звеньев спирали. Продольное сжатие спирали реализуется через сжатие валентных углов и валентных связей. Солитоны имеют конечные сверхзвуковые интервалы скоростей: солитон кручения – интервал выше скорости длинноволновых фононов кручения, а солитоны сжатия – выше скорости длинноволновых продольных фононов цепи. Моделирование динамики солитонов свидетельствует об их устойчивости при всех допустимых значениях скорости. Показана упругость взаимодействия солитонов при их столкновении.

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 (нелинейной уединенной волной) в таких системах обычно подразумевают перемещающуюся вдоль молекулярной цепи локальную область продольных сжатий межмолекулярных связей, например, область сжатий водородных связей в α -спиральной молекуле белка [5–7]. Исследование нелинейной динамики макромолекулы ПЭ [8–11] показало, что зигзагообразность цепи может приводить к существованию акустических солитонов растяжения.

К настоящему времени молекула ПЭ (CH_2-)_n является наиболее изученной в классе полимерных макромолекул, повторяющееся звено которых состоит из одного атома. Основное состояние молекулы – плоская зигзагообразная конформация цепи (спираль с символом 1*2/1). Двумерность зигзага цепи приводит к существенным особенностям ее динамики, но для большинства макромолекул данного класса основным состоянием является не плоский зигзаг, а трехмерная спираль. Поэтому интересно рассмотреть нелинейную динамику макромолекулы, имеющей в основном состоянии форму трехмерной спирали.

Молекула ПТФЭ является аналогом ПЭ. В основном состоянии она имеет форму трехмерной спирали с символом 1*13/6. Цель настоящей работы – изучение динамики уединенных волн в данной изолированной макромолекуле. Будет показано, что спиральность цепи приводит к появлению нового типа акустического солитона – уединенной волны кручения макромолекулы. Таким образом, в спиральной макромолекуле могут существовать два различных типа акустических солитонов: уединенных волн продольных и крутильных деформаций спирали. Для молекулы

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

ПТФЭ будет найден спектр скоростей данных солитонов и изучены их динамические свойства.

МОДЕЛЬ

Молекула ПТФЭ в кристаллической форме имеет спиральную конформацию 1*13/6 с периодами решетки $a = b = 5.59 \text{ \AA}$, $c = 16.88 \text{ \AA}$ [12]. Воспользуемся приближением "объединенных атомов". Будем рассматривать звено цепи макромолекулы политетрафторэтилена CF_2 как единую частицу массы $M = 50 m_p$ (m_p – масса протона). Тогда в положении равновесия n -ое звено цепи будет задаваться радиус-вектором

$$\mathbf{R} = (R_0 \cos(n\Delta\phi), R_0 \sin(n\Delta\phi), n\Delta\phi), \quad (1)$$

где R_0 – радиус спирали. Угловой шаг спирали $\Delta\phi = 12\pi/13 = 166.15^\circ$, продольный шаг $\Delta z = c/13 = 1/298 \text{ \AA}$.

Радиус спирали можно определить из значения длины валентной С–С–связи $\rho_0 = 1.533 \text{ \AA}$. Действительно, из формулы спирали (1) следует, что квадрат длины валентной связи

$$\rho_0^2 = |\mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_n|^2 = 2R_0^2[1 - \cos(\Delta\phi)] + \Delta z^2,$$

откуда радиус спирали

$$R_0 = \sqrt{(\rho_0^2 - \Delta z^2)/2[1 - \cos(\Delta\phi)]} = 0.410 \text{ \AA}$$

В положении равновесия валентный угол $\angle \text{CCC}$ имеет значение

$$\theta_0 = \arccos[-(\mathbf{e}_{n-1}, \mathbf{e}_n)/\rho_0^2],$$

где вектор $\mathbf{e}_n = \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_n$ задает направление n -й валентной связи. После элементарных преобразований получим, что

$$\theta_0 = \pi - \arccos\{[4R_0^2 \sin^2(\Delta\phi/2) \cos\Delta\phi + \Delta z^2]/\rho_0^2\} = 116.30^\circ$$

Равновесное значение двугранного (торсионного) угла

$$\begin{aligned} \eta_n &= \arccos[(\mathbf{v}_{n-1}, \mathbf{v}_n)/|\mathbf{v}_{n-1}| |\mathbf{v}_n|] = \\ &= \arccos\left(\frac{h^2 \cos\Delta\phi + \sin^2\Delta\phi}{h^2 + \sin^2\Delta\phi}\right) \end{aligned}$$

Здесь $\mathbf{v}_n = [\mathbf{e}_n, \mathbf{e}_{n+1}]$ – векторное произведение векторов \mathbf{e}_n , \mathbf{e}_{n+1} , $h = \Delta z/R_0$ – безразмерный продольный шаг спирали. В дальнейшем будем использовать угол вращения вокруг n -й связи $\delta_n = \pi - \eta_n$,

где η_n – n -й двугранный угол. В равновесном положении угол вращения

$$\delta_0 = \pi - \eta_0 = 16.32^\circ$$

Пусть x_n, y_n, z_n – координаты n -го узла спирали. Перейдем от декартовой системы координат к цилиндрической

$$x_n = (R_0 + r_n) \cos(n\Delta\phi + \varphi_n)$$

$$y_n = (R_0 + r_n) \sin(n\Delta\phi + \varphi_n)$$

$$z_n = n\Delta z + h_n$$

(r_n – поперечное, φ_n – угловое, h_n – продольное смещение n -го узла цепи из своего положения равновесия). Тогда гамильтониан цепи имеет вид

$$H = \sum_n \left\{ \frac{1}{2} M [\dot{r}_n^2 + \dot{\varphi}_n^2 (R_0 + r_n)^2 + h_n^2] + V(\rho_n) + U(\theta_0) + W(\delta_n) \right\} \quad (2)$$

Здесь точка обозначает производную по времени t , ρ_n – длина n -й валентной связи, θ_n – n -й валентный угол, а δ_n – n -й угол вращения.

Потенциал валентной связи

$$V(\rho_n) = D_0 \{1 - \exp[-\alpha(\rho_n - \rho_0)]\}^2,$$

где длина n -й связи

$$\rho_n = [a_{n,1} + b_n^2]^{1/2}$$

В данной формуле

$$a_{n,1} = d_n^2 + d_{n+1}^2 - 2d_n d_{n+1} c_{n,1}$$

$$b_n = \Delta z + h_{n+1} - h_n$$

$$d_n = R_0 + r_n$$

$$c_{n,1} = \cos(\Delta\phi + \varphi_{n+1} - \varphi_n)$$

Согласно работе [13], энергия валентной связи $D_0 = 334.72 \text{ кДж/моль}$, параметр $\alpha = 1.91 \text{ \AA}$.

Энергия деформации валентного угла

$$U(\theta_0) = \frac{1}{2} K_\theta [\cos(\theta_n) - \cos(\theta_0)]^2,$$

где значение n -го валентного угла

$$\theta_n = \arccos[-(a_{n,2} + b_{n-1} b_n)/\rho_{n-1} \rho_n]$$

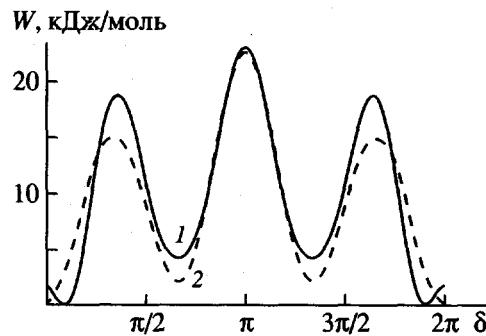


Рис. 1. Вид потенциала вращения вокруг валентной С–С–связи $W(\delta)$ для макромолекул ПТФЭ (1) и ПЭ (2).

Здесь

$$\begin{aligned} a_{n,2} &= d_{n-1}d_n c_{n-1,1} + d_nd_{n+1}c_{n,1} - d_n^2 - d_{n-1}d_{n+1}c_{n,2} \\ c_{n,2} &= \cos(2\Delta\phi + \Phi_{n+1} - \Phi_{n-1}) \end{aligned}$$

Согласно работе [14], энергия $K_\theta = 529$ кДж/моль.

Потенциал внутреннего вращения $W(\delta_n)$ характеризует торможение звеньев цепи при вращении вокруг n -й валентной связи. Величина n -го угла вращения

$$\delta_n = \arccos[-(b_nb_{n+1}a_{n,2} + b_{n-1}b_na_{n+1,2} - b_n^2a_{n,4} - b_{n-1}b_{n+1}a_{n,1} + a_{n,3}a_{n+1,3})/\sqrt{\beta_n\beta_{n+1}}],$$

где

$$\begin{aligned} a_{n,3} &= d_{n-1}d_ns_{n-1,1} + d_nd_{n+1}s_{n,1} - d_{n-1}d_{n+1}s_{n,2} \\ a_{n,4} &= d_nd_{n+2}c_{n+1,2} - d_nd_{n+1}c_{n,1} - d_{n-1}d_{n+2}c_{n,3} + d_{n-1}d_{n+1}c_{n,2} \\ s_{n,1} &= \sin(\Delta\phi + \Phi_{n+1} - \Phi_n) \\ s_{n,2} &= \sin(2\Delta\phi + \Phi_{n+1} - \Phi_{n-1}) \\ c_{n,3} &= \cos(3\Delta\phi + \Phi_{n+2} - \Phi_{n-1}) \end{aligned}$$

$$\beta_n = a_{n-1,1}b_n^2 + a_{n,1}b_{n-1}^2 - 2a_{n,2}b_{n-1}b_n + a_{n,3}^2$$

Вид потенциала вращения для макромолекулы ПЭ дан на рис. 1. Абсолютный минимум потенциала $\delta_0 = 0$ соответствует *транс*-конформации, а два других минимума $\delta_1 \approx 2\pi/3$, $\delta_2 \approx 4\pi/3$ – *гош*-конформациям. Потенциал 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 [12], $\epsilon_1 = 14.94$, $\epsilon_2 = 2.0768$ и $\epsilon_3 = 22.6$ кДж/моль.

На рис. 1 также приведен вид потенциала вращения для макромолекулы ПТФЭ. Отличие потенциалов связано с полярностью связи С–F и с тем, что ван-дер-ваальсов радиус фтора больше радиуса водорода. Все это дает дополнительные вклады в общую потенциальную энергию вращения. В отличие от ПЭ, имеющего три поворотных изомера на каждую связь С–С, один с минимальной энергией (*транс*) и два с более высокой энергией [*гош* (+) и *гош* (-)], у ПТФЭ четыре изомера. Два из них [*транс* (+) и *транс* (-)] обладают одинаковой минимальной энергией [$\delta_1 = \delta_0$, $\delta_2 = 2\pi - \delta_0$, $W(\delta_1) = W(\delta_2) = 0$], два других [*гош* (+) и *гош* (-)] – более высокой энергией [$\delta_3 \approx 2\pi/3$, $\delta_4 \approx 4\pi/3$, $W(\delta_3) = W(\delta_4) > 0$].

Потенциал вращения характеризуется четырьмя значениями: высотой потенциальных барьеров между *транс*-конформациями $\epsilon_0 = W(0)$, между *транс*- и *гош*-конформациями $\epsilon_1 = W(\pi/3)$, уровнем энергии *гош*-конформации $\epsilon_2 = W(2\pi/3)$ и высотой барьера между *гош*-конформациями $\epsilon_3 = W(\pi)$. Согласно работе [12], $\epsilon_0 = 1.674$, $\epsilon_1 = 18.42$, $\epsilon_2 = 4.186$ и $\epsilon_3 = 23.02$ кДж/моль.

Для численного моделирования динамики потенциал вращения удобно задать формулой

$$W(\delta) = [C_1Z_\alpha(\delta) + C_2Z_\beta(\delta) - C_3]^2, \quad (3)$$

где однопараметрические функции

$$Z_\alpha(\delta) = \frac{(1+\alpha)\sin^2(\delta/2)}{1+\alpha\sin^2(\delta/2)}$$

$$Z_\beta(\delta) = \left[\frac{(1+\beta)\sin(3\delta/2)}{1-\beta\sin(3\delta/2)} \right]^2$$

Значения параметров $C_1 = 3.411$, $C_2 = 2.681$, $C_3 = 1.294$ (кДж/моль) $^{1/2}$, $\alpha = 14.6125$, $\beta = 4.0028 \times 10^{-3}$ однозначно находятся из системы уравнений

$$W(0) = C_3^2 = \epsilon_0,$$

$$W(\delta_0) = [C_1Z_\alpha(\delta_0) + C_2Z_\beta(\delta_0) - C_3]^2 = 0$$

$$W(\pi/3) = \left[C_1 \frac{1+\alpha}{4+\alpha} + C_2 \left(\frac{1+\beta}{1-\beta} \right)^2 - C_3 \right]^2 = \epsilon_1$$

$$W(2\pi/3) = \left[3C_1 \frac{1+\alpha}{4+3\alpha} - C_3 \right]^2 = \epsilon_2$$

$$W(\pi) = (C_1 + C_2 - C_3)^2 = \epsilon_3$$

Вид потенциала (3) при данных значениях параметров дан на рис. 1. Потенциал имеет абсолютный минимум при $\delta = \delta_0$, $2\pi - \delta_0$. Заметим, что потенциал вращения $W(\delta)$ для ПЭ симметричен

относительно точки абсолютного минимума $\delta_0 = 0$. Кубический ангармонизм потенциала в этой точке равен нулю. Для ПТФЭ точка минимума δ_0 уже не является точкой симметрии. Кубический ангармонизм в данной точке отличен от нуля. В силу этого для ПТФЭ можно ожидать существование солитонов кручения, обусловленных кубическим ангармонизмом потенциала вращения.

ДИСПЕРСИОННОЕ УРАВНЕНИЕ

Для анализа малоамплитудных колебаний цепи удобно от цилиндрических координат r_n, ϕ_n, h_n перейти к локальным координатам

$$\mathbf{u}_n = \begin{pmatrix} u_{n,1} \\ u_{n,2} \\ u_{n,3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(n\Delta\phi) & \sin(n\Delta\phi) & 0 \\ -\sin(n\Delta\phi) & \cos(n\Delta\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} (R_0 + r_n)\cos(n\Delta\phi + \varphi_n) - R_0\cos(n\Delta\phi) \\ (R_0 + r_n)\sin(n\Delta\phi + \varphi_n) - R_0\sin(n\Delta\phi) \\ h_n \end{pmatrix}$$

В данной системе координат гамильтониан (2) имеет вид

$$H = \sum_n \left\{ \frac{1}{2} M(\dot{\mathbf{u}}_n, \dot{\mathbf{u}}_n) + V(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}) + U(\mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}) + W(\mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}) \right\} \quad (4)$$

Гамильтониану (4) соответствует система уравнений движения

$$\begin{aligned} -M\ddot{\mathbf{u}}_n = & V_1(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}) + V_2(\mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n) + \\ & + U_1(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}) + \\ & + U_2(\mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}) + U_3(\mathbf{u}_{n-2}, \mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n) + \\ & + W_1(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}, \mathbf{u}_{n+3}) + \\ & + W_2(\mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}) + \\ & + W_3(\mathbf{u}_{n-2}, \mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}) + \\ & + W_4(\mathbf{u}_{n-3}, \mathbf{u}_{n-2}, \mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n), \end{aligned} \quad (5)$$

где векторы

$$\mathbf{V}_i(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_i} V, \quad i = 1, 2$$

$$\mathbf{U}_i(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_i} U, \quad i = 1, 2, 3$$

$$\mathbf{W}_i(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3, \mathbf{u}_4) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_i} W, \quad i = 1, 2, 3, 4$$

Линейное приближение для нелинейной системы уравнений (5) имеет вид

$$\begin{aligned} -M\ddot{\mathbf{u}}_n = & B_1 \mathbf{u}_n + B_2(\mathbf{u}_{n-1} + \mathbf{u}_{n+1}) + \\ & + B_3(\mathbf{u}_{n-2} + \mathbf{u}_{n+2}) + B_4(\mathbf{u}_{n-3} + \mathbf{u}_{n+3}), \end{aligned} \quad (6)$$

постоянные матрицы

$$B_1 = V_{11} + V_{22} + U_{11} + U_{22} + U_{33} +$$

$$+ W_{11} + W_{22} + W_{33} + W_{44}$$

$$B_2 = V_{12} + U_{12} + U_{23} + W_{12} + W_{23} + W_{34}$$

$$B_3 = U_{13} + W_{13} + W_{24}$$

$$B_4 = W_{14}$$

Здесь

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{u}_i \partial \mathbf{u}_j}(\mathbf{0}, \mathbf{0}), \quad i, j = 1, 2$$

$$U_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{u}_i \partial \mathbf{u}_j}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \mathbf{0}), \quad i, j = 1, 2, 3$$

$$W_{ij} = \frac{\partial^2 W}{\partial \mathbf{u}_i \partial \mathbf{u}_j}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \mathbf{0}, \mathbf{0}), \quad i, j = 1, 2, 3, 4$$

Будем искать решение линейной системы (6) в виде гармонической волны

$$\mathbf{u}_n = \mathbf{A} \exp[i(qn - \omega t)] \quad (7)$$

После подстановки выражения (7) в линейное уравнение (6) получим дисперсионное уравнение

$$\begin{aligned} |B_1 + 2\cos(q)B_2 + 2\cos(2q)B_3 + \\ + 2\cos(3q)B_4 - \omega^2 E| = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

(E – единичная матрица).

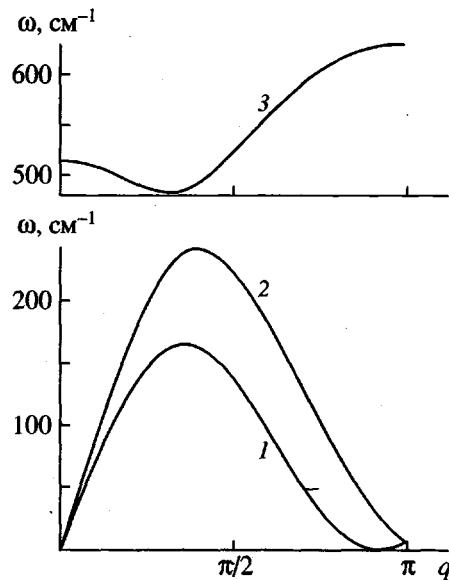


Рис. 2. Вид дисперсионных кривых $\omega = \omega_l(q)$ (1), $\omega_t(q)$ (2) и $\omega_o(q)$ (3) для изолированной макромолекулы ПТФЭ.

Дисперсионное уравнение (8) является алгебраическим уравнением третьего порядка относительно переменной ω^2 . Соответствующая алгебраическая кривая имеет три ветви: две акустические $\omega = \omega_l(q)$; $\omega = \omega_t(q)$ и одну оптическую $\omega = \omega_o(q)$ ($\omega_l(q) \leq \omega_t(q) \leq \omega_o(q)$). Вид дисперсионных кривых приведен на рис. 2. Нижняя кривая $\omega = \omega_l(q)$ задает закон дисперсии для акустических фононов, соответствующих крутильным колебаниям, а средняя кривая $\omega = \omega_t(q)$ — закон дисперсии для акустических фононов, отвечающих продольным колебаниям спирали. Верхняя кривая $\omega = \omega_o(q)$ соответствует высокочастотным оптическим фононам спирали.

Скорость длинноволновых продольных фононов

$$v_l = \Delta z \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\omega_l(q)}{q} = 6978.6 \text{ м/с}$$

выше скорости крутильных фононов

$$v_t = \Delta z \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\omega_t(q)}{q} = 5585.3 \text{ м/с}$$

Отношение скоростей $s_t = v_t/v_l = 0.80035$.

ЧИСЛЕННЫЙ МЕТОД НАХОЖДЕНИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ УЕДИНЕНИИХ ВОЛН

Гамильтониану цепи (2) соответствует система уравнений движения

$$M\ddot{r}_n - M(R_0 + r_n)\dot{\phi}_n^2 + \frac{\partial}{\partial r_n}P = 0$$

$$M(R_0 + r_n)^2\dot{\phi}_n + 2M(R_0 + r_n)\dot{\phi}_n\dot{r}_n + \frac{\partial}{\partial \phi_n}P = 0 \quad (9)$$

$$M\ddot{h}_n^2 + \frac{\partial}{\partial h_n}P = 0$$

Здесь потенциальная энергия

$$P = \sum_n \{V(\rho_n) + U(\theta_n) + W(\delta_n)\}$$

Сложность системы уравнений движения не позволяет провести аналитическое исследование, поэтому для анализа солитонных решений воспользуемся численным методом работы [7].

Решение системы уравнений (9) будем искать в виде бегущей уединенной гладкой волны постоянного профиля. Для этого положим $r_n(t) = r(\xi)$, $\phi_n(t) = \phi(\xi)$, $h_n(t) = h(\xi)$, где волновая переменная $\xi = n\Delta z - vt$, v — скорость волны, а функции r , ϕ , h гладко зависят от ξ .

Используя дискретные аппроксимации производных по времени

$$\dot{r}_n = -v(r_{n+1} - r_{n-1})/2\Delta z$$

$$\dot{\phi}_n = v(\Psi_{n+1} - 5\Psi_n - 2\Psi_{n-1})/6\Delta z$$

$$\ddot{r}_n = v^2(r_{n+1} - 2r_n + r_{n-1})/\Delta z^2$$

$$\ddot{\phi}_n = -v^2(\Psi_{n+1} - 15\Psi_n + 15\Psi_{n-1} - \Psi_{n-2})/12\Delta z^2$$

$$\ddot{h}_n = -v^2(w_{n+1} - 15w_n + 15w_{n-1} - w_{n-2})/12\Delta z^2$$

(относительный поворот $\Psi_n = \Phi_{n+1} - \Phi_n$, относительное смещение $w_n = h_{n+1} - h_n$), систему уравнений движения (9) запишем в виде системы дискретных уравнений в переменных r_n , Ψ_n и w_n

$$\begin{aligned} F_{1,n} &= -c_1(r_{n+1} - 2r_n + r_{n-1}) + \\ &+ c_2(\Psi_{n+1} - 5\Psi_n - 2\Psi_{n-1})^2(R_0 + r_n) + \\ &+ F_1(r_{n-3}, \dots, r_{n+3}; \Psi_{n-3}, \dots, \Psi_{n+2}; \\ &\quad w_{n-3}, \dots, w_{n+2}) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_{2,n} &= c_3(\Psi_{n+1} - 15\Psi_n + 15\Psi_{n-1} - \Psi_{n-2}) + \\ &+ c_4(r_{n+1} - r_{n-1})(\Psi_{n+1} - 5\Psi_n - 2\Psi_{n-1})/(R_0 + r_n) + (10) \\ &+ F_2(r_{n-3}, \dots, r_{n+3}; \Psi_{n-3}, \dots, \Psi_{n+2}; \\ &\quad w_{n-3}, \dots, w_{n+2}) = 0 \end{aligned}$$

$$F_{3,n} = c_3(w_{n+1} - 15w_n + 15w_{n-1} - w_{n-2}) +$$

$$+ F_3(r_{n-3}, \dots, r_{n+3}; \Psi_{n-3}, \dots, \Psi_{n-2}; \\ w_{n-3}, \dots, w_{n+2}) = 0$$

Здесь коэффициенты $c_1 = v^2/\Delta z^2$, $c_2 = c_1/36$, $c_3 = c_1/12$, $c_4 = c_1/6$.

Солитонные решения $\{r_n, \Psi_n, w_n\}_{n=1}^N$ дискретной системы уравнений (10) будем искать численно как решение задачи на условный минимум

$$F = \frac{1}{2} \sum_{n=2}^{N-1} (F_{1,n}^2 + F_{2,n}^2 + F_{3,n}^2) \rightarrow \min; \quad (11)$$

$$r_1 = r_N = \Psi_1 = \Psi_N = w_1 = w_N = 0$$

Решение этой задачи позволяет численно найти все солитонные решения (уединенные волны постоянного профиля) системы уравнений движения (9). Отсутствие таких решений при каком-либо значении v означает невозможность движения солитонов при этом значении скорости.

Задача (11) решалась численно методом со-пряженных градиентов. Решение искали в цепи из $N = 400$ звеньев (данное значение N обеспечивает независимость формы решения от нулевых граничных условий). Начальную точку спуска брали в виде трех симметричных колоколообразных профилей $r(n)$, $\Psi(n)$, $w(n)$ с центром по середине цепи.

Каждое солитонное решение $\{r_n, \Psi_n, w_n\}_{n=1}^N$ характеризуется энергией

$$E = \sum_{n=2}^{N-1} \left\{ \frac{Mv^2}{8\Delta z^2} [(r_{n+1} - r_{n-1})^2 + \right. \\ \left. + (R_0 + r_n)^2 (\Psi_n + \Psi_{n-1})^2 + (w_n + w_{n-1})^2] + \right. \\ \left. + V(\rho_n) + U(\theta_n) + W(\delta_n) \right\},$$

общим кручением

$$\Psi = \sum_{n=1}^N \Psi_n$$

и сжатием цепи

$$R = \sum_{n=1}^N w_n$$

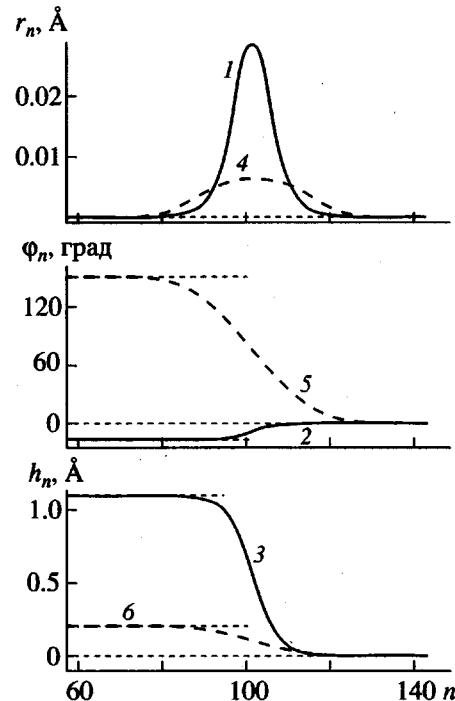


Рис. 3. Профиль солитона продольного сжатия спирали по компонентам r_n , Φ_n , h_n (1–3) при скорости $s = 1.02$ и солитона кручения (4–6) при $s = 0.82$.

Среднеквадратичная ширина решения, измеренная в периодах цепи,

$$D = 2 \left[\sum_{n=1}^N (n - \bar{n}) w_n / R \right]^{1/2},$$

где $\bar{n} = \sum_{n=1}^N n w_n / R$ задает положение центра солитона. Решение также характеризуется амплитудой поперечных смещений звеньев спирали $A_r = \max_n r_n$, амплитудами деформаций валентных связей $A_p = \min_n (\rho_n - \rho_0)$, валентных углов $A_\theta = \min_n (\theta_n - \theta_0)$ и углов вращений $A_\delta = \max_n (\delta_n - \delta_0)$.

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛИТОНОВ

Численное решение задачи (11) показало существование двух типов солитонных решений. Первое решение описывает распространение по цепи уединенной волны кручения. Характерный вид решения приведен на рис. 3. По поперечной компоненте r_n в области локализации волны происходит расширение спирали, по угловой переменной Φ_n спираль монотонно скручивается, а по продольной компоненте h_n – монотонно сжимается. Как видно из рис. 4, все эти деформации спирали достигаются в основном локальным увели-

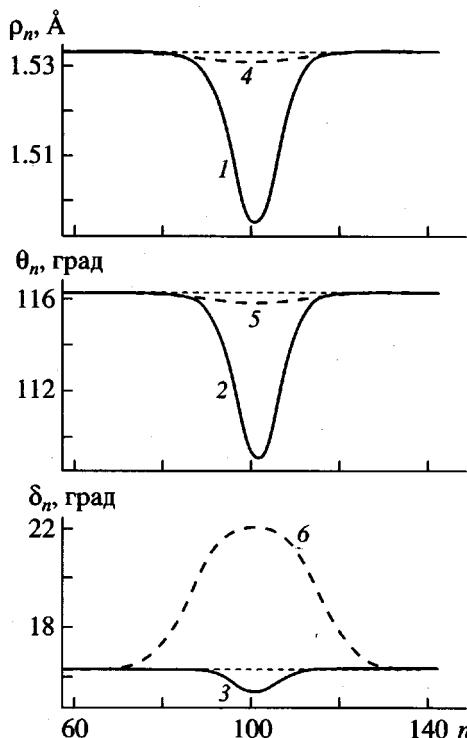


Рис. 4. Изменение длины валентных связей ρ_n , валентных углов θ_n и углов вращения δ_n в области локализации солитона сжатия (1–3) при скорости $s = 1.02$ и солитона кручения (4–6) при $s = 0.82$.

чением углов вращения δ_n , т.е. вследствие сжатия двугранных углов цепи.

Второе решение описывает распространение по цепи уединенной волны продольного сжатия. Вид решения приведен на рис. 3. По компоненте r_n в области локализации волны происходит расширение спирали, по угловой переменной Φ_n спираль немного раскручивается, а по продольной компоненте h_n сжимается. Из рис. 4 видно, что эти смещения достигаются в первую очередь за счет сжатия валентных углов и валентных связей. Торсионные углы при этом деформируются слабо.

Солитоны кручения спиралей имеют конечный интервал допустимых значений безразмерной скорости $s_c < s < 0.820034$, где безразмерная скорость $s = v/v_l$. Зависимость энергии E и ширины солитона D от s представлена на рис. 5. Энергия солитона монотонно увеличивается с повышением скорости. Ширина солитона монотонно уменьшается до минимального значения $D = 16.3$ при $s = 0.818$, после чего начинает монотонно расти. Конкретные значения энергии E , ширины D , общего сжатия R и кручения спиралей Ψ , амплитуды поперечного расширения цепи A_r , экстремальных значений деформаций валентных связей A_p , валентных углов A_θ и углов вращения A_δ приведены в табл. 2. Амплитуда продольного сжатия цепи

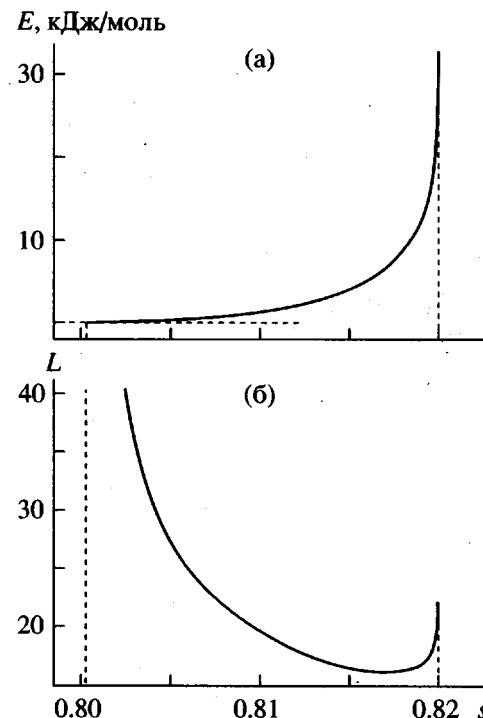


Рис. 5. Зависимость энергии E (а) и ширины D (б) солитона кручения спиралей от его безразмерной скорости s .

в табл. 1. Как видно, амплитуда продольного сжатия цепи монотонно увеличивается с повышением скорости и достигает своего максимального значения -0.23 Å при максимальном значении скорости. Поперечное расширение спиралей не достигает существенных значений. При всех значениях скорости валентные связи и углы практически не деформируются в отличие от углов вращения. Амплитуда сжатия торсионных углов монотонно растет с увеличением скорости. Максимальное сжатие происходит на правом конце интервала скоростей, где общее кручение спиралей $\Psi = -163.5^\circ$.

Солитоны продольного сжатия спиралей имеют конечный интервал допустимых значений безразмерной скорости $1 < s < 1.04$. Зависимость энергии E и ширины солитона D от s приведена на рис. 6. Энергия солитона монотонно увеличивается с повышением скорости. Ширина солитона уменьшается до минимального значения $D = 10.19$ при $s = 1.035$, после чего начинает расти. Конкретные значения энергии E , ширины D , общего сжатия R и кручения спиралей Ψ , амплитуды поперечного расширения цепи A_r , экстремальных значений деформаций валентных связей A_p , валентных углов A_θ и углов вращения A_δ представлены в табл. 2. Амплитуда продольного сжатия цепи

Таблица 1. Зависимость энергии E , ширины D , общего сжатия R и кручения Ψ , амплитуд $A_r, A_p, A_\theta, A_\delta$ солитона кручения спирали от значения безразмерной скорости s

s	E , кДж/моль	D	$R, \text{ \AA}$	$\Psi, \text{ град}$	$A_r, \text{ \AA}$	$A_p, \text{ \AA}$	A_θ	A_δ
							град	град
0.8025	0.11	39.9	-0.012	-11.8	0.0003	-0.0001	-0.006	0.32
0.8050	0.37	27.5	-0.019	-18.5	0.0006	-0.0002	-0.017	0.72
0.8075	0.81	22.5	-0.026	-24.6	0.0010	-0.0003	-0.033	1.16
0.8100	1.48	19.7	-0.033	-31.1	0.0014	-0.0005	-0.052	1.65
0.8125	2.51	17.9	-0.043	-38.6	0.0020	-0.0007	-0.080	2.21
0.8150	4.19	16.8	-0.056	-48.4	0.0028	-0.0010	-0.120	2.88
0.8175	7.47	16.3	-0.079	-64.0	0.0038	-0.0013	-0.179	3.77
0.8200	28.61	21.0	-0.201	-144.8	0.0063	-0.0021	-0.325	5.70

Таблица 2. Зависимость энергии E , ширины D , общего сжатия R и кручения Ψ , амплитуд $A_r, A_p, A_\theta, A_\delta$ солитона растяжения спирали от значения безразмерной скорости s

s	E , кДж/моль	D	$R, \text{ \AA}$	$\Psi, \text{ град}$	$A_r, \text{ \AA}$	$A_p, \text{ \AA}$	A_θ	A_δ
							град	град
1.005	8.8	20.3	-0.44	7.8	0.006	-0.010	-1.6	-0.3
1.010	27.8	15.9	-0.66	11.4	0.013	-0.019	-3.3	-0.5
1.015	55.5	13.6	-0.88	14.5	0.020	-0.028	-5.1	-0.7
1.020	97.2	12.2	-1.10	17.4	0.028	-0.038	-7.2	-0.9
1.025	158.3	11.3	-1.35	20.5	0.038	-0.048	-9.5	-1.1
1.030	252.4	10.8	-1.65	24.3	0.049	-0.059	-12.2	-1.3
1.035	418.6	10.6	-2.11	29.9	0.062	-0.071	-15.8	-1.5
1.040	941.0	11.5	-3.34	44.9	0.085	-0.088	-21.8	-1.7

растет с увеличением скорости и достигает максимального значения 3.34 Å на правом конце интервала скоростей. Амплитуда поперечного расширения спирали может достигать значения 0.085 Å, которое более, чем на один порядок, превосходит

максимальное значение расширения спирали для солитона кручения. Больших значений могут также достигать деформации валентных связей и углов. Двугранные углы при этом слабо деформируются. Так, растяжение торсионного угла

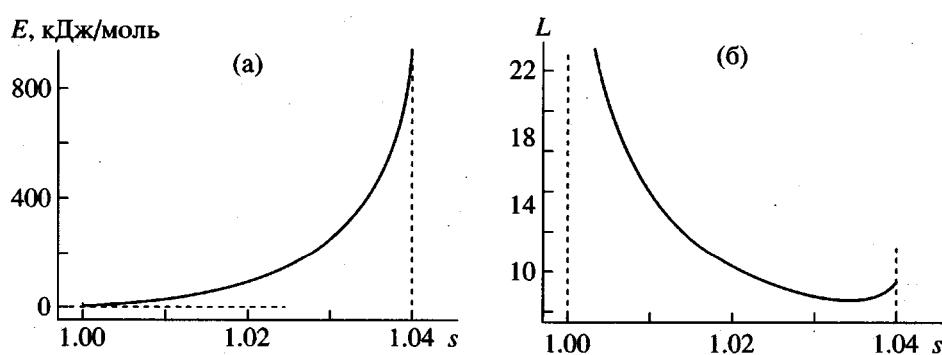


Рис. 6. Зависимость энергии E (а) и ширины D (б) солитона продольного сжатия спирали от его безразмерной скорости s .

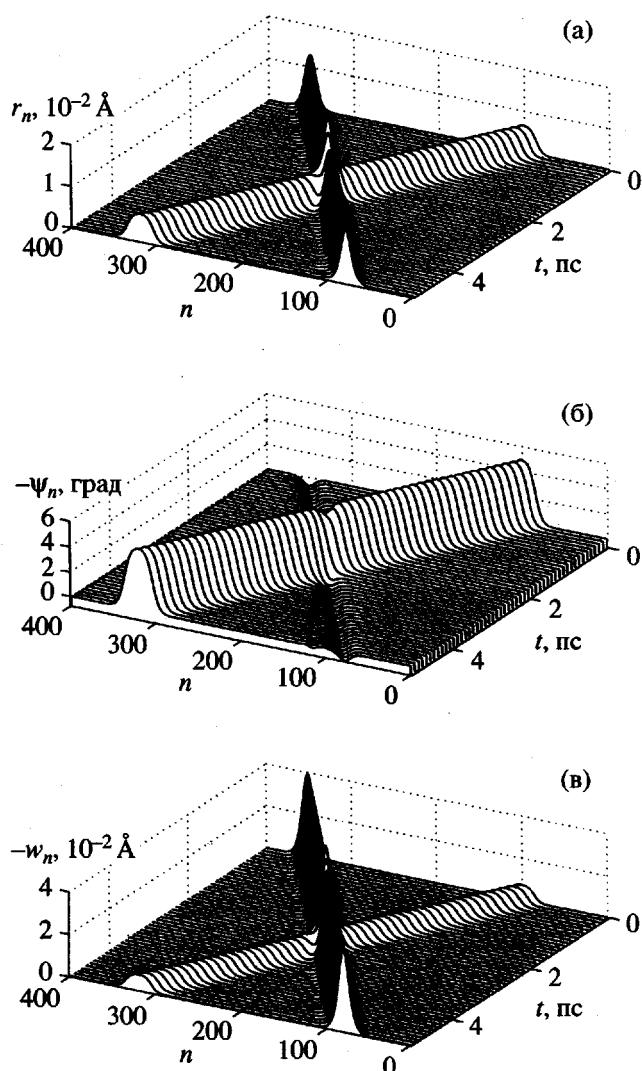


Рис. 7. Неупругое встречное столкновение солитона кручения ($s = 0.82$) с солитоном продольного сжатия спиралей ($s = -1.01$). Даны зависимости поперечного смещения звеньев спирали r_n (а), относительных поворотов ψ_n (б) и относительных продольных смещений w_n (с) от n и t .

при максимальном значении скорости не превосходит 1.7° .

Численное моделирование динамики солитонов показало их динамическую устойчивость при всех допустимых значениях скорости. Солитоны двигаются по цепи с постоянной скоростью с сохранением своей формы. Моделирование столкновения солитонов показало, что вблизи левых концов интервалов скоростей солитоны взаимодействуют друг с другом как упругие частицы: при столкновении отражаются друг от друга без изменения формы и излучения фононов. Вблизи правых концов интервалов скоростей взаимодей-

ствие солитонов перестает быть упругим – столкновение солитонов уже сопровождается малоамплитудным излучением фононов (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование нелинейной динамики ПТФЭ позволяет заключить, что в изолированной полимерной макромолекуле, имеющей форму трехмерной спирали, могут одновременно существовать два типа акустических солитонов – солитоны кручения и солитоны продольного сжатия спиралей. Солитоны первого типа соответствуют уединенной волне поворотных смещений, а солитоны второго типа – уединенной волне продольных смещений звеньев спиралей. При этом скручивание спиралей реализуется в основном путем сжатия двугранных (торсионных) углов, а продольное сжатие – сжатия валентных углов и связей. Солитоны имеют конечные сверхзвуковые интервалы скоростей: солитон кручения – интервал выше скорости длинноволновых фононов кручения, а солитон сжатия – выше скорости длинноволновых продольных фононов цепи. Солитоны динамически устойчивы при всех допустимых значениях скорости и обладают частицеподобными свойствами (неупругость их взаимодействия проявляется только при максимальных значениях скорости).

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., Пахомова Н.Л., Смирнов В.В., Ряпусов С.В. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 4. С. 552.

9. Маневич Л.И., Ряпусов С.В. // Физика твердого тела. 1992. Т. 34. № 5. С. 1554.
10. Маневич Л.И., Савин А.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1209.
11. Manevitch L.I., Savin A.V. // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. № 4. P. 4713.
12. Wunderlich B. Macromolecular Physics. New York, London: Acad. Press, 1973. V. 1.
13. Sumpster B.G., Noid D.W., Liang G.L., Wunderlich B. // Adv. Polym. Sci. 1994. B. 116. S. 29.
14. Zhang F. // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. № 5. P. 6077.

Nonlinear Solitary Waves in a Poly(tetrafluoroethylene) Molecule

A. V. Savin

*State Institute of Physico-Technological Problems,
ul. Prechistenka 13/7, Moscow, 119034 Russia*

Abstract—The problem of existence and stability of dynamic soliton regimes in a polymer macromolecule having the shape of a three-dimensional helix was solved by numerical methods. The soliton solutions of two types were obtained for PTFE molecules within the framework of a model taking into account deformations of the valence bonds and changes of the valence and torsion angles. Solitons of the first type describe the motion of a solitary wave of torsional displacements of the chain units, with the helix twisting as a result of deformation of the dihedral (torsion) angles. Solitons of the second type describe the motion of a solitary wave of longitudinal displacements of the helical chain units. The longitudinal contraction of the helix is mediated by the deformation of valence angles and bonds. The solitons exhibit velocity spectra within finite intervals in the supersonic range. The solitons of torsion and tension have their intervals of velocities above those of the torsional and longitudinal longwave phonons, respectively. Simulation of the soliton dynamics gives evidence that the solitary waves are stable within all the permissible velocity intervals. It is shown that the soliton collisions can be considered as elastic interactions.