

УДК 541.64:539.199

## О ФОРМИРОВАНИИ НЕЛИНЕЙНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ СОЛИТОННОГО ТИПА ПРИ ТЕПЛОПЕРЕНОСЕ В ЦЕПИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2000 г. О. В. Гендельман, К. Е. Купоросов, Л. И. Маневич

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

Поступила в редакцию 15.02.2000 г.

Принята в печать 04.04.2000 г.

Путем аналитического и молекулярно-динамического исследования показано, что процесс переноса тепла в макромолекулярной цепи кристаллического ПЭ связан с распространением локализованных нелинейных возбуждений солитонного типа. При этом молекулярная подвижность и теплоперенос обусловлены как длинноволновыми солитонами растяжения, так и коротковолновыми солитонами огибающих. Определены характеристики солитонов обоих типов и выявлен их вклад в тепловую энергию для двумерной и трехмерной моделей макромолекулярной цепи.

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема теплопроводности кристаллов считалась практически решенной с 20-х годов, когда появилась известная теория Пайерлса [1]. Лишь в 50-е годы в классической работе Fermi, Pasta и Ulam [2] была проверена возможность термализации в цепочке одинаковых частиц со слабым ангармонизмом. Выяснилось, что на самом деле термализации в данном случае не происходит, а энергия оказывается “запертой” в сравнительно небольшом количестве мод. Позже эти моды были идентифицированы с солитонными возбуждениями [3]. Впоследствии было показано, что существует даже ангармоническая цепочка, являющаяся вполне интегрируемой системой, – цепочка Тоды с экспоненциальным взаимодействием. Очевидно, что в силу полной интегрируемости термализация в этой системе не будет происходить ни на каком временном масштабе. Таким образом, вопрос о природе конечной теплопроводности твердых тел вновь оказался открытым [4].

Стало ясно также, что конечная теплопроводность в цепочках с традиционными ангармоническими потенциалами (типа Морзе или Леннард–Джонса) не реализуется ни при низких, ни при высоких температурах [5]. Многими исследователями в качестве модельной системы для изучения теплопроводности рассматривалась двухатомная цепочка Тоды, т.е. цепочка с экспоненциальным взаимодействием ближайших соседей, но с чередующимися массами частиц. Эта система уже не

является вполне интегрируемой, и было показано, что она демонстрирует переход к конечной теплопроводности при определенном значении отношения масс [6]. В других работах был выявлен переход от бесконечной теплопроводности к конечной при повышении температуры системы. В статье [7] показано, что при низких температурах основным механизмом переноса тепла оказывается так называемый баллистический поток, т.е. поток низкоэнергетических возбуждений солитонного типа, не сопровождающийся рассеянием энергии и перекачкой ее в другие моды, а значит, и не приводящий к нормальной теплопроводности (именно баллистический поток является единственным механизмом теплопереноса во вполне интегрируемых системах). При высоких температурах, напротив, основная часть энергии передается “тепловым” потоком с нормальными свойствами. Переход к нормальной теплопроводности связывается с закономерностями распада солитоноподобных возбуждений. Будучи, очевидно, стабильными в интегрируемой системе, они обладают конечным временем жизни в случае чередующихся масс, и их распад связывается с установлением нормальной теплопроводности.

Экспериментально баллистический поток был обнаружен в молекулярных кристаллах при гелиевых температурах [8]. При лазерном “ударе” по одной из граней кристалла был обнаружен поток, аномально быстро переносивший энергию на противоположную грань.

В последние годы изучение проблемы теплопроводности в одномерных цепочках заметно активизировалось в связи с развитием новых методов численного моделирования. Основное внимание в этих исследованиях уделяется вопросу о термодинамическом пределе, т.е. о поведении теплопроводности в одномерной системе при фиксированной разности температур на концах и числе частиц, стремящемся к бесконечности. Было показано, что цепочка Ферми–Паста–Улама демонстрирует расходимость коэффициента теплопроводности с ростом числа частиц ( $N^{0.37}$  [9]). Более того, оценки, основанные на рассмотрении временной динамики функций автокорреляции теплового потока, показывают, что такая скейлинговая закономерность может являться типичной для любых одномерных систем с сохраняющимся импульсом, если только для них применима теория линейного отклика [10]. Обнаружена нормальная теплопроводность в системах с потенциалом подложки (цепочка чередующихся частиц, связанных и не связанных с подложкой (ding-a-ling model, [11]), дискретная модель Френкеля–Контовой [12] и т.п.).

Особенности механизма переноса тепла даже в простейших системах типа двухатомной цепочки Тоды (в особенности переход от аномальной к нормальной теплопроводности с возрастанием температуры) остаются до сих пор не вполне понятными. Неясно, какие именно характеристики рассматриваемых моделей приводят к тем или иным особенностям процесса.

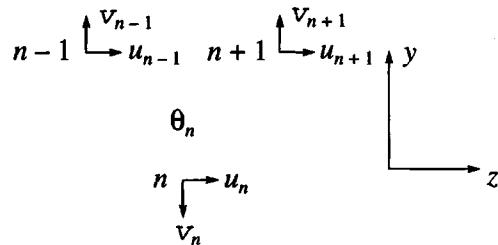
Вопрос о природе теплопроводности в квазиодномерных системах представляется весьма существенным для полимерных кристаллов, в которых “почти одномерные” условия переноса тепла реализуются в силу сравнительно слабого взаимодействия между цепями. В системах типа атомных или молекулярных кристаллов процесс является существенно неодномерным, и это сказывается на закономерностях его протекания [13].

Более того, процесс теплопереноса в полимерной цепи ставит ряд принципиально новых вопросов. Эти вопросы порождаются тем обстоятельством, что полимерная цепь представляет собой трехмерную систему с одномерной связностью. Поэтому представляется оправданным предположение, что наличие крутильных степеней свободы может сильно изменить закономерности теплопереноса по сравнению с линейными цепями. Подобных эффектов можно ожидать и при рассмотрении изгибных динамических мод.

Несмотря на “почти идеальные” условия для отработки квазиодномерных моделей теплопереноса на полимерных цепях и полимерных кристаллах, такая задача, насколько известно авторам, ранее не ставилась.

## ДВУМЕРНЫЙ СЛУЧАЙ

Рассмотрим полимерную цепь в виде плоского транс-зигзага.



В узлах цепи сосредоточены одинаковые массы  $m$ . Длина валентных связей фиксирована и равна  $l$ . Валентные углы  $\theta$  определяются потенциалами

$$U_3(\theta) = \frac{1}{2}K_\theta(\theta - \theta_0)^2, \quad (1)$$

где  $\theta_0$  – равновесное значение валентного угла.

Запишем уравнения динамики такой цепочки в длинноволновом пределе. Предполагая длину связей (вследствие их высокой жесткости) фиксированной, обозначим смещения узлов от их равновесных положений в направлении оси цепи (оси  $z$ ) через  $u_n$ , а в перпендикулярном направлении через  $v_n$ , как показано на схеме (стрелками указаны положительные направления смещений).

### Потенциальная энергия цепи

$$\Pi = \frac{1}{2}K_\theta \sum_n (\theta_n - \theta_0)^2 \quad (2)$$

### Кинетическая энергия

$$K = \frac{1}{2}m \sum_n (\dot{u}_n^2 + \dot{v}_n^2) \quad (3)$$

Приращения углов  $\theta_n - \theta_0$  могут быть выражены через смещения узлов цепи. Далее, из требования сохранения длин валентных связей следует, что смещения  $u_n$  и  $v_n$  являются зависимыми величинами, и следовательно, функция Лагранжа

$$L = K - \Pi \quad (4)$$

выражается через одни только переменные  $u_n$  и  $\dot{u}_n$ . Наконец, полагая, что смещение  $u_n$  слабо изменяется по дискретной переменной  $n$ , можно вывести уравнения движения для функции непрерывных аргументов  $u(z, t)$ .

Примем обозначения

$$s = \sin \frac{\theta_0}{2}, \quad c = \cos \frac{\theta_0}{2} \quad (5)$$

Условия нерастяжимости связей, которые естественно принять при характерных для поли-

мерных кристаллов соотношениях жесткостей, записываются в виде

$$(ls + u_{n+1} - u_n)^2 + (lc + v_{n+1} + v_n)^2 = l^2 \quad (6)$$

Отсюда

$$2ls(u_{n+1} - u_n) + 2lc(v_{n+1} + v_n) + (u_{n+1} - u_n)^2 + (v_{n+1} + v_n)^2 = 0,$$

и с точностью до членов второго порядка малости имеем

$$(v_{n+1} + v_n) = -\frac{s}{c}(u_{n+1} - u_n) - \frac{1}{2lc^3}(u_{n+1} - u_n)^2 \quad (7)$$

Связь валентного угла  $\theta_n$  и смещений соседних с ним узлов легко устанавливается из соотношения для скалярного произведения примыкающих к нему векторов валентных связей

$$l^2 \cos \theta_n = -l_{n-1} \cdot l_n$$

Здесь

$$\begin{aligned} l_n &\equiv \{ls + u_{n+1} - u_n, lc + v_{n+1} + v_n\} \\ l_{n-1} &\equiv \{ls + u_n - u_{n-1}, -lc - v_n - v_{n-1}\} \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \cos \theta_n &= \cos \theta_0 + \frac{c}{l}[(v_n + v_{n-1}) + (v_{n+1} + v_n)] + \\ &+ \frac{1}{l^2}(v_n + v_{n-1})(v_{n+1} + v_n) - \frac{s}{l}(u_{n+1} - u_{n-1}) - \\ &- \frac{1}{l^2}(u_n - u_{n-1})(u_{n+1} - u_n) \end{aligned} \quad (8)$$

Подставляя уравнение (7) в выражение (8) и оставляя только члены соответствующего порядка малости, имеем

$$\begin{aligned} \cos \theta_n - \cos \theta_0 &= -\frac{-2s}{l}(u_{n+1} - u_{n-1}) - \\ &- \frac{1}{2l^2c^2}[(u_n - u_{n-1})^2 + (u_{n-1} - u_n)^2] - \\ &- \frac{\cos \theta_0}{l^2c^3}(u_n - u_{n-1})(u_{n+1} - u_n) \end{aligned} \quad (9)$$

С другой стороны

$$\begin{aligned} \cos \theta_n &= \cos[\theta_0 + (\theta_n - \theta_0)] = \\ &= \cos \theta_0 \cos(\theta_n - \theta_0) - \sin \theta_0 \sin(\theta_n - \theta_0) \end{aligned}$$

Сохраняя только члены до второго порядка малости, легко получим

$$\begin{aligned} \theta_n - \theta_0 &= -\frac{\cos \theta_n - \cos \theta_0}{\sin \theta_0} - \\ &- \frac{\cos \theta_0}{2 \sin^3 \theta_0} (\cos \theta_n - \cos \theta_0)^2 \end{aligned} \quad (10)$$

Подстановка уравнения (9) в формулу (10) выражает  $\theta_n - \theta_0$  через смещения соседних узлов вдоль оси цепи.

Перейдем к непрерывному аргументу. Для этого выразим  $u_{n\pm 1}$  через производные функции  $u(z)$  вплоть до четвертого порядка включительно

$$u_{n\pm 1} = u_n \pm ls u'_n + \frac{(ls)^2}{2} u''_n \pm \frac{(ls)^3}{6} u'''_n + \frac{(ls)^4}{24} u^{(4)}_n \quad (11)$$

Переходя также к непрерывному аргументу в выражении для  $\theta_n - \theta_0$  и оставляя только члены соответствующего порядка малости, для потенциальной энергии имеем

$$\Pi = \frac{2s^2}{c^2} K_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{ls} \left[ u_z^2 + \frac{1}{3}s^2 l^2 u_z u_{zzz} + \frac{s^2}{c^2} u_z^3 \right] \quad (12)$$

Из условия (7), следующего из нерастяжимости валентной связи, получим в первом порядке при переходе к непрерывному аргументу

$$\dot{v} = -\frac{s^2}{2c} u_{xt} \quad (13)$$

Для кинетической энергии имеем выражение

$$K = \frac{1}{2} m \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{ls} (\dot{u}^2 + \dot{v}^2) = \frac{1}{2} m \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{ls} \left( u_t^2 + \frac{s^4 l^2}{4c^2} u_{zt}^2 \right) \quad (14)$$

Уравнение движения цепи может быть выписано через функцию Лагранжа  $L \equiv \Pi - K$  в виде

$$\frac{\partial L}{\partial u} - \frac{\partial \partial L}{\partial t \partial u_t} - \frac{\partial \partial L}{\partial z \partial u_z} + \frac{\partial \partial \partial L}{\partial t \partial z \partial u_{zt}} - \frac{\partial^3 \partial L}{\partial z^3 \partial u_{zzz}} = 0, \quad (15)$$

откуда после простых вычислений получаем

$$u_{tt} - V_S^2 \left[ u_{zz} + \frac{3s^2}{c^2} u_z u_{zz} + \frac{1}{3}s^2 l^2 u_{zzz} \right] - \frac{s^4 l^2}{4c^2} u_{zztt} = 0, \quad (16)$$

где скорость звука  $V_S = \frac{2s}{c} \sqrt{\frac{K_0}{m}}$ .

Прямой подстановкой можно убедиться, что уравнение (16) имеет решения в форме бегущей волны

$$u(z, t) = \frac{d}{2} (1 + \operatorname{th}[k(z - Vt)]) \quad (17)$$

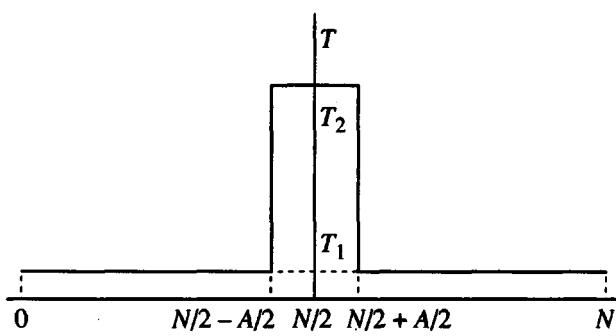


Рис. 1. Начальное тепловое возбуждение в полимерной цепи.

Здесь  $V$  – скорость солитона,  $k$  имеет смысл обратной полуширины волны,  $d$  – смещение цепочки вдоль ее оси после прохождения солитона. Из уравнения (16) следуют соотношения, связывающие эти величины

$$k^2 + \frac{2}{d} \frac{c^2}{s^2} \left( \frac{4}{3} \frac{c^2}{s^2} + 1 \right) k - \frac{c^2}{s^4 l^2} = 0 \quad (18)$$

$$V^2 = V_s^2 \left( 1 + \frac{s^2 d}{2 c^2} k \right)$$

Фактически выражение (16) напоминает хорошо известное уравнение Буссинеска (см., например,

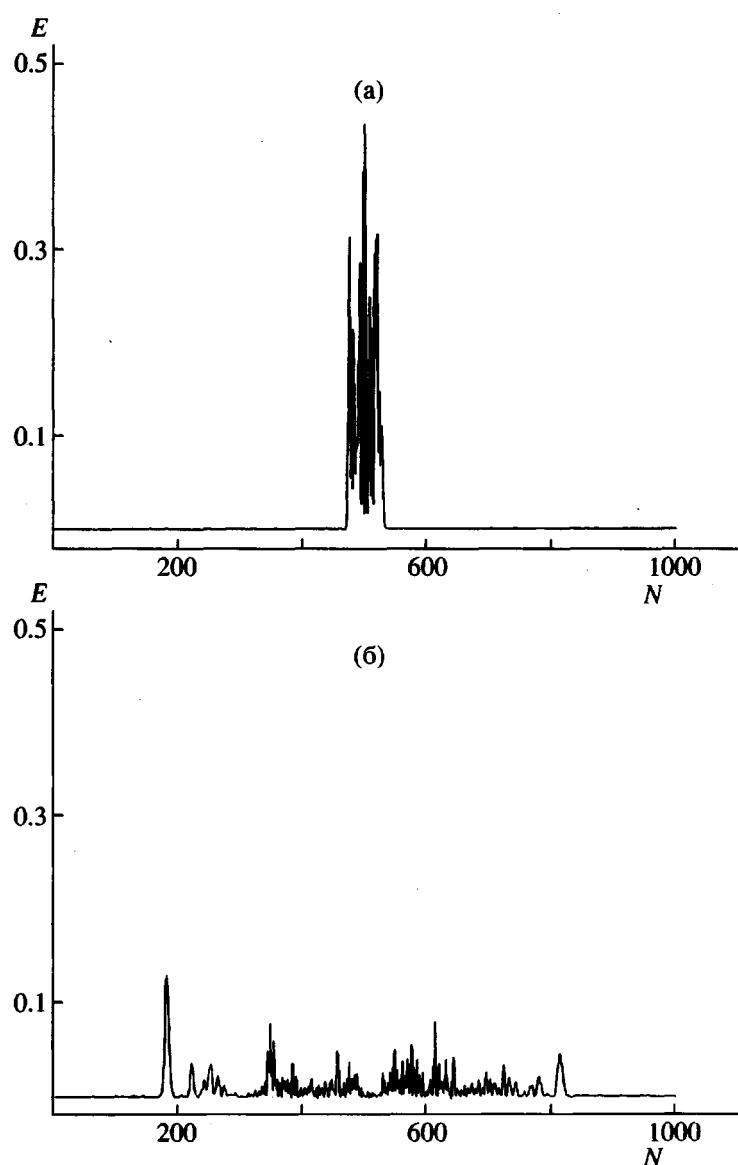


Рис. 2. Распространение теплового возбуждения в двумерной изолированной молекуле ПЭ при  $T_2 = 500$  К. Время 0 (а) и 2.5 пс (б).

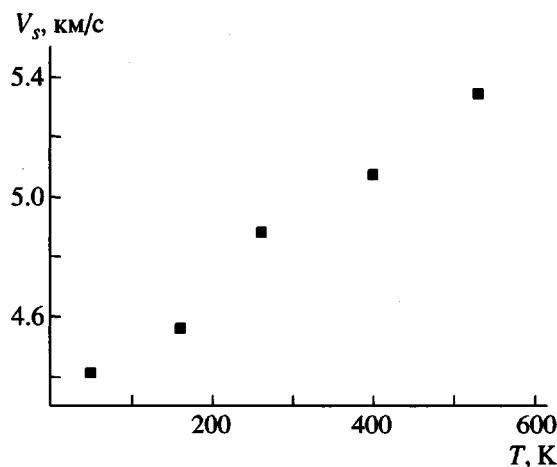


Рис. 3. Зависимость скорости солитона от температуры теплового возбуждения.

работу [4]), хотя и не является интегрируемым. Солитоноподобные решения (17) уравнения (16) являются сверхзвуковыми, но соответствуют растяжению, а не сжатию, как в случае обычной прямолинейной цепи [14].

Другой тип нелинейных возбуждений, присутствующий в цепи ПЭ, представляет собой локализованные высокочастотные “солитонные пакеты”, реализующиеся при волновом векторе продольных колебаний в цепочке, близком к  $\pi/2$ , и описываемые нелинейным уравнением Шредингера (детальное описание см. ниже).

При численном исследовании методом молекуллярной динамики был использован метод контроля процесса теплопереноса, который заключается в анализе эволюции теплового фронта, заданного изначально в виде ступенчатого распределения температуры. Этот метод пригоден в том случае, если локальное равновесие в системе устанавливается достаточно быстро (соответственно он не позволяет делать заключения о характере процесса теплопроводности в случае, если релаксация происходит сравнительно медленно). Важным преимуществом метода является возможность прямого анализа элементарных возбуждений системы, ответственных за различные аспекты процесса. В полимерной цепи и полимерном кристалле этот вопрос представляет особую важность. С другой стороны, в силу неодномерности и большого размера исследуемых систем, набор достаточного количества численных данных для надежного усреднения температурного профиля и расчета теплового потока представляет огромные вычислительные трудности.

Численные эксперименты проводились с двумерной изолированной ПЭ-цепочкой, состоящей из  $N = 1000$   $\text{CH}_2$ -групп. В момент времени  $t = 0$  (рис. 1) начальные условия можно выразить следующим образом:  $T_2$  – температура “горячего”

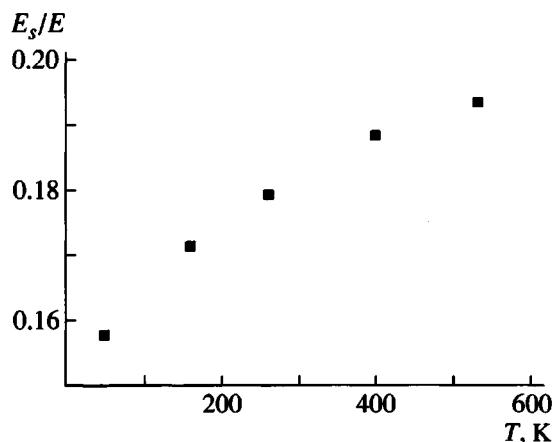


Рис. 4. Зависимость доли энергии, уносимой солитоном, от температуры теплового возбуждения.

участка цепи,  $T_1$  – температура “холодного” участка цепи,  $A = 50$  – количество “горячих” групп  $\text{CH}_2$ . Начальное задание скоростей объединенных атомов – максвелловское, соответствующее заданной температуре. За эволюцией во времени заданного таким образом возбуждения можно было следить по зависимости кинетической энергии групп  $\text{CH}_2$  от их порядкового номера в цепочке  $K_n(n)$ . Значения  $T_1$  и  $T_2$  в ходе экспериментов варьировались в пределах:  $0 \text{ К} \leq T_1 \leq 400 \text{ К}$ ,  $0 \text{ К} \leq T_2 \leq 1000 \text{ К}$ .

Расчеты показали, что характер распространения теплового возбуждения практически не зависит от температуры  $T_1$  “холодного” участка цепи. Перехода возбуждений происходит по солитонному механизму (рис. 2). При достаточно большом отличии  $T_2$  от  $T_1$  наблюдается формирование сверхзвуковых солитонов, причем их структура и скорость распространения по цепи зависят лишь от температуры  $T_2$  “горячего” участка цепи. В силу сказанного изучение свойств упомянутых солитонов целесообразно проводить при  $T_1$  близкой к 0 К (разумеется, если разность температур все же достаточно велика).

Численные эксперименты показали, что ширина сверхзвуковых солитонов не зависит от температуры теплового возбуждения и составляет приблизительно 14–15 групп  $\text{CH}_2$  (18–19 Å). Скорость солитонов и уносимая ими энергия возрастают с повышением температуры “горячего” участка цепи. Нормальная теплопроводность не наблюдается (т.е. нормальный тепловой фронт не формируется) ни при каких исследованных значениях температур  $T_1$  и  $T_2$ .

В ходе экспериментов исследована зависимость скорости сверхзвуковых солитонов, их энергии и структуры от температуры теплового возбуждения  $T_2$  (рис. 3, 4).

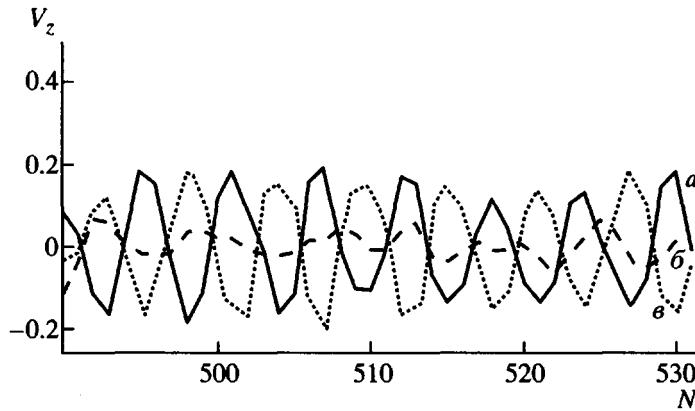


Рис. 5. Высокочастотный солитон в двумерной изолированной молекуле ПЭ при  $T_2 = 500$  К. Время 1.800 (а), 1.825 (б) и 1.850 пс (с).

Большой интерес представляют солитоны другого типа, также обнаруживаемые в этой системе и упоминавшиеся выше – локализованные колебания волнового поля, которые в основном приближении соответствуют волновому числу, близкому к  $\pi/2$  [15].

Для этой области волновых чисел разложение дисперсионных соотношений для колебаний в плоскости цепи [16, 17] дает

$$\omega_i^2 = \omega_{0i}^2 + \delta v_i + \delta^2 \chi_i, \quad (19)$$

где  $i = 1, 2$ ;

$$\omega_{01}^2 = 2\alpha, v_1 = 2\alpha \cos \theta_0,$$

$$\chi_1 = \frac{2\alpha\beta(1 + 2\cos\theta_0 - 2\cos\theta_0^2)}{\alpha + 2\beta} - 4\beta \cos \theta_0,$$

$$\omega_{02}^2 = 4\beta, v_2 = 4\alpha(1 - \cos\theta_0),$$

$$\chi_2 = -\frac{2\alpha\beta(1 + 2\cos\theta_0 - 2\cos\theta_0^2)}{\alpha + 2\beta},$$

а  $\delta$  – отклонение волнового числа от  $\pi/2$ ,  $\alpha$  – жесткость валентных связей и  $\beta = V_s^2$ .

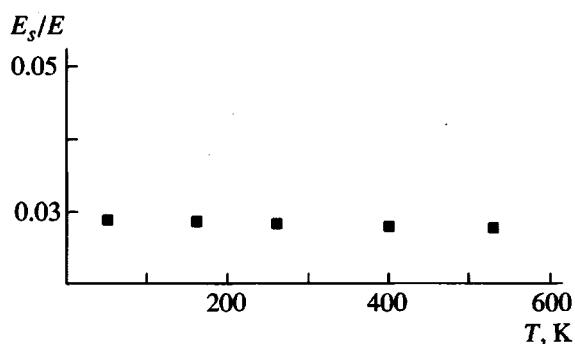


Рис. 6. Зависимость доли энергии, заключенной в высокочастотном солитоне, от температуры теплового возбуждения (двумерный случай).

Соответствующие собственные векторы даются выражениями

$$X_n = s\xi_n + ic(-1)^n \eta_n, \quad Y_n = c\xi_n - is(-1)^n \eta_n$$

Здесь  $\xi_n, \eta_n$  – смещения  $n$ -й группы  $\text{CH}_2$  в продольном и поперечном направлениях соответственно.

Соотношения для основных частот колебаний  $\omega_i$  показывают, что при данном волновом числе в первом приближении деформации валентных связей и валентных углов оказываются развязанными – разумеется, это обстоятельство определяется видом собственных векторов, т.е. симметрией формы колебаний. Таким образом, поправки к частоте, определяемые нелинейностью, также в этой точке могут быть рассмотрены отдельно для валентных связей и валентных углов. Выражение для частоты колебаний валентных углов, соответствующее меньшей энергии, записывается следующим образом:

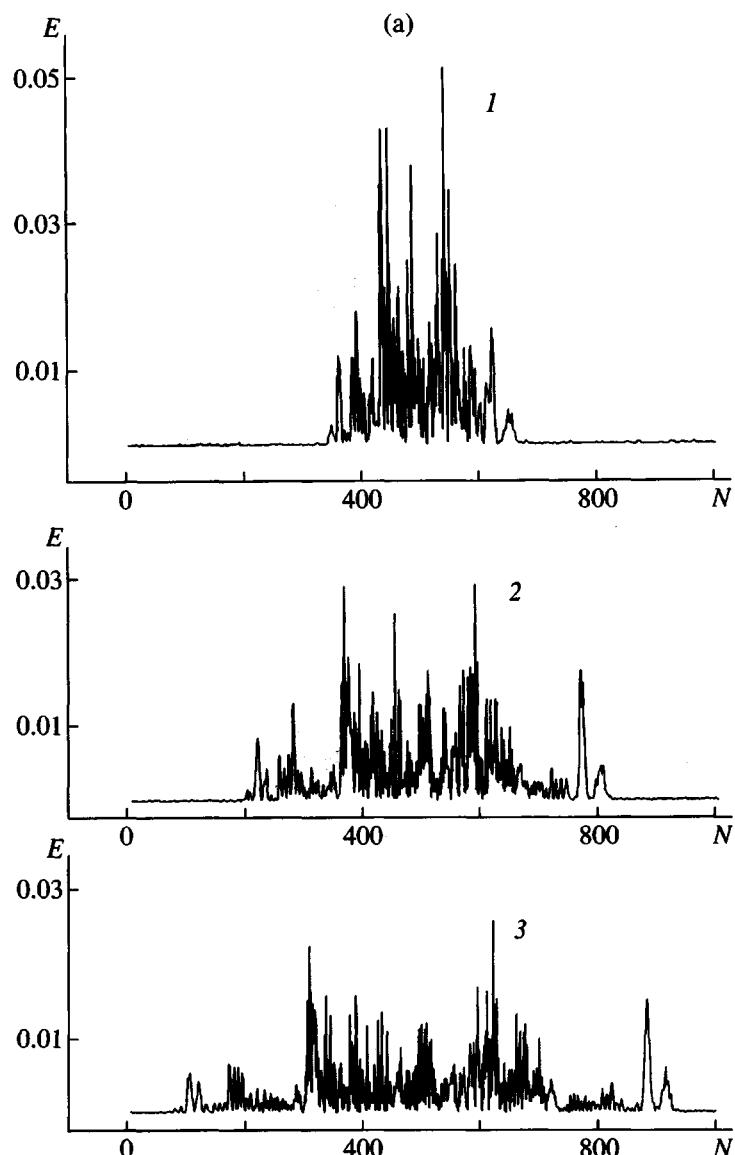
$$\omega_2 = \omega_{02} + \delta(v_2/2\omega_{02}) + \delta^2(\chi_2/2\omega_{02} - v_2^2/2\omega_{02}^3) + |Y|^2 4\beta \operatorname{ctg}^2 \theta_0,$$

где  $Y$  – континуальная переменная, описывающая деформацию валентных углов.

Это соотношение приводит к следующему уравнению для переменной  $Y$ :

$$i(\partial/\partial t - (v_2/2\omega_{02})\partial/\partial z)Y = \omega_{02}Y + (\chi_{12}/2\omega_{02} - v_2^2/\omega_{02}^3)\partial^2 Y/\partial z^2 + 4\beta \operatorname{tg} \theta_0 |X|^2 |X|, \quad (20)$$

представляющему собой модифицированное нелинейное уравнение Шредингера. Солитонное



**Рис. 7.** Распространение теплового возбуждения в трехмерной изолированной молекуле ПЭ при  $T_2 = 180$  (а) и 600 К (б). Время 1.2 (1), 2.5 (2) и 3.5 пс (3).

решение уравнения (20) записывается в виде

$$\operatorname{Re}(Y(z)) = \frac{2\zeta \sin(2\zeta v z + 4(\zeta^2 - \zeta^2)\tau)}{2(\beta \operatorname{tg} \theta_0)^{1/2} \operatorname{ch} 2\zeta(vz + 4\zeta\tau)} \quad (21)$$

Здесь  $\tau = t + (v_z/2\omega_{02})z$ ,  $v = (\chi_2/2\omega_{02} - v_z^2/\omega_{02}^2)^{1/2}$ ,  $\zeta$  определяет амплитуду и ширину солитона, а  $\zeta$  — его скорость. Уравнение для переменной  $X$  решается аналогично.

В настоящей работе такие солитоны впервые удалось обнаружить, не задавая при этом специально их параметры, а наблюдая “рождение” из теплового фона. Это обстоятельство подтверждает предположение о том, что солитоны такого типа играют существенную роль в переносе тепла. Их

ширина равна 25–30 групп  $\text{CH}_2$ , период колебаний 0.1 пс. Таким образом, частота колебаний составляет около 10 МГц. На рис. 5 приведены конфигурации фрагмента цепи, соответствующие минимальному и максимальному модулю скорости основного колебания, а на рис. 6 представлена доля энергии, заключенной в таком солитоне, в зависимости от температуры теплового возбуждения.

### ТРЕХМЕРНЫЙ СЛУЧАЙ

Расчеты показали, что в отличие от плоской цепочки, в этом случае сверхзвуковые солитоны не формируются, и передний фронт теплового возбуждения распространяется со скоростью звука. При низких значениях  $T_2$  нормальная тепло-

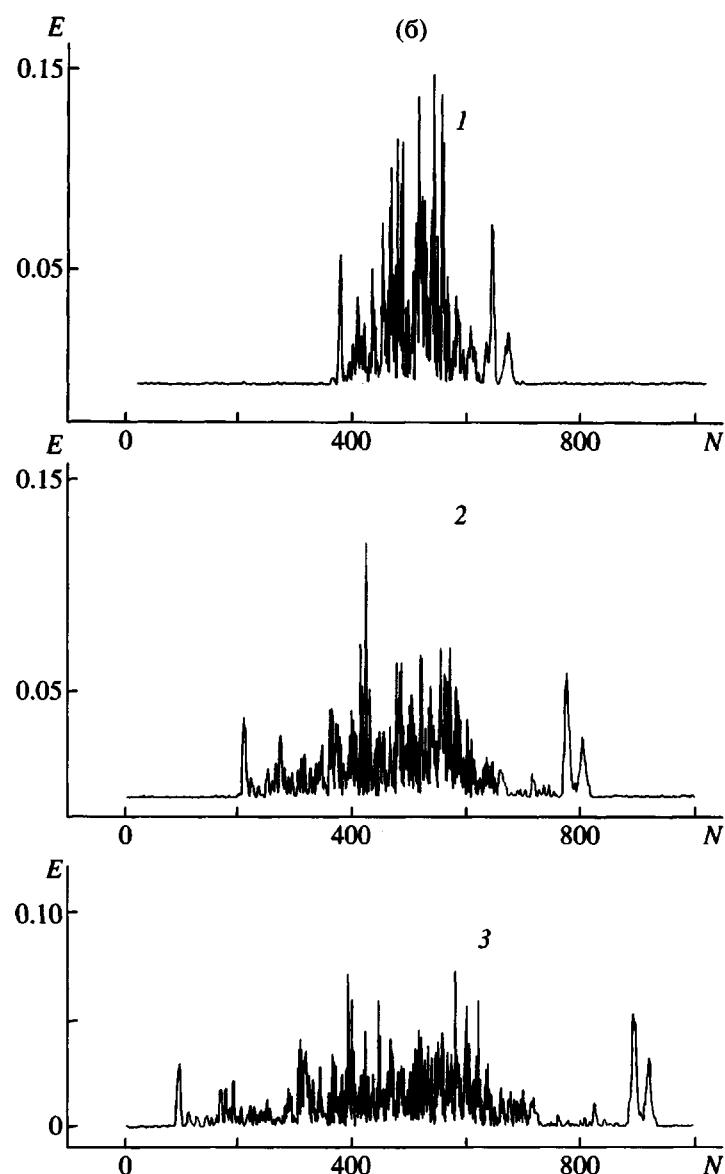
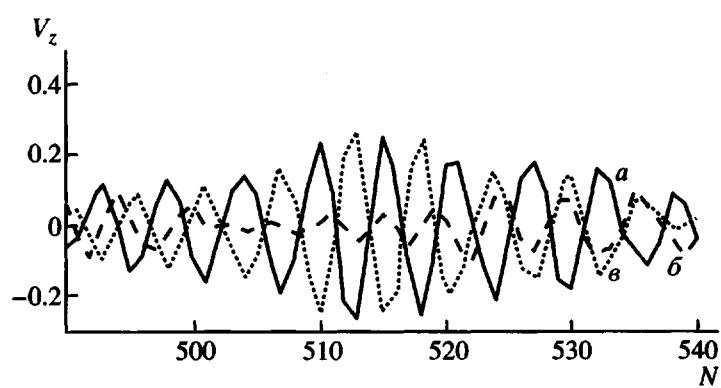


Рис. 7. Окончание.

Рис. 8. Высокочастотный солитон в трехмерной изолированной молекуле ПЭ при  $T_2 = 500$  К. Время 2.125 (а), 2.150 (б) и 2.175 пс (в).

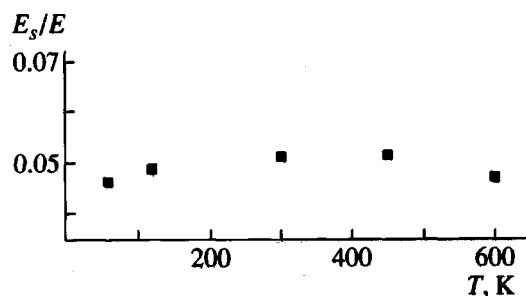


Рис. 9. Зависимость доли энергии, заключенной в высокочастотном солитоне, от температуры теплового возбуждения (трехмерный случай).

проводность не наблюдается. Начиная с температуры  $T_2 = 400$  К, часть энергии переносится по механизму Фурье-теплопроводности.

Ниже приводятся два набора графиков, описывающих состояние цепочки в последовательные моменты времени при двух различных температурах – 180 К (в зоне, соответствующей аномальной теплопроводности) и 600 К (в зоне, соответствующей нормальной теплопроводности). Очевидное отличие между этими сериями в том, что при большей температуре формируется нормальный пологий фронт распространения тепла, соответствующий закону Фурье, а при меньшей температуре ситуация аналогична случаю двумерной динамики цепи: тепло распространяется отдельными импульсами. В обеих сериях можно обнаружить импульсы, обгоняющие тепловой поток и сохраняющие свою индивидуальность. Их скорость очень близка к скорости звука, а энергия не зависит от начальной температуры нагретого участка цепи. Кроме того, наличие таких импульсов никак не оказывается, по-видимому, на типе процесса теплопереноса в системе. Можно все же предположить, что эти возбуждения соответствуют сверхзвуковым солитонам растяжения, а относительная малость и постоянство скорости связаны с наличием дополнительного канала рассеяния энергии. Отметим, наконец, что солитоны огибающих, обнаруженные в двумерной модели, возникают естественным образом и в пространственном случае.

На рис. 7 показано распространение теплового возбуждения при температуре  $T_2 = 180$  и 600 К соответственно.

На рис. 8 и 9 приведены профиль высокочастотного солитона, а также его вклад в тепловую энергию системы в зависимости от температуры теплового возбуждения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выделены солитоны двух типов, которые могут быть инициированы в полимерной цепи, и рассчитан вклад солитонов каждого типа в тепловую энергию в зависимости от температуры.

Показано, что элементарные возбуждения нелинейной полимерной цепи, которые ранее удавалось реализовать при специальных начальных условиях, соответствующих аналитически определенным солитонным решениям, инициируются естественным образом при моделировании тепловых потоков в полимерных цепях.

Это относится как к длинноволновым (солитоны растяжения), так и к коротковолновым возбуждениям (солитоны огибающих). Учет пространственного характера нелинейной динамики полимерной цепи приводит к формированию нормального теплового фронта при сохранении возбуждений солитонного типа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел. М.: Изд-во иностр. лит., 1956.
2. Fermi E., Pasta J., Ulam S. // Studies of Nonlinear Problems. Report. № LA-1940, Los Alamos, 1955.
3. Zabusky N.J., Kruskal M.D. // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 15. № 2. P. 240.
4. Ньюэлл А. Солитоны в математике и физике. М.: Мир, 1989.
5. Lepri S., Livi R., Politi A. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 10. P. 1896.
6. Jackson E.A., Mistriotis A.D. // J. Phys., Cond. Matt. 1989. V. 1. № 7. P. 1223.
7. Nishiguchi N., Sakuma T. // J. Phys., Cond. Matt. 1990. V. 2. № 12. P. 7575.
8. Narayamurti V., Varma S. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. № 6. P. 1105.
9. Lepri S., Livi R., Politi A. // Europhys. Lett. 1998. V. 43. № 3. P. 271.
10. Hatano T. // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. № 1.
11. Mimnagh D.J.R., Ballentine L.E. // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. № 5. P. 5332.
12. Hu B., Li B., Zhao H. // Phys. Rev. E. 1998. V. 57. № 3. P. 2992.
13. Гендельман О.В., Маневич Л.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1992. Т. 102. № 2(8). С. 511.
14. Балабаев Н.К., Гендельман О.В., Маневич Л.И. // Проблемы нелинейной механики и физики материалов. Днепропетровск, 1999.
15. Gendelman O.V., Manevitch L.I. // Macromol. Theory and Simul. 1998. V. 7. № 3. P. 591.
16. Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. 1939. № 7. P. 506.
17. Pitzer K.S. // J. Chem. Phys. 1940. № 8. P. 711.

# The Formation of Soliton-Type Nonlinear Excitations during Heat Transfer in a Crystalline Poly(ethylene) Chain

O. V. Gendel'man, K. E. Kuporosov, and L. I. Manevich

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

**Abstract**—It was shown by analytical calculations and molecular dynamics simulations that the process of heat transfer in a macromolecular chain of crystalline poly(ethylene) is related to propagation of localized nonlinear soliton-type excitations. In this case, molecular mobility and heat transfer are due to both the long-wave solitons of stretching and the short-wave solitons related to envelopes. The characteristics of solitons of both types were calculated and their contribution to the thermal energy was determined for the two-dimensional and three-dimensional models of a macromolecular chain.