УДК 541.64: 539.199

ПЕРЕНОС ТЕПЛА В ЦЕПИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА

А.Л. Матвеева, студент; Е.С. Савин, доцент

кафедра Высшей и прикладной математики

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: kartashov@mitht.ru

В области низких температур в рамках приближения неподвижных соседних цепей рассматривается процесс переноса тепла в цепи ориентированного кристаллического полимера. Теплоперенос обусловлен распространением локализованных нелинейных возбуждений солитонного типа – кинков и бризеров. Определены характеристики нелинейных возбуждений обоих типов. С точки зрения переноса энергии кинки и бризеры являются более эффективными, чем линейные возбуждения, состоящие из гармонических волн (фононов).

A process of heat transport in the circuit of an oriented crystalline polymer in the range of low temperatures within the limits of approximation of stationary neighboring circuits were considered. The heat transport is caused by transmission of local nonlinear excitations of soliton type – kinks and breathers. Characteristics of nonlinear excitations of both types were determined. From the viewpoint of energy transport, kinks and breathers are more effective than linear excitations consisting of harmonic waves (phonons).

Ключевые слова: *теплопроводность, кинк, бризер, фонон, энергия, импульс, солитон.*

Key words: *thermal conduction, kink, breather, phonon, energy, pulse, soliton.*

В твердом теле, где имеется градиент температуры, происходит перенос энергии от более нагретых участков к менее нагретым. Этот перенос называется теплопроводностью, а поток энергии, возникающий в отсутствие макроскопического движения, - потоком тепла [1]. В неметаллических твердых телах перенос тепла может быть реализован только за счёт колебательно-волновых процессов в кристаллической решётке, т.е. колебаний атомов около положений их равновесия. Данные колебания описываются нелинейными дифференциальными уравнениями в частных производных, и до недавнего времени при решении этих уравнений нелинейные эффекты учитывали по теории возмущений. Между тем в последнее время выяснилось, что определённые типы нелинейных уравнений можно исследовать, не прибегая к привычной процедуре линеаризации, и что они допускают решения, которые нельзя получить не в каком конечном порядке теории возмущений для линейных мод.

Прогресс в изучении нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных, достигнутый с помощью как аналитических методов (метода обратной задачи теории рассеяния – МОЗР [2], преобразований Бэклунда [3], Дарбу [4], Хироты [5], метода Уолквиста-Эстабрука [6] и ряда других), так и численных методов [7,8], позволил добиться важных и интересных результатов при изучении целого ряда физических явлений, в частности и при исследовании теплопроводности твёрдых тел. Существенно нелинейные образования (кинки, бризеры и т.д.), являющиеся решениями эволюционных дифференциальных уравнений, могут представлять совсем другие типы решений, чем линейные моды, и их следует считать столь же фундаментальными. Значение этих нелинейных возбуждений велико потому, что они несут важную информацию о структуре среды и играют большую роль в энергетических процессах, явлениях переноса и т.д.

В настоящей работе рассматривается задача нахождения возбуждённых состояний в цепи линейного кристаллического полимера. В силу сравнительно слабого взаимодействия между цепями в таких полимерах (полиэтилен, полипропилен и т.д.) осуществляется почти одномерные условия переноса тепла. В качестве модели такого полимера рассматривается одномерная цепочка атомов в потенциальном поле, описывающем воздействие окружающих ее цепей.

Гамильтониан такой системы имеет вид

$$H = \sum_k \dot{\Phi}_k^2 + (\Phi_k - \Phi_{k+1})^2 + V(\Phi_k). \qquad (1)$$

Здесь $\Phi_k(t)$ – смещение k-того атома, масса которого принята равной единице, первое слагаемое – кинетическая энергия, второе – «градиентное» взаимодействие между соседними атомами, последнее – внешнее поле.

При малой вариации $\Phi_k(x,t)$ при изменении k можно перейти к континуальному пределу для H, что приводит к нелинейному дифференциальному уравнению Клейна-Гордона:

$$\Phi_{tt}(x,t) - \Phi_{xx}(x,T) = -\frac{dV}{d\Phi}. \qquad (2)$$

В качестве потенциала внешнего поля будем рассматривать периодическую функцию

$$V(\Phi) = 1 - \cos^2\Phi. \qquad (3)$$

Для бесконечной системы введём граничные условия

$$\Phi(t,-\infty) = \Phi(t,+\infty) = 0(mod\ \pi). \qquad (4)$$

Простой класс решений (2) может быть получен в виде бегущих стационарных волн неизменной формы, распространяющихся с постоянной скоростью W. В них зависимость от координаты и времени определяется единым выражением

$$\Phi(x,t) = \Phi(\theta),\ \theta \equiv x - Wt - x_0 \tag{5}$$

где x_0 - произвольная постоянная.

При переходе к переменной θ уравнение (2) преобразуется к виду

$$(1 - W^2)\Phi_{\theta\theta} = \sin 2\Phi. \tag{6}$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$(1 - W^2)\Phi_\theta^2 = C - \cos 2\Phi \tag{7}$$

где C – постоянная интегрирования.

Рассмотрим случай скоростей $W^2 < 1$. Извлекая квадратный корень от обеих частей уравнения (7) и интегрируя, получаем

$$\int_{\Phi_0}^{\Phi(\theta)} \frac{d\Phi}{\sqrt{C - \cos 2\Phi}} = \varepsilon\gamma\theta, \tag{8}$$

где $\varepsilon = \pm 1$, $\gamma = (1 - W^2)^{-1/2}$.

При $C = 1$, полагая $\Phi_0 = \pi/2$, преобразуем уравнение (8) к виду

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \int_{\pi/2}^{\Phi(\theta)} \frac{d\Phi}{\sin\Phi} = \varepsilon\gamma\theta.$$

После вычисления интеграла получим

$$\Phi(x,t) = 2arctg\left[\exp\left(\sqrt{2}\varepsilon\gamma\theta\right)\right]. \tag{9}$$

Возбуждения (9), имеющие разные асимптотические значения при $\theta \to \pm\infty$, являются топологическими солитонами, или кинками. Если $\varepsilon = 1$, то, согласно (9), изменение координаты θ в интервале от $-\infty$ до ∞ сопровождается изменением функции от 0 до π, так что такое возбуждение – кинк. Если $\varepsilon = -1$, то изменение θ от $-\infty$ до ∞ сопровождается уменьшением функции от π до 0 (такое возбуждение – антикинк).

Вычислим энергию и импульс солитона. Согласно (1) энергия

$$E = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx\left[\Phi_t^2 + \Phi_x^2 + 2(1 - \cos^2\Phi)\right], \tag{10}$$

импульс

$$P = -\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_t \Phi_x dx. \tag{11}$$

Учитывая равенство

$$\Phi_t(\theta) = -W\Phi_\theta(\theta) \tag{12}$$

можно преобразовать выражения (10) и (11) к виду

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_\theta^2(\theta)d\theta; \tag{13}$$

$$P = W \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_\theta^2(\theta)d\theta.$$

Из (9) следует, что функция $\Phi_\theta(\theta) = \sqrt{2}\varepsilon\gamma\ sch\left(\sqrt{2}\gamma\theta\right)$.

Используя это значение, можно с помощью (13) вычислить энергию и импульс

$$E = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{1 - W^2}};\quad P = \frac{2\sqrt{2}W}{\sqrt{1 - W^2}}. \tag{14}$$

При $C > 1$ уравнение (8) сводится к уравнению

$$\int_{\pi/2}^{\Phi} \frac{d\Phi}{\sqrt{A + \sin^2\Phi}} = \sqrt{2}\varepsilon\gamma\theta, \tag{15}$$

где $A = \frac{C-1}{2} > 0\ (0 \le A \le 1)$.

Перейдём к новой переменной $t = \cos\Phi$ и введём с помощью соотношения

$$A = k_1^2/k^2,\ k_1^2 = 1 - k^2,$$

новый параметр k, изменяющийся в интервале $0 \le k \le 1$. Тогда уравнение (15) преобразуется к виду

$$\int_0^{\cos\Phi} \frac{dt}{\sqrt{(1 - t^2)(1 - k^2t^2)}} = -\frac{\sqrt{2}\varepsilon\gamma\theta}{k}. \tag{16}$$

Учитывая определение эллиптической функции Якоби $sn\,(u,k)$ [9], равенство (16) можно записать в виде

$$\cos\Phi = -\varepsilon\ sn(u,k),\ u = \frac{\sqrt{2}\gamma\theta}{k} \tag{17}$$

или

$$\sin\left(\Phi - \frac{\pi}{2}\right) = \varepsilon\ sn(u,k)$$

и

$$\Phi(\theta) = \arcsin[\varepsilon\ sn(u,k)] + \frac{\pi}{2}. \tag{18}$$

При фиксированном значении модуля k эллиптическая функция Якоби $sn(u,k)$ является нечётной периодической функцией переменной u с периодом $4K(k)$, где $K(k)$ – полный эллиптический интеграл первого рода [9]. Пространственный период l функции (18) относительно переменной θ определяется выражением $l = 4kK(k)/\gamma\sqrt{2}$.

В случае $|C| < 1$ уравнение (8) можно записать в виде

$$\int_{\pi/2}^{\Phi(\theta)} \frac{d\Phi}{\sqrt{\sin^2\Phi - B}} = \sqrt{2}\varepsilon\gamma\theta, \tag{19}$$

где $2B = 1 - C > 0,\ 0 < B < 1/2$

Положим $B = 1 - k^2 = k_1^2$ и введём новую переменную $t = \sin\Phi$, тогда уравнение (19) преобразуется к виду

$$\int_1^{\sin\Phi} \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(t^2-k_1^2)}} = \sqrt{2}\varepsilon\gamma\theta. \qquad (20)$$

Учитывая определение функции Якоби $dn\,(u,k)$ [9], из (20) получаем

$$\Phi(\theta) = \arcsin dn(u,k),\ u = \sqrt{2}\gamma\theta. \qquad (21)$$

Функция $dn(u,k)$ является чётной периодической функцией переменной u с периодом $2K(k)$. При $u = 0$ она имеет максимальное значение, равное единице. При $\pm K(k)$ её минимальные значения равны k_1. Таким образом, смещение атомов изменяется в пределах от максимального значения π до минимального значения $\Phi_0 = \arcsin k_1$, т.е. такое решение является осциллирующим.

Другие решения уравнения (2) будем искать с помощью преобразования, допускающего разделение переменных

$$\Phi(x,t) = 2arctg[f(x)g(t)]. \qquad (22)$$

Функции f и g удовлетворяют уравнению

$$\begin{aligned}(1+f^2g^2)(fg_{tt}-gf_{xx}) + \\ +2fg(g^2f_x^2 - f^2g_t^2) = \\ = -2fg(1-f^2g^2).\end{aligned} \qquad (23)$$

В уравнении (23) содержатся лишь степени f и g, и это позволяет предположить, что решения f и g удовлетворяют отношениям вида

$$\begin{aligned}(f')^2 = Af^4 + Bf^2 + C,\\ (g')^2 = Dg^4 + Eg^2 + F.\end{aligned} \qquad (24)$$

Из последних уравнений получим

$$\begin{aligned}f'' = 2Af^3 + Bf,\\ g'' = 2Dg^3 + Eg.\end{aligned} \qquad (25)$$

Подстановка выражений (24), (25) в уравнение (23) даёт

$$\begin{aligned}f^2(A+F) - 2g^2(D+C) + \\ +(B-E-2) - \\ -f^2g^2(B-E-2) = 0.\end{aligned} \qquad (26)$$

Если мы положим $-A = F = \alpha$; $B = E + 2 = \beta$; $C = -D = \gamma$, где α, β, γ - постоянные, то мы получим для f и g уравнения

$$\begin{aligned}(f_x')^2 = -\alpha f^4 + \beta f^2 + \gamma,\\ (g_t')^2 = -\gamma g^4 + (\beta-2)g^2 + \alpha.\end{aligned} \qquad (27)$$

Рассмотрим решения, соответствующие некоторым значениям постоянных в (27).

В случае $\alpha = 0$, $\gamma = 1$ при $\beta > 2$ имеется два класса решений системы уравнений (27). В первом случае для выражения (22) получим

$$\Phi(x,t) = 2arctg\left\{\frac{W\,sh(\gamma_0 x)}{ch(W\gamma_0 t)}\right\}. \qquad (28)$$

Здесь

$\sqrt{\frac{\beta-2}{\beta}}$=W, $\sqrt{\beta} = \gamma_0 \equiv (1-W^2)^{-1/2}$.

Функция (28) описывает взаимодействие двух кинков, движущихся со скоростями W и $-W$.

Во втором случае находим

$$\Phi(x,t) = 2arctg\left\{\frac{sh(W\gamma_0 t)}{W ch(\gamma_0 x)}\right\}. \qquad (29)$$

Функция (29) описывает столкновения кинка и антикинка.

Рассмотрим случай, когда при значениях $\alpha = 0$, $\gamma = 1$ выполняется неравенство $0 < \beta < 2$. В этом случае решения системы уравнений (27) определяют функцию

$$\Phi(x,t) = 2arctg\left\{tg\nu\frac{\sin(t\cos\nu)}{ch(x\sin\nu)}\right\}. \qquad (30)$$

где $tg\nu = (\frac{\beta}{2-\beta})^{1/2}$.

Решение (30) представляет собой локализованный пульсирующий объект – связанное состояние кинка с антикинком (бризер).

Учитывая преобразование Лоренца при переходе от покоящегося бризера к бризеру, перемещающемуся со скоростью W, для полной энергии (10) и полного импульса (11) бризера получим

$$E_б = \frac{4\sqrt{2}\sin\nu}{\sqrt{1-W^2}};\ P_б = \frac{4\sqrt{2}W\sin\nu}{\sqrt{1-W^2}}. \qquad (31)$$

Согласно (14) суммарная энергия свободных кинка и антикинка равна $4\sqrt{2}(1-W^2)^{-1/2}$. Следовательно, при образовании бризера выделяется энергия

$$E_{св} = \frac{4\sqrt{2}(1-\sin\nu)}{\sqrt{1-W^2}}. \qquad (32)$$

При $\beta \to 2$, $\nu \to \frac{\pi}{2}$ энергия связи (32) стремится к нулю и бризер распадается на кинк и антикинк.

Для построения более общих решений уравнения (2) с потенциалом (3) можно использовать различные методы, в частности преобразование Бэклунда. Дифференциальное эволюционное уравнение, имеющее преобразование Бэклунда, является полностью интегрируемым [10,11]. Это преобразование приводит к уравнениям, которые по какому-либо известному решению исходного уравнения позволяют найти новое, более сложное решение, содержащее произвольный параметр. Конкретное значение этого параметра определяет структуру нового решения. С помощью преобразования Бэклунда можно получить иерархию решений уравнения (2), начинающуюся с «вакуумного» решения $\Phi \equiv 0$.

Введением новых переменных: $\xi = \frac{x-t}{2}$ и $\tau = \frac{x+t}{2}$ уравнение (2) можно привести к виду

$$\Phi_{\xi\tau}(\xi,\tau) = \sin 2\Phi(\xi,\tau). \tag{33}$$

Следуя [12], для уравнения (33) получим следующую систему двух уравнений, определяющих преобразование Бэклунда, относительно двух частных решений Φ и $\overline{\Phi}$ уравнения (33):

$$\frac{1}{2}(\Phi + \overline{\Phi})_{\xi} = \alpha \sin(\Phi - \overline{\Phi}),$$
$$(\Phi - \overline{\Phi})_{\tau} = \frac{1}{\alpha}\sin(\Phi + \overline{\Phi}). \tag{34}$$

Если дано одно решение Φ_0 уравнения (33), соотношения (34) позволяют сформировать двухпараметрическое семейство зависимых решений. Действительно, простейшее решение уравнения (33) – это $\Phi_0 = 0$; подставляя его в (34), получим два простых дифференциальных уравнений для $\overline{\Phi}$:

$$\frac{1}{2}\overline{\Phi}_{\xi} = -\alpha \sin\overline{\Phi},$$
$$-\overline{\Phi}_{\tau} = \frac{1}{\alpha}\sin\overline{\Phi}. \tag{35}$$

Интегрирование даёт

$$\Phi(\xi,\tau) = 2arctg e^{-2\alpha\xi - \frac{1}{\alpha}\tau + \delta}. \tag{36}$$

Преимущество преобразования (34) заключается в том, что после получения решения (36) для нахождения многосолитонных решений никаких дифференциальных уравнений решать не надо. Действительно, проделаем преобразование (34) от решения Φ_0 к решению $\Phi_1(\alpha_1)$ с параметром преобразования α_1, а затем ещё одно преобразование с параметром α_2 от $\Phi_1(\alpha_1)$ к $\Phi_2(\alpha_1,\alpha_2)$:

$$\frac{\partial\Phi_1}{\partial\xi} = -\frac{\partial\Phi_0}{\partial\xi} + 2\alpha_1\sin(\Phi_0 - \Phi_1),$$
$$\frac{\partial\Phi_2(\alpha_1,\alpha_2)}{\partial\xi} = -\frac{\partial\Phi_1(\alpha_1)}{\partial\xi} + 2\alpha_2\sin(\Phi_1 - \Phi_2).$$

Проделаем эти два шага в обратном порядке:

$$\frac{\partial\overline{\Phi}_1}{\partial\xi} = -\frac{\partial\Phi_0}{\partial\xi} + 2\alpha_2\sin(\Phi_0 - \overline{\Phi}_1),$$
$$\frac{\partial\Phi_2(\alpha_2,\alpha_1)}{\partial\xi} = -\frac{\partial\overline{\Phi}_1(\alpha_2)}{\partial\xi} + 2\alpha_1\sin(\overline{\Phi}_1 - \Phi_2).$$

Приравняв

$$\partial\Phi_2(\alpha_1,\alpha_2)/\partial\xi = \partial\Phi_2(\alpha_2,\alpha_1)/\partial\xi,$$

получим

$$\frac{\partial\Phi_0}{\partial\xi} - 2\alpha_1\sin(\Phi_0 - \Phi_1) + 2\alpha_2\sin(\Phi_1 - \Phi_2) =$$
$$= \frac{\partial\Phi_0}{\partial\xi} - 2\alpha_2\sin(\Phi_0 - \overline{\Phi}_1) + 2\alpha_1\sin(\overline{\Phi}_1 - \Phi) \tag{37}$$

Выражение (37) можно привести к виду при $\Phi_0 = 0$

$$\Phi_2(\alpha_1,\alpha_2) = 2arctg\left[\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1} tg\frac{\Phi_1 - \overline{\Phi}_1}{2}\right]. \tag{38}$$

Если $\Phi_0 = 0$, то Φ_1 и $\overline{\Phi}_1$, будут решениями типа единичного кинка (36), и для двухсолитонного решения получим

$$\Phi_2(\alpha_1,\alpha_2) = 2arctg\left[\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1}\frac{e^{\theta_1} - e^{\theta_2}}{1 + e^{\theta_1+\theta_2}}\right], \tag{39}$$

Формула (39) описывает лобовое столкновение кинка и антикинка с противоположными и разными скоростями.

Принимая за исходное решение $\Phi_1(\alpha_1)$ и снова используя соотношение (34) для $\Phi_1(\alpha_1)$, $\Phi_2(\alpha_1,\alpha_2)$, $\Phi_2(\alpha_1,\alpha_3)$ и $\Phi_3(\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3)$ получаем трёхсолитонное решение. Проделав N раз указанную процедуру, можно получить N-солитонное решение.

В настоящее время не вызывает сомнений необходимость учёта вклада одно- и двухпараметрических (бризерных) солитонов в различные свойства твёрдых тел. Бризеры представляют собой наиболее общий вид солитонных возбуждений, включая линейные волны и кинки как предельные случаи.

В общем случае возбуждённые состояния нелинейных конденсированных сред можно описывать в терминах газов частиц трёх сортов: элементарных возбуждений (линейных волн – фононов), кинков и бризеров, которые взаимодействуют друг с другом и находятся в состоянии термодинамического равновесия.

В нашем случае дифференциальное уравнение (2) с потенциалом (3), предлагаемое для описания свойств полимерной макромолекулы, является полностью интегрируемым нелинейным дифференциальным уравнением. А в системах, описываемых такими уравнениями, солитоны не взаимодействуют – в процессе взаимодействия они не теряют индивидуальность, сохраняя физически важные характеристики (энергия и импульс). Поэтому в интегрируемых системах энергия возбуждения представляет собой сумму энергий солитонов разного типа (кинков, одно- и двухпараметрических солитонов) и энергий элементарных возбуждений.

По этой причине при низких температурах, когда справедливо используемое нами длинноволновое приближение при получении уравнения (2), основным механизмом переноса тепла оказывается так называемый баллистический поток, т.е поток низкоэнергетических возбуждений солитонного типа, не сопровождающийся рассеянием энергии и перекачкой её в другие моды, а значит, и не приводящей 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 солитоно-подобных возбуждений.

В заключение отметим, что уравнение (2) с потенциалом (3), имеющее солитонные решения, позволяет описать существенные свойства большого числа других физических явлений (динамики дислокации, свойств ферромагнетиков, джозефсоновских линий передачи, поведения волн зарядовой плотности, фазовых переходов в молекулярных кристаллах, поверхностных эпитаксиальных структур и т.д.), в тех случаях, когда есть основания применять предлагаемую форму периодического потенциала.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов, Э. М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел / Э. М. Карташов. – М. : Высшая школа, 2001. – 550 с.
2. Теория солитонов: Метод обратной задачи рассеяния / В. Е. Захаров, С. В. Манаков, С. П. Новиков, Л. П. Питаевский. – М. : Наука, 1980. – 319 с.
3. Lamb, G. L. Bäcklund transformations for certain nonlinear evolution equations / G. L. Lamb // J. Math. Phys. – 1974. – Vol. 15. – P. 2157–2165.
4. Бабич, М. В. Теории поля и статистической физики / М. Б. Бабич, В. Б. Матвеев, М. А. Саль // Вопросы квантовой теории физики поля. – 1985. – Вып. 5. – С. 79–87.
5. Hirota, R. A new form of Bäcklund transformation and its relation to the inverse scattering problem / R. Hirota // Prog. Theoret. Phys. – 1974. – Vol. 52. – P. 1498–1512.
6. Wahlquist, H. D. Prolongation structures and nonlinear evolution equations / H. D. Wahlquist, F. B. Estabrook // J. Math. Phys. – 1976. – Vol. 17. – P. 1293–1297.
7. Perring, I. K. A model unifield equation / I. K. Perring, T. H. R. Skyrme // Nucl. Phys. – 1962. – Vol. 31. – P. 550–555.
8. Кудрявцев, А. Е. Солитоноподобные решения для хиггсовного скалярного поля / А. Е. Кудрявцев // Письма в ЖЭТФ. – 1975. – Т. 22. – С. 82–83
9. Градштейн, М. С. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений / М. С. Градштейн, И. М. Рыжик. – М. : Наука, 1971. – 1108 с.
10. Ньюэлл, А. Солитоны в математике и физике / А. Ньюэлл. – М. : Мир, 1989. – 324 с.
11. Абловиц, М. Солитоны и метод обратной задачи / М. Абловиц, Х. Сигур. – М. : Мир, 1987. – 480 с.
12. Солитоны и нелинейные волновые уравнения / Р. Додд [и др.]. – М. : Мир, 1988. – 694 с.