Доклады Академии наук СССР
1970. Том 195, № 1

УДК 541.6+517.94 **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Л. С. МАЯНЦ

РАСЧЕТ МЕХАНИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕРА

(Представлено академиком К. А. Андриановым 22 V 1970)

Элементоорганические полимеры, в повторяющиеся звенья которых входят тяжелые атомы (или группы атомов), обладают, по-видимому, своеобразными свойствами, в частности, механическими. Возможность синтеза полимеров, построенных определенным образом, выдвигает задачу предварительного расчета их механических свойств на основе подходящим образом выбранной модели.

Модель линейного полимера, предложенная в ([1]), представляет собой в упрощенном варианте погруженную в вязкую среду цепочку шаров, связанных пружинами. Приближенный (в пренебрежении массами) расчет продольных смещений шаров в такой модели под действием приложенной к ее концу постоянной силы позволил предсказать ряд основных закономерностей поведения линейных полимеров. Однако, если сила не является постоянной, то такое приближение, вообще говоря, непригодно, и учет масс шаров становится необходимым. Насколько мне известно, такая задача до сих пор не была решена.

В настоящей работе предлагается общий метод численного расчета движения в вязкой среде (с независящей от времени вязкостью) системы материальных точек, связанных упругими силами, при наличии внешних сил. Рассмотрено применение этого метода к прямолинейной модели линейного полимера с различными массами. Для частного случая, когда все массы одинаковы, дается решение задачи в общем виде. Метод может быть, конечно, использован и для рассмотрения различных других частных случаев.

Продольное движение модели (из n шаров различной массы), к концу которой приложена сила, в случае равенства коэффициентов упругости всех пружин определяется системой n дифференциальных уравнений второго порядка с постоянными коэффициентами

$$\begin{gathered} m_1 \frac{d^2x_1}{dt^2} + r\frac{dx_1}{dt} + k(x_1 - x_2) = 0, \\ m_i \frac{d^2x_i}{dt^2} + r\frac{dx_i}{dt} + k(2x_i - x_{i-1} - x_{i+1}) = 0, \quad (i = 2, \ldots, n-1), \\ m_n \frac{d^2x_n}{dt^2} + r\frac{dx_n}{dt} + k(x_n - x_{n-1}) = f(t) \end{gathered} \tag{1}$$

и начальными условиями $x_i|_{t=0} = \alpha_i^{(1)}$; $\left. dx_i/dt\right|_{t=0} = \alpha_i^{(2)}$

или в матричном виде

$$M\frac{d^2x}{dt^2} + R\frac{dx}{dt} + Kx = F(t), \quad x|_{t=0} = \alpha^{(1)}; \quad \left.\frac{dx}{dt}\right|_{t=0} = \alpha^{(2)}. \tag{2}$$

Рассмотрим систему n дифференциальных уравнений N-го порядка с постоянными коэффициентами, имеющую в матричной записи вид

$$\sum_{j=0}^{N} A_j \frac{d^jx}{dt^j} = F(t) \qquad (A_j \text{ — квадратные матрицы}), \tag{3}$$

при начальных условиях $\left.\dfrac{d^{j-1}x}{dt^{j-1}}\right|_{t=0} = \alpha^{(j)}$ $(j = 1, 2, \ldots N)$. Введем столбцовую матрицу q, имеющую в блочной записи вид

$$q = (q^{(1)} \vdots q^{(2)} \vdots \cdots \vdots q^{(N)}), \tag{4}$$

где $q^{(j)} = d^{j-1}x / dt^{j-1}$, $q^{(1)} = x$, и считая $|A_N| \neq 0$, перепишем (3) в виде

$$dq / dt = Bq + \Phi(t). \tag{5}$$

Здесь

$$B = \begin{Vmatrix} 0 & E & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & 0 & E & \ldots & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ -B_0 & -B_1 & -B_2 & \ldots & -B_{N-1} \end{Vmatrix} \tag{6}$$

$$B_j = A_N^{-1} A_j \ (j = 0, 1, \ldots, N); \ \Phi(t) = (0 \vdots 0 \vdots \cdots \vdots A_N^{-1}(F(t)),$$

E — единичная матрица n-го порядка. Начальные условия при этом принимают вид $q_{t=0} = \alpha$, где $\alpha = (\alpha^{(1)} \vdots \cdots \vdots \alpha^{(N)})$.

Решением (5) при заданных начальных условиях является [2, 3]

$$q = \int_0^t e^{B(t-\tau)} \Phi(\tau)\, d\tau + e^{Bt}\alpha. \tag{7}$$

Записав матрицу $e^{Bt} \equiv Q(t)$ в блочном виде

$$Q(t) = \| Q_{js}(t) \| \quad (j, s = 1, 2, \ldots, N) \tag{8}$$

и учитывая блочный вид столбцовых матриц q, $\Phi(t)$ и α, получим из (7) искомое решение уравнения (3) в виде

$$x = \int_0^t Q_{1N}(t-\tau) A_N^{-1} F(\tau)\, d\tau + \sum_{j=1}^{N} Q_{1j}(t) \alpha^{(j)}. \tag{9}$$

Воспользуемся теперь разложением функции от матрицы по компонентам [2] и ограничимся сначала случаем, когда все собственные числа λ_l $(l = 1, 2, \ldots, nN)$ матрицы B различны. В этом случае

$$Q(t) = \sum_{l=1}^{nN} e^{\lambda_l t} Z_l, \tag{10}$$

где Z_l — компонента матрицы B, соответствующая λ_l, а потому

$$Q_{1j}(t) = \sum_{l=1}^{nN} e^{\lambda_l t} Z_l^{(1j)}, \tag{11}$$

где $Z_l^{(1j)}$ — соответствующий блок матрицы Z_l.

С учетом (11) формула (9) принимает вид

$$x = \sum_{l=1}^{nN} Z_l^{(1N)} A_N^{-1} \int_0^t F(\tau) e^{\lambda_l (t-\tau)}\, d\tau + \sum_{l=1}^{nN} e^{\lambda_l t} \sum_{j=1}^{N} Z_l^{(1j)} \alpha^{(j)}. \tag{12}$$

Пусть столбцовые матрицы u_l и v_l являются собственными столбцами матриц B и $\tilde{B}$, соответственно, т. е.

$$Bu_l = \lambda_l u_l; \quad \tilde{B} v_l = \lambda_l v_l \quad (l = 1, 2, \ldots, nN). \tag{13}$$

Тогда, если $\tilde{v}_l u_l = N_l$, то

$$Z_l = N_l^{-1} u_l \tilde{v}_l. \tag{14}$$

Записав u_l и v_l в $u_l = (u_l^{(1)} \vdots \cdots \vdots u_l^{(N)})$, $v_l = (v_l^{(1)} \vdots \cdots \vdots v_l^{(N)})$, найдем

$$Z_l^{(1j)} = N_l^{-1} u_l^{(1)} \tilde{v}_l^{(j)}. \tag{15}$$

Из (13), с учетом (6) и блочного вида u_l и v_l, следует

$$u_l^{(j)} = \lambda_l^{j-1} u_l^{(1)}; \quad v_l^{(j)} = \sum_{s=0}^{N-j} \lambda_l^s \tilde{B}_{s+j} v_l^{(N)} \ (j = 1, 2, \ldots, N), \tag{16}$$

причем удовлетворяются равенства

$$\left(\sum_{j=0}^{N} \lambda_l^j B_j\right) u_l^{(1)} = 0, \tag{17}$$

$$\tilde{v}_l^{(N)} \left(\sum_{j=0}^{N} \lambda_l^j B_j\right) = 0. \tag{18}$$

Таким образом, для вычисления $Z_l^{(1j)}$ по формуле (15) нужно сначала найти корни λ_l векового уравнения

$$\left|\sum_{j=0}^{N} \lambda^j B_j\right| = 0 \tag{19}$$

и затем для каждого λ_l, путем решения соответствующей системы линейных алгебраических уравнений n-го порядка, найти $u_l^{(1)}$ и $v_l^{(N)}$, удовлетворяющие (17) и, соответственно, (18). В случае необходимости $v_l^{(j)}$ вычисляется по формуле (16). Если же $\alpha = 0$, то формула (12) соответствующим образом упрощается. С учетом (16)

$$N_l = \tilde{v}_l^{(N)} \left(\sum_{s=1}^{N} s\lambda_l^{s-1} B_s\right) u_l^{(1)}. \tag{20}$$

Если все матрицы A_j ($j = 0, 1, \ldots, N$) являются симметрическими, вычисления упрощаются. В этом случае, как следует из (17), (18) и (6),

$$v_l^{(N)} = A_N u_l^{(1)}, \tag{21}$$

вследствие чего из (15) и (20) получается, соответственно,

$$Z_l^{(1N)} = N_l^{-1} u_l^{(1)} \tilde{u}_l^{(1)} A_N, \tag{22}$$

$$N_l = \tilde{u}_l^{(1)} \left(\sum_{s=1}^{N} s\lambda_l^{s-1} A_s\right) u^{(1)}. \tag{23}$$

Если матрица B имеет кратные собственные числа, но простую структуру, или же не имеет простой структуры, то вычисления несколько усложняются. В последнем случае компоненты Z_{lk}, соответствующие кратному собственному числу λ_l матрицы B, можно строить при помощи легко вычисляемых «жордановых цепочек» столбцов.

Уравнению (2) соответствуют: $N = 2$; $A_0 = K$; $A_1 = R$; $A_2 = M$; $F(t) = (0, 0, \ldots, f(t))$; $v_l^{(2)} = M u_l^{(1)}$. Формулу (12) при условии, что $\alpha = 0$ и все корни λ_l векового уравнения

$$|\lambda^2 M + \lambda R + K| = 0 \tag{24}$$

различны, можно записать в виде

$$x_j = \sum_{l=1}^{2n} x_{j(l)}; \quad x_{j(l)} = N_l^{-1} u_{nl} u_{jl} \int_0^t f(\tau) e^{\lambda_l (t-\tau)} d\tau, \tag{25}$$

где u_{jl} ($j = 1, 2, \ldots, n$) — j-й элемент столбцовой матрицы $u_l^{(1)}$, удовлетворяющей равенству

$$(\lambda_l^2 M + \lambda_l R + K) u_l^{(1)} = 0. \tag{26}$$

Нормировочный коэффициент N_l, согласно (23), определяется в этом случае выражением

$$N_l = \sum_{j=1}^{n} (r + 2\lambda_l m_j) u_{jl}^2. \tag{27}$$

Если λ_l известны, то значения u_{jl} могут быть последовательно вычислены из рекуррентных соотношений, эквивалентных (26),

$$\left.\begin{aligned} u_{j-1,\,l} &= (m_j'\lambda_l^2 + r'\lambda_l + 2) u_{jl} - u_{j+1,\,l} \ (j = n-1,\ n-2, \ldots, 2); \\ u_{n-1,\,l} &= (m_n'\lambda_l^2 + r'\lambda_l + 1) u_{nl}, \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

в которых $m_j' = k^{-1}m_j$, $r' = k^{-1}r$. Выполнение равенства

$$(m_1'\lambda_l^2 + r'\lambda_l + 1)\, u_{1l} = u_{2l} \tag{29}$$

может служить для контроля правильности расчета.

При любых значениях r и m_j $(j = 1, 2, \ldots, n)$ одним из корней векового уравнения (24) является $\lambda_1 = 0$, а соответствующий ему столбец $u_1^{(1)}$, как это следует из (28), можно записать в виде $u_1^{(1)} = (1, 1, \ldots, 1)$. При этом, согласно (27), $N_1 = nr$, а слагаемое $X_{j(1)}$ в (25) имеет вид

$$x_{j\,(1)} = \frac{1}{nr}\int_0^t f(\tau)\, d\tau \quad (j = 1, 2, \ldots, n). \tag{30}$$

Если $f(t) = f_0$ — постоянная сила, то из (30) следует

$$x_{j\,(1)} = \frac{f_0}{nr}\, t, \tag{31}$$

что соответствует поступательному движению всей цепочки как целого с постоянной скоростью $v = f_0 / nr$.

В частном случае $m_j = m$ $(j = 1, 2, \ldots, n)$ удается получить аналитическое выражение для решения уравнения (2). Действительно, в этом случае (28) и (29) можно записать в виде

$$\begin{aligned} &u_{j-1,\,l} + u_{j+1,\,l} = \mu u_{jl} \quad (j = 2, \ldots, n-1); \\ &u_{n-1,\,l} = (\mu - 1)\, u_{nl}; \quad u_{2l} = (\mu - 1)\, u_{1l}, \end{aligned} \tag{32}$$

где

$$\mu = m'\lambda_l^2 + r'\lambda_l + 2. \tag{33}$$

Соотношения (32) выполняются при n различных значениях $\mu = \mu_s$ вида

$$\mu_s = 2\cos\frac{s\pi}{n} \quad (s = 0, 1, \ldots, n-1), \tag{34}$$

если

$$u_{js} = \cos\,(j - 1/2)\,\frac{s\pi}{n} \quad (j = 1, \ldots, n;\ s = 0, 1, \ldots, n-1). \tag{35}$$

Поэтому, как следует из (33), корнями векового уравнения (34) в данном случае являются

$$\lambda_{2s+1} = -r/2m - i\omega_s, \quad \lambda_{2s+2} = -r/2m + i\omega_s \quad (s = 0,\ 1, \ldots, n-1), \tag{36}$$

где

$$\omega_s = \sqrt{\frac{4k}{m}\sin^2\frac{s\pi}{2n} - \frac{r^2}{4m^2}}\,. \tag{37}$$

Теперь из (27), (35) и (36) следует $N_1 = -N_2 = nr$; $N_{2s+1} = -N_{2s+2} = -imn\omega_s$ $(s = 1, 2, \ldots, n-1)$. Поэтому (25) дает

$$x_j = \frac{1}{nr}\int_0^t [1 - e^{-r/m(t-\tau)}]\, f(\tau)\, d\tau + \frac{2}{mn}\sum_{s=1}^{n-1} (-1)^s \omega_s^{-1} \times$$

$$\times \cos\frac{s\pi}{2n}\cos\,(j - 1/2)\,\frac{s\pi}{n}\int_0^t e^{-r/2m\,(t-\tau)}\sin\omega_s (t-\tau)\, f(\tau)\, d\tau. \tag{38}$$

Проблемой расчета движения модели линейного полимера заинтересовал меня А. А. Аскадский. Он же сообщил мне сведения, относящиеся к полимерам. За все это приношу ему свою благодарность.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
7 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, ЖФХ, 23, 563 (1949). [2] Ф. Р. Гантмахер, Теория матриц, М., 1966. [3] И. Г. Петровский, Лекции по теории обыкн. диф., уравн., М.— Л., 1947.