

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Нелинейная динамика зигзагообразных молекулярных цепей

А.В. Савин, Л.И. Маневич, П.Л. Христиансен, А.В. Золотарюк

Рассматриваются нелинейные коллективные возбуждения солитонного типа в зигзагообразных молекулярных цепях. Показано, что переход от одномерной модели прямолинейной цепи к более реалистичной плоской модели зигзагообразной цепи приводит к резкому изменению характера нелинейной динамики. Появляется новый важный фактор — геометрический ангармонизм, обусловленный геометрией цепи. Возможность существования солитонов в этом случае зависит от соотношения физического ангармонизма междоузельного взаимодействия и геометрического ангармонизма, которые имеют противоположные знаки. Рассмотрены три наиболее характерных типа зигзагообразных цепей: двумерная модель альфа-спирали, транзигзаг полиэтилена и зигзагообразная цепь водородных связей. Анализ нелинейной динамики зигзагообразных цепей показал, что зигзагообразная структура накладывает существенные ограничения на динамику солитонов (возможны только конечные, относительно узкие, сверхзвуковые интервалы скоростей солитонов) и может приводить к существованию в цепи сразу нескольких типов акустических солитонов (одновременно могут существовать солитоны растяжения и сжатия). Поэтому учет геометрии цепи необходим для выявления возможности описания физических явлений на языке уединенных волн.

PACS numbers: 02.40.-k, 36.20.-r, 43.25.Rq, 87.15.He

Содержание

1. Введение (255).
2. Солитоны в молекулярной цепи с вторичной структурой (256).
 - 2.1. Обобщенная модель зигзагообразной цепи. 2.2. Малоамплитудные колебания цепи. 2.3. Акустические солитоны сжатия. 2.4. Сверхзвуковые солитоны растяжения.
3. Солитоны растяжения в молекуле полиэтилена (261).
 - 3.1. Плоская модель макромолекулы полиэтилена. 3.2. Малоамплитудные колебания транзигзага. 3.3. Солитоны продольного растяжения транзигзага.
4. Нелинейная динамика плоской зигзагообразной цепи водородных связей (265).
 - 4.1. Модельный потенциал водородной связи. 4.2. Малоамплитудные колебания цепи водородных связей. 4.3. Нелинейная

динамика цепи водородных связей.

5. Заключение (268).
 6. Приложения (268).
 - 6.1. Псевдоспектральный метод нахождения формы солитона.
 - 6.2. Нахождение солитонного решения методом минимизации.
- Список литературы (269).

1. Введение

Развитие современной нелинейной физики привело к открытию новых элементарных механизмов, определяющих на молекулярном уровне протекание многих физических процессов в кристаллах и в других упорядоченных молекулярных системах. Сегодня вполне ясна роль акустических солитонов, обеспечивающих наиболее эффективный механизм переноса энергии в таких, например, процессах, как теплопроводность и разрушение твердых тел [1–4] или распространение сигналов в биологических макромолекулах [5]. Топологические солитоны служат моделями структурных дефектов в полимерных кристаллах, а их подвижность обеспечивает возможность протекания таких процессов, как пластическая деформация [6–8], релаксация [9], предплавление [10]. Роль топологических солитонов при описании структурных переходов и химических реакций обсуждалась в [11–14].

В первых теоретических исследованиях нелинейной динамики макромолекулярных цепей [15–18] рассматривались одномерные (пространственно линейные) модели с положительным по знаку ангармонизмом, в которых учитывались только продольные смещения атомов (молекул) цепи. В таком случае при сближении соседних

А.В. Савин. Государственный институт физико-технических проблем, 119034 Москва, ул. Пречистенка 13/7, Россия
Тел. (095) 248-81-59. Факс (095) 201-24-94
E-mail: asavin@center.chph.ras.ru; alex@savin.msk.ru
Л.И. Маневич. Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 117977 Москва, ул. Косыгина 4, Россия
Тел. (095) 939-75-15. Факс (095) 137-82-84
E-mail: lmanev@center.chph.ras.ru
П.Л. Христиансен (P.L. Christiansen). Department of Mathematical Modelling, Technical University of Denmark, DK-280 Lyngby, Denmark
Tel. 45-4588 1433. Fax 45-4593 1235
E-mail: plc@imm.dtu.dk
А.В. Золотарюк. Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова НАН Украины, 252143 Киев, Украина
Тел. (044) 266-09-43. Факс (044) 266-59-98
E-mail: azolo@gluk.apc.org

Статья поступила 4 июня 1998 г., после доработки 24 октября 1998 г.

узлов цепи сила их отталкивания растет быстрее, чем в гармоническом приближении. Одним из следствий этого является существование динамически устойчивых уединенных волн сжатия, представляющих собой сверхзвуковые акустические солитоны.

Впервые влияние поперечных колебаний молекул цепи на динамику солитонов было рассмотрено в [19]. Оказалось, что солитоны обладают высокой чувствительностью к поперечным возмущениям. Более детально этот вопрос изучен в работах [20–24].

Для некоторых биомолекулярных цепей без учета поперечного движения звеньев нельзя понять механизм их функционирования. Так, в молекуле ДНК раскрытие пар оснований в поперечном направлении обеспечивает возможность ее денатурации. Модель плавления ДНК Перара–Бишопа [25–27] учитывает только поперечные движения сопряженных пар оснований. Хотя здесь рассматривается изолированная молекула ДНК (имеющая как продольные, так и поперечные степени свободы), данная модель фактически описывает одномерную динамику молекулярной цепи на эффективной подложке. Подробный обзор моделей нелинейной динамики ДНК дан в монографии [28].

Геометрическая структура биомолекулярных систем требует использования дву- и трехмерных моделей. Только так можно учесть ангармонизм системы, который обусловлен ее геометрией. Например, в рамках простейшей кластерной модели белка-фермента α -химотрипсина показано, что геометрический ангармонизм в двумерной системе обеспечивает перенос энергии между степенями свободы даже в случае малых амплитуд [29, 30].

Современный уровень вычислительных возможностей позволяет при анализе нелинейной динамики молекулярных систем перейти от использования простых одномерных моделей к использованию более сложных дву- и трехмерных моделей, учитывающих реальную геометрическую структуру системы. Самыми простыми и удобными объектами с этой точки зрения являются зигзагообразные молекулярные цепи.

В статье рассматривается плоская (двумерная) динамика свободной молекулярной цепи. Очевидно, что в отсутствие подложки цепочка будет иметь основное состояние с регулярной устойчивой структурой только при учете наряду с близкодействием взаимодействия дальних соседей. Учет дальнего действия приводит к появлению у цепи *вторичной структуры*, наличие которой характерно для многих макромолекул (ДНК, белки и т.п.). Геометрически вторичная структура реализуется в форме спирали. Частный случай спирали — плоский зигзаг.

Если ограничиться учетом только продольного и поперечного смещений, то модель спирали значительно упростится и, по существу, сведется к *двумерной спирали* (плоской зигзагообразной цепи). Здесь первичная структура является следствием взаимодействия первых соседей, а вторичная — вторых соседей. Такая система [31] может быть рассмотрена как простейшая теоретическая модель изолированной биомолекулярной цепи. Например, для альфа-спирали белка взаимодействие ближайших соседей связано с деформациями относительно жестких валентных связей, а взаимодействие со вторыми соседями — с деформациями мягких водородных связей.

Плоская зигзагообразная структура значительно ближе к реальности, чем одномерная ангармоническая решетка. Отметим, что при описании ряда важных типов динамического поведения переход от двумерных моделей к трехмерным не приводит к качественным отличиям [31, 32]. Но, как было отмечено в [19–22], различие одномерной и двумерной моделей является принципиальным.

Учет взаимодействия вторых соседей даже в одномерной модели [33, 34] существенно изменяет динамику системы. В двумерной модели в этом случае у цепи появляется вторичная структура, в результате чего в динамике становится важным новый фактор — *геометрический ангармонизм*. Даже если все молекулы связаны гармоническими силами, геометрия системы приводит к появлению эффективного отрицательного ангармонизма. Впервые этот эффект был исследован в [35] при нахождении брызгеподобных решений уравнений динамики одномерной цепи в трехмерном пространстве.

Форму плоского зигзага имеют многие полимерные макромолекулы. Так, в трехмерном пространстве макромолекула полиэтилена (ПЭ) имеет устойчивую двумерную конформацию *трансзигзага*. Здесь взаимодействие первых соседей происходит через деформации валентных связей, а вторых и третьих — через деформации валентных и торсионных углов. В работах [36, 37] в приближении бесконечно жестких валентных связей показано, что переход от прямолинейной цепи к конформации трансзигзага приводит к качественному изменению типа солитонных решений. Вместо солитонов сжатия роль нелинейных элементарных возбуждений начинают играть солитоны растяжения, существование которых обусловлено геометрическим ангармонизмом.

Форму плоского зигзага имеют также цепи водородных связей $\cdots\text{H}-\text{X}\cdots\text{H}-\text{X}\cdots\text{H}-\text{X}\cdots$ галогеноводородов [38–40], где $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Здесь зигзагообразная структура цепи обусловлена ориентационным взаимодействием соседних молекул.

Цель настоящей работы — классификация солитонных возбуждений в зигзагообразных молекулярных цепях, анализ условий их существования и устойчивости.

Второй раздел посвящен исследованию нелинейной динамики в рамках модели двумерной спирали, описывающей плоский зигзаг со взаимодействием первых и вторых соседей. Изучаются динамические свойства солитонов сжатия.

В третьем разделе представлены результаты исследования динамики солитонов растяжения в молекуле ПЭ в рамках реалистической модели, учитывающей деформации как валентных углов, так и валентных связей.

В четвертом разделе приведены результаты исследования нелинейной динамики плоских зигзагообразных цепей водородных связей.

Основные выводы настоящей работы даны в заключении. В приложении приведено краткое описание численных методов, используемых для нахождения солитонных решений.

2. Солитоны в молекулярной цепи с вторичной структурой

Здесь мы рассмотрим простейшую двумерную модель альфа-спиральной белковой макромолекулы [31]. В этой модели деформации валентных связей учитываются

через взаимодействия первых соседей, а деформации водородных связей, соединяющих пептидные группы, — через взаимодействия вторых соседей. Предполагается, что эти взаимодействия обладают центральной симметрией. Проведем детальный "солитонный" анализ модели, наметим классификацию солитонных решений и проверим их устойчивость путем численного моделирования динамики.

2.1. Обобщенная модель зигзагообразной цепи

Рассмотрим плоскую зигзагообразную цепочку, схематически представленную на рис. 1а. Пусть зигзаг цепи направлен вдоль оси x и лежит в плоскости xu , тогда в положении равновесия n -й узел цепи будет иметь координаты

$$x_n^0 = nl_x, \quad y_n^0 = \frac{(-1)^n l_y}{2},$$

где l_x и l_y — продольный и поперечный шаги зигзага соответственно. Данная цепь является двумерной спиралью. Ее можно рассматривать как две параллельные линейные цепи с шагом $l = 2l_x$, соединенные зигзагообразной цепью жестких (валентных) связей. Геометрия цепи полностью задается шагом l и углом зигзага $\alpha = 2 \arctan(l_x/l_y)$.

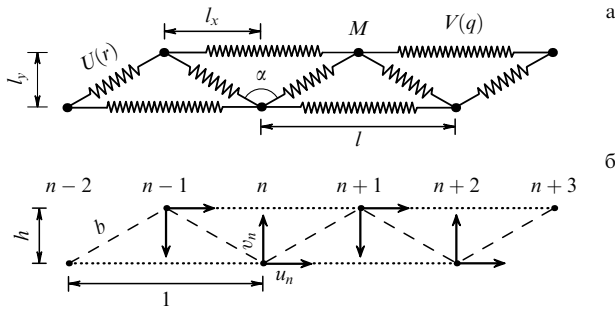


Рис. 1. Модель зигзагообразной молекулярной цепи (а) и вид локальных систем координат u_n, v_n (б). Угол зигзага $\alpha = 2\pi/3$.

Удобно от абсолютных координат n -го звена x_n, y_n перейти к безразмерным относительным координатам

$$u_n = \frac{x_n - x_n^0}{l}, \quad v_n = \frac{(-1)^{n+1}(y_n - y_n^0)}{l}.$$

Здесь u_n и v_n определяют соответственно безразмерное продольное и поперечное смещения n -го звена из своего положения равновесия, причем положительным направлением для поперечного смещения считается направление к центру зигзага цепи (рис. 1б). Тогда безразмерная равновесная длина жесткой связи есть $b = (h^2 + 1/4)^{1/2}$, где $h = l_y/2l_x = (1/2) \cot(\alpha/2)$ — безразмерный параметр толщины зигзага.

Гамильтониан цепи можно записать следующим образом:

$$H = \sum_n \left\{ \frac{1}{2} M l^2 (\dot{u}_n^2 + \dot{v}_n^2) + K l^2 [U(r_n) + V(q_n)] \right\}, \quad (1)$$

где M — масса каждой молекулы цепи, K — характерная постоянная жесткости, а точка обозначает дифференци-

рование по времени t . Безразмерные потенциалы межмолекулярного взаимодействия $U(r)$ и $V(q)$ описывают взаимодействие между первыми и вторыми соседями (рис. 1а). Для двумерной модели альфа-спирали M соответствует массе пептидной группы, $U(r)$ — потенциалу валентной связи, а $V(q)$ — потенциалу водородной связи. Безразмерные деформации связей имеют вид

$$r_n = \sqrt{\left(u_{n+1} - u_n + \frac{1}{2}\right)^2 + (h - v_n - v_{n+1})^2} - b,$$

$$q_n = \sqrt{(1 + u_{n+1} - u_{n-1})^2 + (v_{n+1} - v_{n-1})^2} - 1.$$

Гамильтониану (1) соответствует система уравнений движения

$$M \ddot{u}_n = -K l^2 \frac{\partial}{\partial u_n} W_n, \quad M \ddot{v}_n = -K l^2 \frac{\partial}{\partial v_n} W_n, \quad (2)$$

где

$$W_n = U(r_{n-1}) + U(r_n) + V(q_{n-1}) + V(q_{n+1}).$$

Для удобства дальнейших выкладок введем безразмерное время

$$\tau = \omega_0 t, \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{K}{M}},$$

и перейдем от относительных смещений u_n, v_n к новым переменным

$$\rho_n = u_{n+1} - u_n, \quad \eta_n = v_n + v_{n+1}.$$

Введем также новые обозначения

$$P_n = \frac{\partial}{\partial \rho_n} U(r_n), \quad Q_n = \frac{\partial}{\partial \rho_n} V(q_n),$$

$$S_n = \frac{\partial}{\partial \eta_n} U(r_n), \quad T_n = \frac{\partial}{\partial \eta_n} V(q_n),$$

так что в новых переменных

$$r_n = \sqrt{\left(\rho_n + \frac{1}{2}\right)^2 + (h - \eta_n)^2} - b,$$

$$q_n = \sqrt{(1 + \rho_{n-1} + \rho_n)^2 + (\eta_n - \eta_{n-1})^2} - 1.$$

Тогда система уравнений движения (2) приобретет более удобную безразмерную форму

$$\frac{d^2 \rho_n}{d\tau^2} = P_{n+1} - 2P_n + P_{n-1} + Q_{n+2} - Q_{n+1} - Q_n + Q_{n-1}, \quad (3)$$

$$\frac{d^2 \eta_n}{d\tau^2} = -(S_{n-1} + 2S_n + S_{n+1}) + T_{n+1} - T_{n-1} + T_{n+2} - T_n, \quad (4)$$

которая в континуальном приближении была исследована в [31].

2.2. Малоамплитудные колебания цепи

Рассмотрим динамику малоамплитудных волн вдоль зигзагообразной цепи. Воспользуемся линейным при-

ближением

$$P_n \approx \frac{\kappa_1}{4b^2}(\rho_n - 2h\eta_n), \quad Q_n \approx \kappa_2(\rho_{n-1} + \rho_n),$$

$$S_n \approx \frac{h\kappa_1}{2b^2}(\rho_n - 2h\eta_n), \quad T_n \approx 0,$$

где

$$\kappa_1 = \left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=0}, \quad \kappa_2 = \left. \frac{dV}{dq} \right|_{q=0}$$

— безразмерные жесткости потенциалов взаимодействия. Тогда система уравнений движения (3), (4) линеаризуется:

$$\frac{d^2 \rho_n}{d\tau^2} = \frac{\kappa_1}{4b^2}(\rho_{n+1} - 2\rho_n + \rho_{n-1}) + \kappa_2(\rho_{n+2} - 2\rho_n + \rho_{n-2}) - \frac{h\kappa_1}{2b^2}(\eta_{n+1} - 2\eta_n + \eta_{n-1}), \quad (5)$$

$$\frac{d^2 \eta_n}{d\tau^2} = \frac{h\kappa_1}{2b^2}(\rho_{n+1} + 2\rho_n + \rho_{n-1}) - \frac{h^2\kappa_1}{b^2}(\eta_{n+1} + 2\eta_n + \eta_{n-1}). \quad (6)$$

Будем искать решение линейной системы уравнений (5), (6) в виде гармонической волны

$$\rho_n = A_1 \exp\left(\frac{kn}{2} - \Omega\tau\right), \quad \eta_n = A_2 \exp\left(\frac{kn}{2} - \Omega\tau\right), \quad (7)$$

где Ω — круговая частота, $-2\pi \leq k \leq 2\pi$ — безразмерное волновое число.

После подстановки выражения (7) в систему линейных уравнений (5), (6) и ряда элементарных операций получим линейное дисперсионное уравнение

$$\left(\Omega^2 - \frac{\kappa_1}{b^2} \sin^2 \frac{k}{4} - 4\kappa_2 \sin^2 \frac{k}{2}\right) \left(\Omega^2 - \frac{4h^2\kappa_1}{b^2} \cos^2 \frac{k}{4}\right) - \left(\frac{h\kappa_1}{b^2} \sin \frac{k}{2}\right)^2 = 0. \quad (8)$$

В пределе $\kappa_1 \rightarrow 0$, когда зигзаг распадается на две независимые линейные цепи, дисперсионное уравнение (8) сводится к хорошо известному линейному дисперсионному закону для изолированной линейной цепи

$$\Omega = 2\sqrt{\kappa_2} \left| \sin \frac{k}{2} \right|.$$

Решение дисперсионного уравнения (8) имеет две ветви

$$\Omega_{\pm}^2 = \kappa_1 \left[1 + \left(1 - \frac{1}{2b^2}\right) \cos \frac{k}{2} \right] + 2\kappa_2 \sin^2 \frac{k}{2} \pm \sqrt{\left[\kappa_1 \left(1 - \frac{1}{2b^2} + \cos \frac{k}{2}\right) - 2\kappa_2 \sin^2 \frac{k}{2} \right]^2 + \left(\kappa_1 \frac{h}{b^2} \sin \frac{k}{2} \right)^2}.$$

Верхняя ветвь $\Omega_+(k)$ соответствует высокочастотным оптическим фононам, а нижняя ветвь $\Omega_-(k)$ — низкочастотным акустическим фононам. В длинноволновом пределе ($k \rightarrow 0$) частота акустических фононов $\Omega_-^2 \rightarrow \kappa_2 k^2$, поэтому безразмерная скорость звука в цепи есть $v_0 = \sqrt{\kappa_2}$.

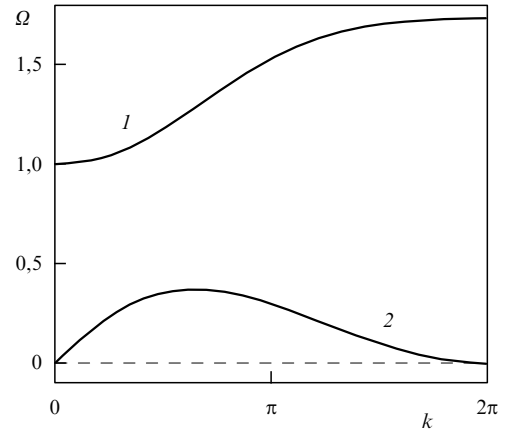


Рис. 2. Оптическая (1) и акустическая (2) ветви дисперсионной кривой двумерной зигзагообразной цепи при $\kappa_1 = 1$, $\kappa_2 = 0,1$, $\alpha = 2\pi/3$.

Жесткость водородной связи примерно на один порядок меньше жесткости валентной связи, поэтому для определенности возьмем $\kappa_1 = 1$, а $\kappa_2 = 0,1$. Возьмем также наиболее типичное значение угла зигзага $\alpha = 2\pi/3$. Тогда безразмерная ширина зигзага $h = 1/\sqrt{3} = 0,289$, а безразмерная длина валентной связи $b = \sqrt{7/12} = 0,577$. Вид дисперсионной кривой представлен на рис. 2. Верхняя, оптическая, ветвь кривой монотонно растет от минимального значения $\Omega_+(0) = 1$ до максимального значения $\Omega_+(2\pi) = 1,732$. Нижняя, акустическая, ветвь $\Omega_-(k)$ имеет максимальное значение 0,368 при $k = 0,645\pi$. Частота акустических фононов стремится к нулю при $k \rightarrow 0$ и $k \rightarrow 2\pi$. Этим предельным значениям волнового числа соответствуют длинноволновые продольные и изгибные волны зигзага.

2.3. Акустические солитоны сжатия

Возьмем далее для описания жестких валентных связей гармонический потенциал

$$U(r) = \frac{1}{2} \kappa_1 r^2,$$

а для относительно мягких водородных связей — потенциал Морса

$$V(q) = \varepsilon [\exp(-\beta q) - 1]^2 = \kappa_2 \left(\frac{1}{2} q^2 - \frac{1}{3} \gamma q^3 + \dots \right),$$

где энергия связи $\varepsilon = \kappa_2/2\beta^2$, ангармонизм $\gamma = 3\beta/2$, а $\beta > 0$ — параметр потенциала Морса. Для определенности в дальнейшем будем брать фиксированные значения постоянных жесткости $\kappa_1 = 1$, $\kappa_2 = 0,1$ и три характерных значения для параметра ангармонизма $\gamma = 1$ ($\beta = 2/3$), $\gamma = 0,1$ ($\beta = 2/30$) и $\gamma = 0,01$ ($\beta = 2/300$) (сильный, средний и слабый ангармонизмы).

Акустическому солитону в зигзаге соответствует решение системы дискретных уравнений (3), (4) в виде уединенной волны постоянного профиля

$$\rho_n(\tau) = \rho\left(\frac{n}{2} - v\tau\right), \quad \eta_n(\tau) = \eta\left(\frac{n}{2} - v\tau\right), \quad (9)$$

где $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$; $\rho(z), \eta(z) \rightarrow 0$ при $z \rightarrow \pm\infty$, а v — скорость солитона. Удобно от абсолютного значения скорости v перейти к относительному значению $s = v/v_0$.

Сложность рассматриваемой модели, а также необходимость учета дискретности цепи не позволяют найти форму солитона $\rho(z)$, $\eta(z)$ аналитическими методами. Найти численно с высокой точностью форму солитона можно псевдоспектральным методом Илбека–Флеша [41, 42]. Описание схемы применения этого метода к рассматриваемой модели вынесено в приложение 6.1. Этот метод дает возможность не только найти форму солитонного решения, но и определить область его существования. Зная форму двухкомпонентного солитона (9), уже нетрудно получить его безразмерную энергию

$$E = \sum_n \left[\frac{1}{2} \left(\frac{du_n}{d\tau} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{dv_n}{d\tau} \right)^2 + U(r_n) + V(q_n) \right],$$

обе компоненты его амплитуды $A_\eta = -\eta(0)$, $A_\rho = -\rho(0)$ и среднеквадратическую ширину

$$D = \frac{1}{C} \int_{-\infty}^{\infty} (z - m)^2 \rho(z) dz, \quad (10)$$

где

$$C = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(z) dz, \quad m = \frac{1}{C} \int_{-\infty}^{\infty} z \rho(z) dz.$$

Численный анализ показал, что солитонные решения существуют только в конечном сверхзвуковом интервале значений скорости $1 < s < s_1$, где s_1 — некоторое предельное значение скорости солитона, выше которого солитонных решений не существует. Ширина этого интервала монотонно увеличивается с ростом параметра ангармонизма γ . Так, например, при значениях $\gamma = 0,01; 0,1; 1$ скорость s_1 соответственно равна 1,03; 1,30; 2,84. Характерный вид солитонного решения представлен на рис. 3. Солитон имеет колоколообразную форму по обеим компонентам. В области локализации солитона происходят продольное сжатие и поперечное растяжение зигзага цепи. С повышением скорости s

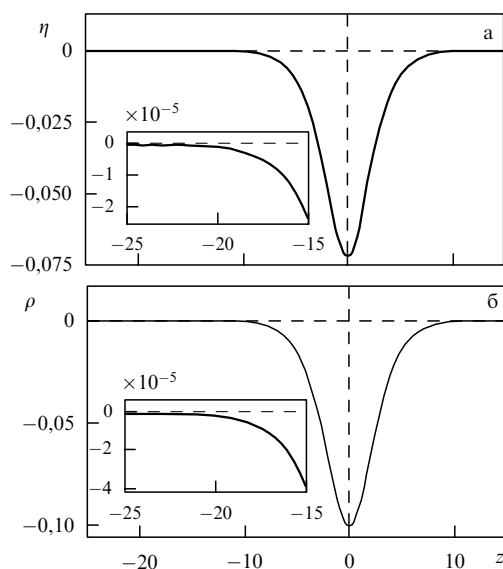


Рис. 3. Акустический солитон сжатия ($\gamma = 0,1$, $s = 1,05$): (а) профиль солитона для поперечных смещений, (б) для продольных смещений.

Таблица 1. Зависимость энергии солитона E , амплитуд продольного сжатия A_ρ и поперечного растяжения A_η , ширины D от скорости s ($\gamma = 0,1$)

s	E	A_ρ	A_η	D
1,01	0,00170	0,01487	0,02443	13,06
1,02	0,00478	0,02979	0,04663	9,071
1,03	0,00843	0,04389	0,06595	7,329
1,04	0,01277	0,05807	0,08392	6,284
1,05	0,01763	0,07203	0,10044	5,587
1,06	0,02297	0,08582	0,11571	5,007
1,07	0,02876	0,09941	0,12991	4,457

монотонно растут энергия солитона E , амплитуды сжатия A_ρ и растяжения A_η , а ширина солитона D монотонно уменьшается. Конкретные значения этих величин даны в табл. 1. Однако вблизи максимального значения скорости s_1 решение уже имеет форму солитона на фоне малоамплитудного оптического фонона (рис. 4). Существование солитонов сжатия обусловлено "физическим" ангармонизмом во взаимодействиях вторых соседей. Кроме этого, в цепи присутствует "геометрический" ангармонизм, имеющий противоположный знак. С увеличением скорости растет амплитуда сжатия и, следовательно, растет относительный вклад геометрического ангармонизма. При $s = s_1$ физический ангармонизм уже полностью компенсируется геометрическим, что и приводит к отсутствию солитонов сжатия.

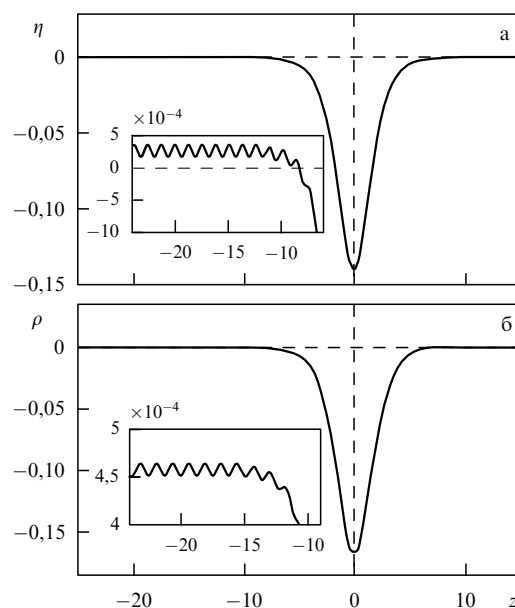


Рис. 4. Акустический солитон сжатия на фоне малоамплитудного оптического фонона ($\gamma = 0,1$, $s = 1,1$): (а) профиль солитона для поперечных смещений, (б) для продольных смещений.

Численное моделирование временной эволюции солитонов сжатия показало их динамическую устойчивость. Солитоны распространяются по цепи с постоянной скоростью без излучения фононов. При столкновении солитоны взаимодействуют как упругие частицы — их отражение происходит без излучения фононов и изменения формы (рис. 5). Только вблизи правой границы интервала скоростей взаимодействие солитонов становится неупругим.

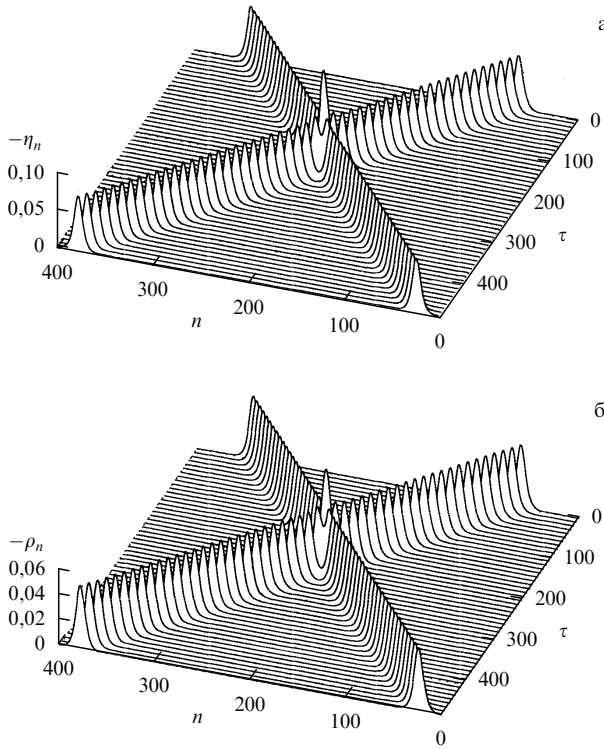


Рис. 5. Упругое столкновение акустических солитонов сжатия ($\gamma = 0,1$, $s = 1,05$) в циклической цепи из $N = 400$ звеньев: (а) зависимость от времени τ поперечных смещений звеньев цепи, (б) продольных.

2.4. Сверхзвуковые солитоны растяжения

Как отмечалось ранее, при скоростях $s > s_1$ геометрический ангармонизм препятствует существованию акустических солитонов сжатия, но, в свою очередь, может способствовать существованию солитонов растяжения. Численный анализ дискретной системы уравнений движения (3), (4) показал, что устойчивых решений, соответствующих солитонам растяжения, нет. Но имеются некоторые сверхзвуковые значения скорости, при которых можно ожидать существования солитоноподобных волн растяжения зигзагообразной цепи. Как будет показано ниже, время жизни таких уединенных волн оказывается конечным.

Действительно, топология зигзагообразной цепи допускает существование уединенных волн растяжения с асимптотикой

$$\begin{aligned} v_n &\rightarrow 0, & n &\rightarrow -\infty; & v_n &\rightarrow h, & n &\rightarrow +\infty; \\ \rho_n &\rightarrow 0, & n &\rightarrow \pm\infty. \end{aligned} \quad (11)$$

При решении псевдоспектральным методом дискретной системы уравнений движения (3), (4) в классе гладких функций с асимптотикой (11) для произвольного значения скорости $s > 1$ получается только приближенное решение. Рассмотрим конкретное значение скорости и численно промоделируем динамику приближенного решения в бесконечной цепи. Для этого проинтегрируем систему уравнений движения конечной цепи

$$\frac{d^2 \rho_n}{d\tau^2} = P_{n+1} - 2P_n + P_{n-1} + Q_{n+2} - Q_{n+1} - Q_n + Q_{n-1}, \quad (12)$$

$$\frac{d^2 v_n}{d\tau^2} = -S_{n-1} - S_n + T_{n+1} - T_{n-1}, \quad (13)$$

где $n = 1, 2, \dots, N$. Примем $N = 300$ и введем на концах цепи вязкое трение, обеспечивающее поглощение фононов, которые излучаются нелинейной волной (условие поглощающих концов). Рассмотрим начальные условия, соответствующие нелинейной уединенной волне с центром на узле $n = 100$. Каждый раз после прохода волной 100 звеньев, будем сдвигать ее обратно, моделируя тем самым движение волны в бесконечной цепи. Зависимость скорости волны s от времени τ дана на рис. 6. Движение волны сопровождается излучением фононов, приводящим к ее плавному торможению.

При $\gamma = 1$ (рис. 6а) наименьшее излучение будет при скорости $s = 1,2568$, когда энергия волны $E = 0,06912$. При этом значении скорости при проходе 100 звеньев цепи скорость уединенной волны уменьшается только на $8 \times 10^{-5} \%$, а энергия на $1 \times 10^{-3} \%$. Дальнейшее снижение скорости приводит к росту излучения фононов и, следовательно, к более быстрому торможению волны. Излучение фононов, резко возрастающее при $s < 1,24$, приводит к разрушению уединенной волны растяжения. Таким образом, при начальной скорости $s = 1,3$ уединенная волна имеет конечное время жизни $\tau = 183638$, за которое она успевает пройти 143 200 звеньев цепи.

С уменьшением параметра ангармонизма γ время жизни уединенной волны растяжения возрастает. Так, при $\gamma = 0,1$ (рис. 6б) за все время численного интегрирования $\tau = 2\,824\,436,3$ волна прошла 2 000 000 звеньев цепи, а ее скорость s уменьшилась от значения 1,25 до значения 1,09865. Вид волны в конечный момент времени дан на рис. 7. Волна фактически обладает солитонной динамикой. Амплитуда излучаемых фононов по продольной компоненте ρ составляет 0,04 % амплитуды

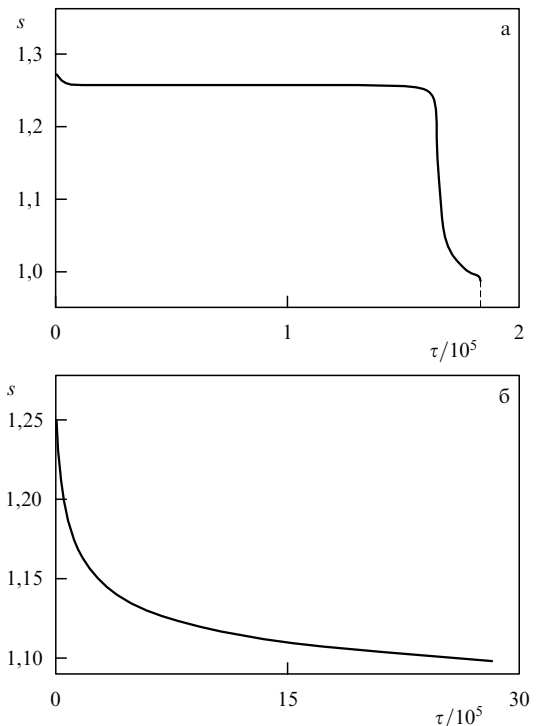


Рис. 6. Зависимость скорости уединенной волны растяжения s от времени τ при $\gamma = 1$ (а) и $\gamma = 0,1$ (б).

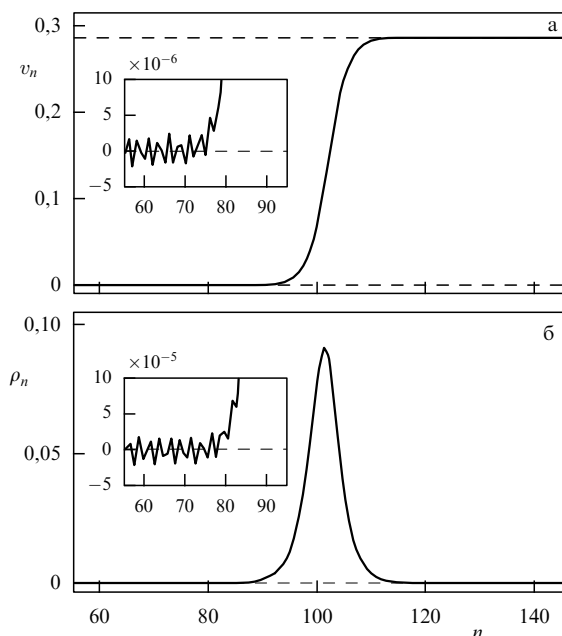


Рис. 7. Профиль уединенной волны растяжения по поперечной компоненте v_n (а) и продольной ρ_n (б) в зигзагообразной цепи (n — номер узла) с ангармонизмом $\gamma = 0,1$. Скорость волны $s = 1,098632$, энергия $E = 0,0194894$.

волны, а по поперечной компоненте v — только $0,001\%$. Энергия волны $E = 0,0194894$, скорость $s = 1,098632$. При проходе 100 звеньев цепи энергия волны уменьшается на $7,7 \times 10^{-5}\%$, а скорость — только на $7,3 \times 10^{-5}\%$. Аналогичной динамикой обладает уединенная волна растяжения и при слабом ангармонизме $\gamma = 0,01$, и при его отсутствии ($\gamma = 0$).

Рассмотрим взаимодействие уединенных волн растяжения и солитонов сжатия. Для этого численно промоделируем их столкновение в конечной цепи из $N = 400$ звеньев. Численное интегрирование системы уравнений движения (12) показало неупругость взаимодействия. Так, при столкновении уединенных волн растяжения происходит излучение фононов (рис. 8), а при столкновении уединенной волны растяжения с солитоном сжатия — разрушение волны.

Проведенный анализ простейшей двумерной модели альфа-спиральной молекулы белка показал, что в зигзагообразной молекулярной цепи геометрический ангармонизм приводит к ограничению сверху спектра скоростей солитонов продольного сжатия цепи. Интервал скоростей монотонно сужается с уменьшением ангармонизма междоузельного взаимодействия (физического ангармонизма). В то же время геометрический ангармонизм приводит к существованию нового типа нелинейных волн — уединенных волн растяжения зигзага цепи, обладающих вблизи одного выделенного сверхзвукового значения скорости практически солитонной динамикой.

3. Солитоны растяжения в молекуле полиэтилена

Хотя задача о линейной динамике молекулы полиэтилена была изучена Кирквудом [43] более полувека назад, ее нелинейное обобщение стало предметом теоретиче-

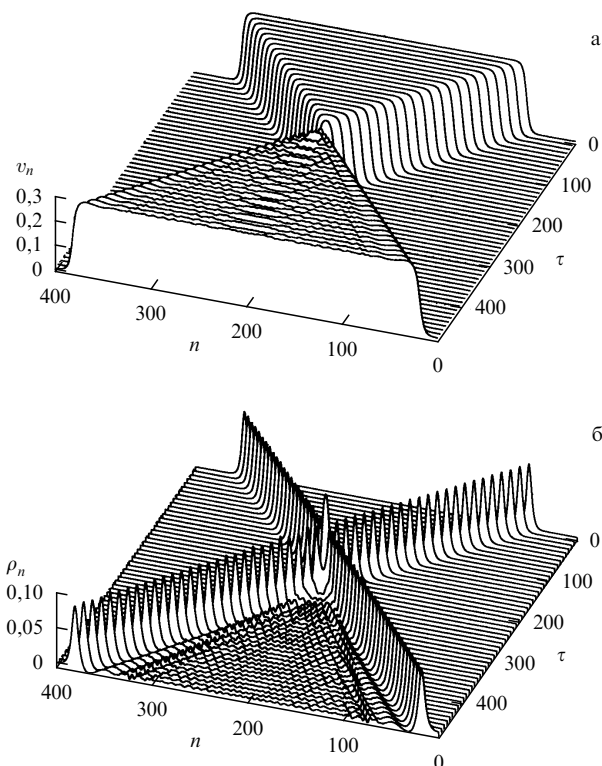


Рис. 8. Неупругое столкновение уединенных волн растяжения ($\gamma = 0,1$, $s = 1,098632$) в циклической цепи из $N = 400$ звеньев: (а) зависимость от времени τ поперечных смещений звеньев цепи, (б) продольных.

ского анализа лишь в последние годы [36, 37]. Стимулом для проведения такого анализа стало обнаружение существенной роли локализованных нелинейных возбуждений солитонного типа в процессе механодеструкции одномерных кристаллов [44, 45]. Оказалось, что переход от прямолинейной цепи к конформации трансзигзага приводит к качественному изменению типа солитонных решений: вместо солитонов сжатия роль нелинейных элементарных возбуждений играют теперь солитоны растяжения [36, 37]. Существование последних обусловлено не физической, а геометрической нелинейностью трансзигзага, которая отсутствует в случае продольной динамики прямолинейной цепи.

Этот вывод получен в приближении бесконечно жестких валентных связей, т.е. при учете лишь деформации валентных углов. Более точное исследование нелинейной динамики трансзигзага проведено в работах [46, 47], где в рамках модели, учитывающей деформации валентных углов и валентных связей, были найдены солитонные решения, описывающие движение по трансзигзагу локальных областей растяжения. Было показано, что эти солитоны имеют сравнительно узкий спектр сверхзвуковых скоростей.

3.1. Плоская модель макромолекулы полиэтилена

При исследовании низкоэнергетических динамических процессов в молекуле полиэтилена движение атомов водорода относительно основной цепи не является существенным и может быть использовано приближение объединенных атомов. Рассмотрим молекулу полиэтилена $(\text{CH}_2)_x$ в конформации трансзигзага. В равнове-

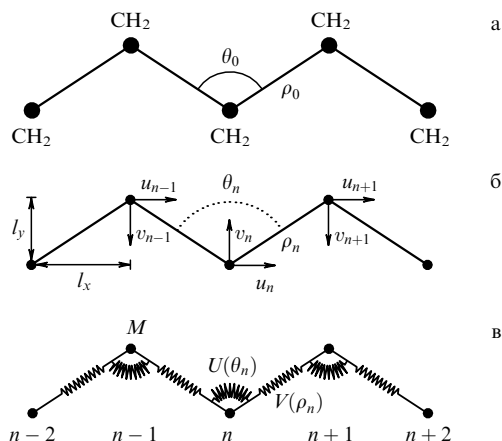


Рис. 9. Структура макромолекулы полиэтилена $(\text{CH}_2)_\infty$ (а), выбор локальных систем координат (б), плоская механическая модель макромолекулы (в).

ном положении скелет молекулы имеет плоскую зигзагообразную структуру, которая характеризуется шагом $\rho_0 = 1,53 \text{ \AA}$ (равновесной длиной валентной связи CH_2-CH_2) и углом зигзага $\theta_0 = 113^\circ$ (равновесным валентным углом $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$). Схематически структура транзигзага представлена на рис. 9а.

Пусть транзигзаг направлен вдоль оси x и лежит в плоскости xy , тогда в положении равновесия n -й узел цепи будет иметь координаты

$$x_n^0 = nl_x, \quad y_n^0 = (-1)^n \frac{l_y}{2},$$

где $l_x = \rho_0 \sin(\theta_0/2)$ и $l_y = \rho_0 \cos(\theta_0/2)$ — продольный и поперечный шаги зигзага цепи. Удобно от абсолютных координат n -го звена x_n, y_n перейти к относительным координатам

$$u_n = x_n - x_n^0, \quad v_n = (-1)^{n+1}(y_n - y_n^0).$$

Здесь u_n, v_n определяют соответственно продольное и поперечное смещения n -го звена из своего положения равновесия, причем положительным для поперечного смещения считается направление к центру зигзага цепи (рис. 9б). Длина n -й валентной связи и косинус n -го валентного угла соответственно равны

$$\rho_n = \sqrt{(l_x - w_n)^2 + (l_y - z_n)^2},$$

$$\cos(\theta_n) = -\frac{a_{n-1}a_n - b_{n-1}b_n}{\rho_{n-1}\rho_n},$$

где $w_n = u_n - u_{n+1}$ и $z_n = v_n + v_{n+1}$ — продольное и поперечное сжатия n -го звена цепи, а $a_n = l_x - w_n$, $b_n = l_y - z_n$.

Гамильтониан цепи можно записать следующим образом:

$$H = \sum_n \left[\frac{1}{2} M(\dot{u}_n^2 + \dot{v}_n^2) + V(\rho_n) + U(\theta_n) \right]. \quad (14)$$

Здесь масса звена цепи $M = 14m_p$ (m_p — масса протона),

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

— потенциал n -й валентной связи, а

$$U(\theta_n) = \frac{1}{2} \varepsilon (\cos \theta_n - \cos \theta_0)^2$$

— потенциал n -го валентного угла. Согласно [48] энергия валентной связи $D_0 = 334,72 \text{ кДж моль}^{-1}$, параметр $\beta = 19,1 \text{ нм}^{-1}$, а параметр $\varepsilon = 130,122 \text{ кДж моль}^{-1}$. В работе [49] используется более высокое значение энергии $\varepsilon = 529 \text{ кДж моль}^{-1}$.

Рассматриваемая плоская механическая модель транзигзага представлена на рис. 9в.

3.2. Малоамплитудные колебания транзигзага

Дисперсионное уравнение для малоамплитудных колебаний транзигзага впервые было получено Кирквудом [43]. Детальное описание вывода этого уравнения дано в [46], поэтому здесь мы опустим большинство промежуточных вычислений.

Гамильтониану цепи (14) соответствует система уравнений движения

$$M\ddot{u}_n = -\frac{\partial H}{\partial u_n}, \quad M\ddot{v}_n = -\frac{\partial H}{\partial v_n}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (15)$$

Линиаризуем эту систему и найдем ее решение в виде гармонической волны

$$u_n(t) = A \exp i[\Omega t + kn],$$

$$v_n(t) = B \exp i\left[\Omega t + k\left(n + \frac{1}{2}\right)\right],$$

где ω — круговая частота, $-\pi \leq k \leq \pi$ — безразмерный волновой вектор. Тогда дисперсионное уравнение будет иметь вид

$$\Omega_{\pm}^2(k) = \omega_0^2(k) \pm \sqrt{\omega_0^4(k) - \omega_1^4(k)}, \quad (16)$$

где

$$\omega_0^2(k) = C_1(1 + \cos \theta_0 \cos k) +$$

$$+ 2C_2(1 + \cos k)(1 - \cos \theta_0 \cos k),$$

$$\omega_1^4(k) = 8C_1C_2(1 + \cos k) \sin^2 k.$$

Здесь жесткостные параметры $C_1 = K_1/M$, $C_2 = K_2/M\rho_0^2$, где жесткость валентной связи

$$K_1 = \frac{d^2}{d\rho^2} V(\rho) \Big|_{\rho=\rho_0} = 2D_0\beta^2 = 405,53 \text{ Н м}^{-1},$$

а жесткость валентного угла

$$K_2 = \frac{d^2}{d\theta^2} U(\theta) \Big|_{\theta=\theta_0} = \varepsilon \sin^2 \theta_0 = 18,308 \times 10^{-20} \text{ Дж}.$$

Вид дисперсионной кривой (16) приведен на рис. 10. Верхняя ветвь кривой $\Omega = \Omega_+(k)$ соответствует высокочастотным оптическим фононам транзигзага, а нижняя $\Omega = \Omega_-(k)$ — низкочастотным акустическим фононам. Частота акустических фононов стремится к нулю при $k \rightarrow 0$ и $k \rightarrow \pi$. Этим предельным значениям волнового числа соответствуют длинноволновые (плавные) продольные и изгибные волны зигзага.

Скорость длинноволновых продольных акустических фононов (скорость звука) определяется соотношением

$$c_0 = l_x \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\Omega_-(k)}{k} = \frac{2\sqrt{K_2/M} \tan(\theta_0/2)}{\sqrt{1 + 4\delta \tan(\theta_0/2)}},$$

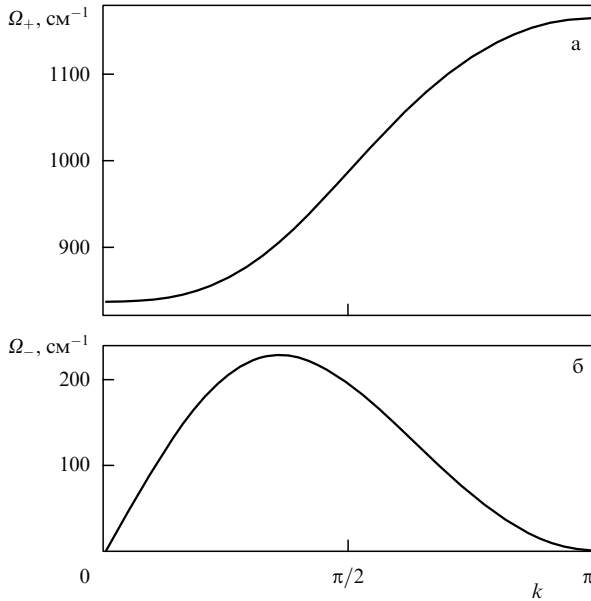


Рис. 10. Оптическая (а) и акустическая (б) ветви дисперсионной кривой трансзигзага.

где безразмерный параметр

$$\delta = \frac{C_2}{C_1} = \frac{K_2}{K_1 \rho_0^2}$$

характеризует отношение жесткости валентного угла к жесткости валентной связи (при $\varepsilon = 130,122$ кДж моль⁻¹ параметр $\delta = 0,01929$, при $\varepsilon = 529$ кДж моль⁻¹ $\delta = 0,07841$). Оказывается, что жесткость валентной связи на два порядка больше жесткости валентного угла. Вполне можно было бы ограничиться приближением бесконечно жесткой валентной связи $\delta = 0$ ($K_1 = \infty$), но в этом приближении даже при $\delta = 0,01929$ скорость звука

$$\bar{c}_0 = 2\sqrt{\frac{K_2}{M}} \tan \frac{\theta_0}{2} = 8449 \text{ м с}^{-1}$$

отличается от точного значения $c_0 = 7790 \text{ м с}^{-1} = 0,92210\bar{c}_0$. Такой существенный сдвиг значения скорости звука делает необходимым учет деформации валентных связей.

3.3. Солитоны продольного растяжения трансзигзага

Сложность системы уравнений движения (15) не позволяет (в отличие от случая абсолютно жестких валентных связей) провести аналитическое исследование. Использование псевдоспектрального метода нахождения формы солитона здесь неоправдано из-за сложного вида системы (15). Мы воспользуемся более простым численным методом солитонного анализа [50], в котором при каждом значении скорости s солитонное решение $u_n(t) = u(nl_x - ct)$, $v_n(t) = v(nl_x - ct)$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, ищется как точка экстремума некоторого функционала, соответствующего в континуальном приближении уравнениям движения системы. Описание схемы применения данного метода к рассматриваемой модели вынесено в приложение 6.2.

Пусть $\{w_n^0, v_n^0\}_{n=1}^N$ — найденное нами солитонное решение с центром симметрии на узле $n = N/2$. Тогда

соответствующий солитон будет характеризоваться энергией

$$E = \sum_{n=2}^{N-1} \left\{ \frac{c^2 M}{24 l_x^2} [16w_n^2 - (w_n + w_{n+1})^2 + 16(v_{n+1} - v_n)^2 - (v_{n+2} - v_n)^2] + V(\rho_n) + U(\theta_n) \right\},$$

общим сжатием цепи

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

среднеквадратической шириной, измеренной в периодах цепи,

$$D = 2\sqrt{\sum_{n=1}^N \frac{(n-m)^2 w_n}{R}},$$

где точка

$$m = \frac{1}{2} + \sum_{n=1}^N \frac{nw_n}{R}$$

задает положение центра солитона, а также максимальным значением валентного угла $A_\theta = \max_n \theta_n$ и максимальной длиной валентной связи $A_\rho = \max_n \rho_n$.

Численный анализ показал, что вид солитонного решения зависит от значения безразмерного параметра δ , характеризующего отношение физического и геометрического ангармонизма. Физический ангармонизм обусловлен потенциалом валентной связи, а геометрический — потенциалом валентного угла. При значениях $\delta = 0,0356$ главным оказывается геометрический ангармонизм, а при $\delta = 0,03556$ — физический.

При значениях параметра $\delta = 0,01929$ система уравнений движения (15) имеет три типа солитонных решений. Первый тип соответствует уединенной волне продольного растяжения трансзигзага (рис. 11а) с амплитудой $A_v = \max_n v_n < l_y/2$ (максимальное значение валентного угла в области локализации солитона $A_\theta < \pi$) и асимптотикой $w_n, v_n \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$. Второй тип — это уединенная волна высокоамплитудного продольного растяжения трансзигзага (рис. 11б) с асимптотикой $w_n, v_n \rightarrow 0$ при $n \rightarrow -\infty$ и $w_n \rightarrow 0, v_n \rightarrow l_y$ при $n \rightarrow +\infty$. Данная уединенная волна описывает последо-

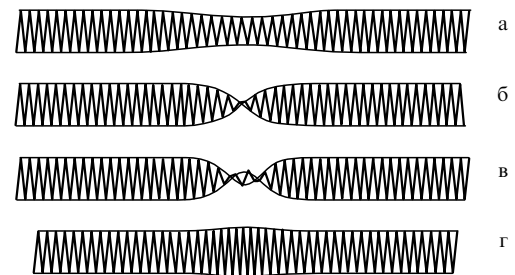


Рис. 11. Деформация трансзигзага, соответствующая солитону растяжения первого типа, $s = 1,02$ (а), солитону второго типа, $s = 1,05$ (б), солитону третьего типа, $s = 1,0738$, $\delta = 0,01929$ (в) и солитону сжатия, $s = 1,035$, $\delta = 0,07841$ (г).

вательное раскрытие валентных углов от одного равновесного значения $\theta_n = \theta_0$ до другого $\theta_n = 2\pi - \theta_0$, в результате чего цепь из одного основного состояния $\{w_n \equiv 0, v_n \equiv 0\}$ переходит в другое основное состояние $\{w_n \equiv 0, v_n \equiv l_y\}$. Такой солитон уже рассматривался нами в плоской модели альфа-спирали. Третий тип соответствует уединенной волне растяжения трансгизага (рис. 11в) с амплитудой $l_y/2 < A_v < l_y$ ($\pi < A_\theta < 2\pi - \theta_0$) и асимптотикой $w_n, v_n \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$. Данный солитон, по существу, является связанным состоянием двух разнознаковых солитонов второго типа.

Зависимости энергии E , среднеквадратической ширины D , общего продольного сжатия цепи R от безразмерной скорости солитона $s = c/c_0$ приведены на рис. 12. Солитоны первого типа имеют сверхзвуковой спектр скоростей $1 < s < s_1 = 1,020$. С повышением скорости солитона энергия E и общее сжатие цепи R растут монотонно, а ширина солитона D убывает. Солитоны второго типа имеют сверхзвуковой интервал допустимых скоростей $s_2 = 1,023 < s < s_3 = 1,062$. Здесь уже с ростом скорости E , D и R монотонно убывают. Солитоны третьего типа существуют только при одном значении скорости $s = s_4 = 1,074$.

Характерный вид солитона первого типа представлен на рис. 13. По компонентам w_n, v_n, θ_n солитон имеет характерный колоколообразный профиль уединенной волны. В области локализации солитона происходят продольное растяжение ($w_n > 0$) и поперечное сжатие ($v_n > 0$) молекулярной цепи. Валентные углы увеличи-

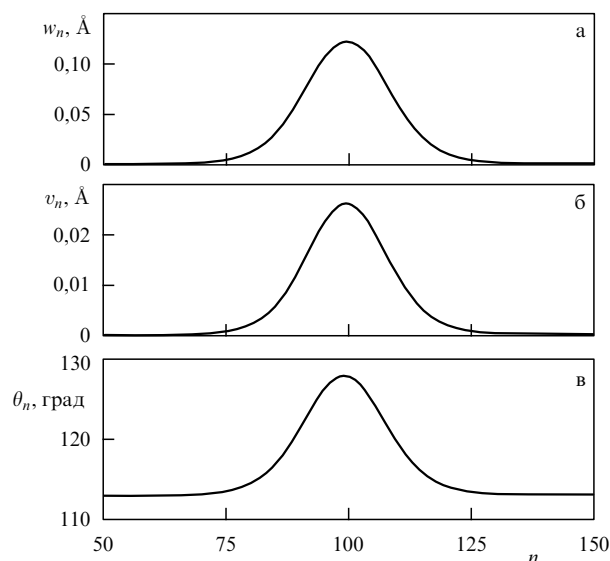


Рис. 13. Профиль солитона растяжения первого типа по компонентам w_n (а), v_n (б) и θ_n (в) в начальный момент времени $t = 0$ и в конечный момент $t = 1613,8$ пс после прохода 99999,69 звеньев цепи ($s = 1,015$).

ваются, а валентные связи растягиваются. Существование таких солитонов в зигзагообразной цепи обусловлено геометрической нелинейностью цепи, а не собственным (физическим) ангармонизмом межмолекулярных потенциалов. Это принципиально отличает модель трансгизага от двумерной модели альфа-спирали.

С увеличением скорости энергия и амплитуда солитона монотонно растут и при $s = s_1$ достигают своих максимальных значений $E_m = 4,6$ эВ, $R_m = 5,3$ Å. Ширина солитона уменьшается, но всегда превышает 18 звеньев цепи, т.е. для солитона растяжения всегда выполняется использованное нами при нахождении его формы предположение о гладкой зависимости профиля от номера звена цепи. Конкретные значения энергии E , ширины D , амплитуды R , амплитуд растяжения угла $\Delta\theta = A_\theta - \theta_0$ и валентной связи $\Delta\rho = A_\rho - \rho_0$ приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, с ростом скорости s в области локализации солитона деформации углов и связей монотонно увеличиваются, но всегда максимальное растяжение валентного угла $\Delta\theta < 27^\circ$, а максимальное удлинение валентной связи $\Delta\rho < 0,05$ Å.

При втором значении параметра $\delta = 0,078419$ система уравнений движения (15) имеет солитонное

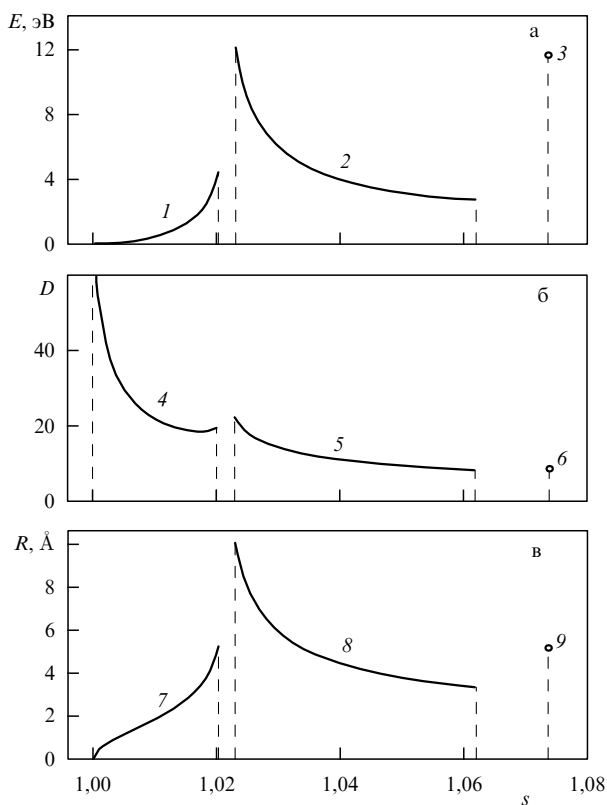


Рис. 12. Зависимость энергии E (а), ширины D (б), общего растяжения цепи R (в) от скорости s солитона растяжения трансгизага первого (кривые 1, 4, 7), второго (кривые 2, 5, 8) и третьего (кривые 3, 6, 9) типа.

Таблица 2. Зависимость энергии E , ширины D , общего сжатия цепи R , амплитуды растяжения валентного угла $\Delta\theta$ и амплитуды растяжения валентной связи $\Delta\rho$ от скорости s солитона растяжения трансгизага первого типа

s	E , эВ	D	R , Å	$\Delta\theta$, град	$\Delta\rho$, Å
1,000	0	∞	0	0	0
1,002	0,03	41,9	0,6	1,5	0,002
1,004	0,10	31,2	1,0	3,3	0,005
1,006	0,21	26,7	1,3	5,2	0,008
1,009	0,38	23,4	1,6	7,2	0,012
1,011	0,58	21,3	1,9	9,4	0,016
1,013	0,87	19,9	2,3	12,0	0,021
1,015	1,30	18,9	2,7	15,0	0,026
1,017	1,99	18,4	3,3	18,6	0,034
1,019	3,39	18,8	4,4	24,8	0,044
1,020	4,60	19,6	5,3	26,9	0,051

решение, соответствующее уединенной волне продольного сжатия трансзигзага (см. рис. 11г). В области локализации солитона происходит сжатие валентных углов и связей. Солитон имеет конечный интервал скоростей $1 < s \leq 1,035$.

Зависимость интервала скоростей акустического солитона от безразмерного параметра δ представлена на рис. 14. При $\delta < \delta_0 = 0,0356$ солитон является уединенной волной растяжения, а при $\delta > \delta_0$ — уединенной волной сжатия трансзигзага. В цепи с $\delta = 0$ (приближение бесконечно жесткой валентной связи) солитон имеет интервал скоростей $1 < s < s_1 = 1,095$. С ростом δ максимальное значение скоростей s_1 монотонно убывает. При пороговом значении $\delta = \delta_0$ происходит компенсация геометрического ангармонизма физическим, интервал скоростей исчезает ($s_1 = 1$). Дальнейшее увеличение δ уже приводит к монотонному росту интервала скоростей.

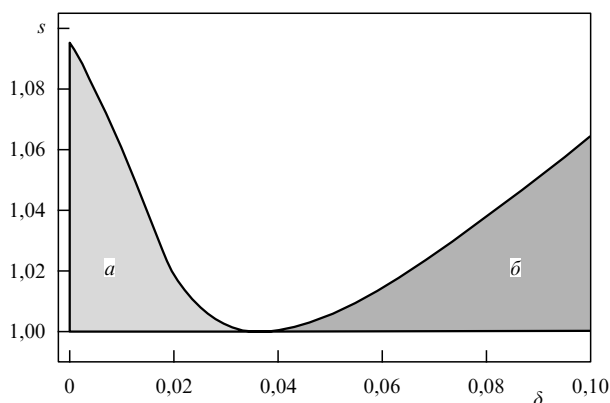


Рис. 14. Вид области существования акустического солитона растяжения (a) и области существования солитона сжатия трансзигзага (b) в пространстве безразмерных параметров δ и s .

Численное моделирование динамики показало, что при всех значениях скорости $1 < s < s_1$ солитон первого типа динамически устойчив. Он движется с постоянной скоростью и полностью сохраняет свою начальную форму. Так, например, при начальной безразмерной скорости $s = 1,015$ ($c = 7906,85$ м с⁻¹, $\delta = 0,01929$) солитон прошел 99999,694 звена цепи за 1613,8 пс и в конце имел скорость $s = 1,014995$ ($c = 7906,81$ м с⁻¹). Как показано на рис. 13, конечная форма солитона полностью совпала с начальной. Солитоны взаимодействуют как упругие частицы. Их столкновение приводит к упругому отражению, происходящему без излучения фононов и изменения формы (рис. 15). Только вблизи предельного значения скорости s_1 взаимодействие солитонов становится неупругим — столкновение сопровождается излучением фононов. Таким образом, вблизи скорости звука солитоны растяжения первого типа обладают отчетливо выраженными частицеподобными свойствами. Солитоны второго типа неустойчивы. При движении они излучают фононы и быстро разрушаются. Солитон третьего типа устойчив при скорости $s = s_4$. Он движется по цепи с постоянной скоростью с сохранением своей формы. Взаимодействие солитонов третьего типа не является упругим, столкновение солитонов приводит к их разрушению.

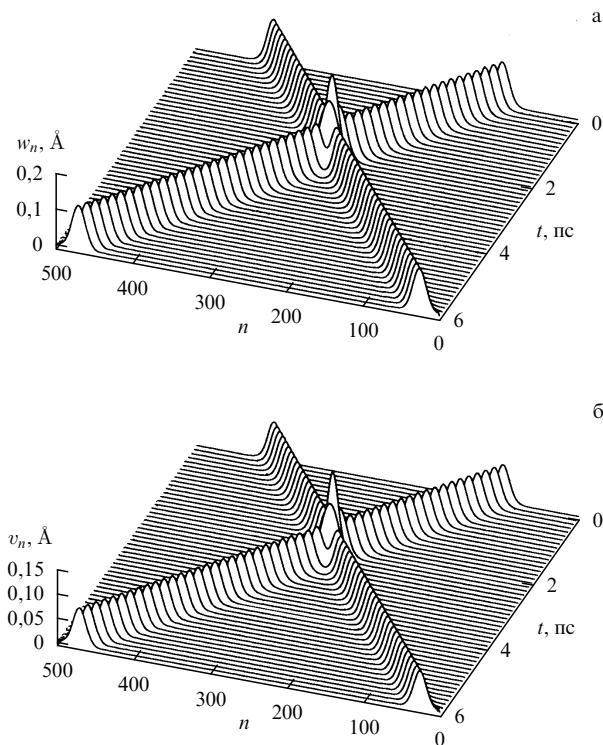


Рис. 15. Упругое столкновение солитонов растяжения первого типа в циклической цепи из $N = 500$ звеньев: (a) зависимость от времени t продольных смещений звеньев цепи, (б) поперечных.

Проведенный анализ модели трансзигзага показал, что в изолированной плоской макромолекуле полиэтилена могут существовать динамически устойчивые солитоны растяжения, которые имеют сравнительно узкий спектр скоростей, лежащий в сверхзвуковой области. Существование солитонов связано с геометрическим ангармонизмом зигзагообразной цепи, а не с физическим ангармонизмом потенциалов междоузельного взаимодействия.

4. Нелинейная динамика плоской зигзагообразной цепи водородных связей

Форму плоского зигзага имеют также цепи водородных связей $\dots\text{H}-\text{X}\dots\text{H}-\text{X}\dots\text{H}-\text{X}\dots$ молекул галогеноводородов HX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [38–40]. Зигзагообразная структура цепи обусловлена ориентационным взаимодействием соседних молекул. Подобную форму имеют и цепи водородных связей $\dots\text{O}-\text{H}\dots\text{O}-\text{H}\dots\text{O}-\text{H}\dots$, образованные в белковых макромолекулах аминокислотными остатками ROH , содержащими гидроксильные группы OH (серин, треонин, тирозин). По таким цепям происходит транспорт протонов в белковых протонных каналах [51–53], что делает особенно интересным исследование их нелинейной динамики.

Конкретные значения параметров цепей водородных связей $(\text{HX}\dots)_x$ ($\text{X} = \text{O}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) приведены в табл. 3. Здесь r_0 — длина валентной связи $\text{H}-\text{X}$, a и α — шаг и угол зигзага цепи [40], μ и Q — дипольный и квадрупольный моменты изолированной молекулы HX [54], $I = m_p r_0^2$ — момент инерции молекулы (m_p — масса протона). Как видно из таблицы, по своим параметрам наиболее близкой к цепи водородосвязанных гидроксильных

Таблица 3. Значения параметров зигзагообразных цепей водородных связей $\text{HX} \dots \text{HX} \dots \text{HX}$

HX	r_0 , Å	a , Å	α , град	μ , 10^{-18} СГС см	Q , 10^{-26} СГС см ²	I , 10^{-40} г см ²
HO	1,01	2,76	120	1,58	—	1,706
HF	0,97	2,50	117	1,736	2,6	1,574
HCl	1,275	3,688	93,5	1,07	3,8	2,719
HBr	1,414	3,927	91,8	0,783	4,0	3,344
HI	1,604	4,23	90	0,382	6,0	4,303

групп является цепь водородосвязанных молекул фторо-водорода. Поэтому рассмотрим эту цепь как модельную систему для зигзагообразной цепи водородных связей.

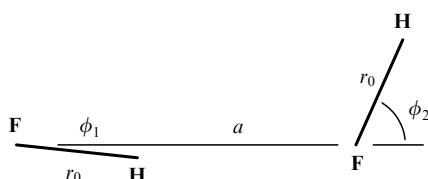
4.1. Модельный потенциал водородной связи

Взаимодействие двухатомных полярных молекул HF обычно [55] описывают потенциалом 12–6–1

$$U = \sum_{i_1=1}^3 \sum_{i_2=1}^3 \frac{q_{i_1} q_{i_2}}{r_{i_1 i_2}} + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (17)$$

с семью свободными параметрами: двумя параметрами Леннарда–Джонса ϵ и σ ; тремя зарядами q_1 , q_2 и q_3 ($q_1 + q_2 + q_3 = 0$), находящимися на линии валентной связи, и тремя расстояниями r_1 , r_2 и r_3 от положения зарядов до центра атома фтора. Здесь $r_{i_1 i_2}$ — расстояние между зарядом q_{i_1} первой молекулы HF и зарядом q_{i_2} второй молекулы.

Значения параметров потенциала взаимодействия (17) можно подобрать, используя результаты квантово-механического расчета поверхности потенциальной энергии димера HF...HF [56]. На рисунке 16 приведена энергетически наиболее выгодная структура димера, которая задается двумя углами $\phi_1 = -6,5^\circ$, $\phi_2 = 67,7^\circ$ и расстоянием $a = 2,76$ Å. Энергия связи $E_1 = 0,191$ эВ. Димер может находиться в двух эквивалентных основных состояниях $\{\phi_1, \phi_2, a\}$ и $\{\pi - \phi_2, \pi - \phi_1, a\}$. Кроме этого существует промежуточное симметричное метастабильное состояние $\{-\phi_3, \pi - \phi_3, b\}$ с энергией $E_2 = E_1 + E_0$, где $E_0 = 0,068$ эВ — высота энергетического барьера интерконверсии димера.

**Рис. 16.** Равновесная конфигурация димера HF...HF.

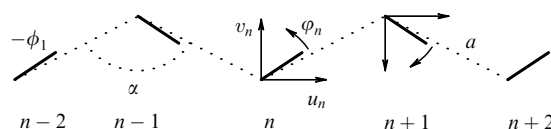
Точные значения дипольного μ и квадрупольного Q моментов молекулы HF, значения характеристик димера ϕ_1 , ϕ_2 , a , E_1 , E_0 позволяют однозначно определить все семь параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия (17):

$$\begin{aligned} q_1 &= -1,252e, \quad q_2 = 0,485e, \quad q_3 = 0,767e, \\ r_1 &= -0,35 \text{ Å}, \quad r_2 = 0,861 \text{ Å}, \quad r_3 = -0,644 \text{ Å}, \\ \epsilon &= 0,0192 \text{ эВ}, \quad \sigma = 2,855 \text{ Å}, \end{aligned}$$

где e — заряд электрона.

4.2. Малоамплитудные колебания цепи водородных связей

Рассмотрим изолированную цепочку водородных связей $\dots \text{H}-\text{F} \dots \text{H}-\text{F} \dots \text{H}-\text{F} \dots$ с шагом $a = 2,76$ Å и углом зигзага $\alpha = \pi - \phi_2 - \phi_1 = 118,8^\circ$ (рис. 17). В положении равновесия все молекулы HF отклонены от направления зигзага на угол $-\phi_1$.

**Рис. 17.** Выбор системы локальных координат для цепи водородных связей HF...HF.

Пусть зигзаг цепи направлен вдоль оси x и лежит в плоскости xu , тогда положение n -й молекулы цепи в положении равновесия задается координатами атома фтора $x_n^\circ = nl_x$, $y_n^\circ = (-1)^n l_y / 2$, где $l_x = a \sin(\alpha/2)$ и $l_y = a \cos(\alpha/2)$ — продольный и поперечный шаги зигзага цепи, и углом $\psi_n^\circ = (-1)^{n+1} \psi^0$, $\psi^0 = (\pi - \alpha)/2 - \phi_1$, задающим направление молекулы. Как и раньше, удобно от абсолютных координат x_n , y_n , ψ_n перейти к относительным

$$\begin{aligned} u_n &= x_n - x_n^\circ, \quad v_n = (-1)^{n+1} (y_n - y_n^\circ), \\ \varphi_n &= (-1)^{n+1} (\psi_n - \psi_n^\circ). \end{aligned}$$

Здесь u_n , v_n , φ_n определяют соответственно продольное, поперечное смещение и поворот n -й молекулы из своего равновесного положения (положительным направлением для поперечного смещения и поворота считается направление к центру зигзага, см. рис. 17).

Гамильтониан цепи можно записать следующим образом:

$$H = \sum_n \left[\frac{1}{2} M (\dot{u}_n^2 + \dot{v}_n^2) + \frac{1}{2} I \dot{\varphi}_n^2 + V(u_{n+1} - u_n, v_n + v_{n+1}, \varphi_n, \varphi_{n+1}) \right], \quad (18)$$

где $M = 19m_p$ — масса молекулы и $I = 1,706 \times 10^{-14}$ г см² — момент инерции. Потенциал межмолекулярного взаимодействия

$$V(u, v, \varphi, \psi) = U(0, 0, \psi^0 + \varphi; l_x + u, l_y - v, -\psi^0 - \psi).$$

Гамильтониану цепи (18) соответствует система уравнений движения

$$\begin{aligned} M \ddot{u}_n &= V_u(u_{n+1} - u_n, v_{n+1} + v_n, \varphi_n, \varphi_{n+1}) - \\ &\quad - V_u(u_n - u_{n-1}, v_n + v_{n-1}, \varphi_{n-1}, \varphi_n), \\ -M \ddot{v}_n &= V_v(u_{n+1} - u_n, v_{n+1} + v_n, \varphi_n, \varphi_{n+1}) + \\ &\quad + V_v(u_n - u_{n-1}, v_n + v_{n-1}, \varphi_{n-1}, \varphi_n), \\ -I \ddot{\varphi}_n &= V_\varphi(u_{n+1} - u_n, v_{n+1} + v_n, \varphi_n, \varphi_{n+1}) + \\ &\quad + V_\psi(u_n - u_{n-1}, v_n + v_{n-1}, \varphi_{n-1}, \varphi_n), \end{aligned} \quad (19)$$

где $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Для малоамплитудных смещений система уравнений движения (19) в линейном приближении имеет вид

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_n &= V_{uu}(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) + V_{uv}(v_{n+1} - v_{n-1}) + \\ &+ V_{u\varphi}(\varphi_n - \varphi_{n-1}) + V_{u\psi}(\varphi_{n+1} - \varphi_n), \\ -M\ddot{v}_n &= V_{uv}(u_{n+1} - u_{n-1}) + V_{vv}(v_{n+1} + 2v_n + v_{n-1}) + \\ &+ V_{v\varphi}(\varphi_n + \varphi_{n-1}) + V_{v\psi}(\varphi_{n+1} + \varphi_n), \\ -I\ddot{\varphi}_n &= V_{u\varphi}(u_{n+1} - u_n) + V_{u\psi}(u_n - u_{n-1}) + \\ &+ V_{v\varphi}(v_n + v_{n+1}) + V_{v\psi}(v_n + v_{n-1}) + \\ &+ (V_{\varphi\varphi} + V_{\psi\psi})\varphi_n + V_{\varphi\psi}(\varphi_{n+1} + \varphi_{n-1}), \end{aligned} \quad (20)$$

где все вторые частные производные $V_{uu}, V_{uv}, \dots, V_{\psi\psi}$ берутся в точке $u = 0, v = 0, \varphi = 0, \psi = 0$. Будем искать решение линейной системы уравнений (20) в виде гармонической волны

$$\begin{aligned} u_n(t) &= A_1 \exp[i(\Omega t + kn)], \\ v_n(t) &= A_2 \exp[i(\Omega t + kn)], \\ \varphi_n(t) &= A_3 \exp[i(\Omega t + kn)], \end{aligned} \quad (21)$$

где Ω — круговая частота, $-\pi \leq k \leq \pi$ — безразмерный волновой вектор. После подстановки выражений (21) в систему линейных уравнений (20) и ряда алгебраических преобразований получается дисперсионное уравнение шестой степени по Ω . Опуская промежуточные выкладки, приведем сразу вид дисперсионной кривой.

Дисперсионная кривая для малоамплитудных колебаний состоит из трех ветвей, представленных на рис. 18. Верхняя ветвь $263 \text{ см}^{-1} \leq \Omega_{\text{ор}}(k) \leq 487 \text{ см}^{-1}$ соответствует высокочастотным ориентационным колебаниям

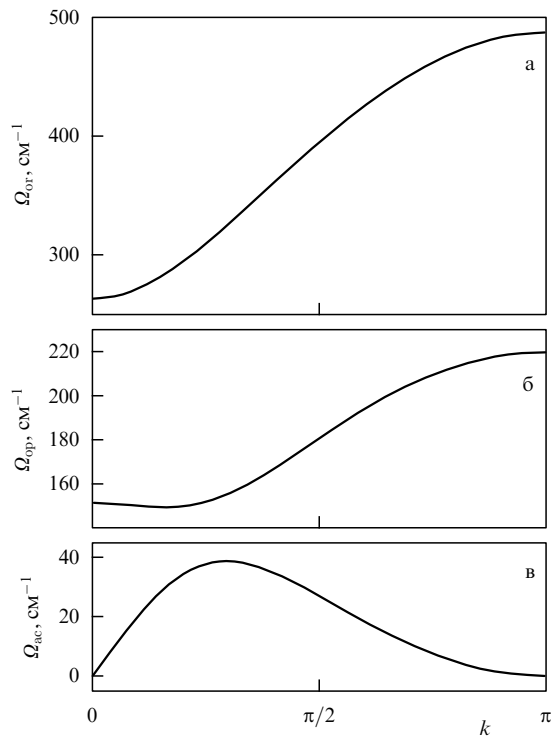


Рис. 18. Ориентационная (а), оптическая (б) и акустическая (в) ветви дисперсионной кривой зигзагообразной цепи водородных связей HF...HF...HF.

молекул, средняя ветвь $149 \text{ см}^{-1} \leq \Omega_{\text{ор}}(k) \leq 219 \text{ см}^{-1}$ — оптическим фононам зигзага, а нижняя ветвь $0 \leq \Omega_{\text{ак}}(k) \leq 38 \text{ см}^{-1}$ — низкочастотным акустическим фононам. Поведение двух нижних ветвей совпадает с поведением акустической и оптической ветвей двух уже рассмотренных моделей зигзагообразных цепей. Скорость длинноволновых продольных акустических фононов

$$c_0 = l_x \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\Omega_{\text{ак}}(k)}{k} = 3046,2822 \text{ м с}^{-1}.$$

4.3. Нелинейная динамика цепи водородных связей

Проведенный численный анализ нелинейной системы уравнений динамики (19) показал, что, несмотря на ярко выраженный ангармонизм потенциала междоузельного взаимодействия, в рассматриваемой системе не существует солитонов сжатия и растяжения. Солитоноподобной динамикой обладает только положительный ориентационный дефект, реализующий последовательный переход цепи из одного основного состояния цепи $\{u_n \equiv 0, v_n \equiv 0, \varphi_n \equiv 0\}$ в другое эквивалентное состояние $\{u_n \equiv 0, v_n \equiv 0, \varphi_n \equiv \alpha + 2\phi_1\}$. Движение дефекта сопровождается излучением оптических фононов (рис. 19), приводящим к его торможению, а затем и к разрушению. Зависимость безразмерной скорости дефекта $s = c/c_0$ от времени дана на рис. 20. Дефект распространяется со сверхзвуковой скоростью. Излучение фононов становится минимальным при скорости $s = 2,4$, а при $s = 2,3$ резко возрастает. За время жизни дефекта $t = 18,4$ пс его перемещение составило 560 звеньев цепи.

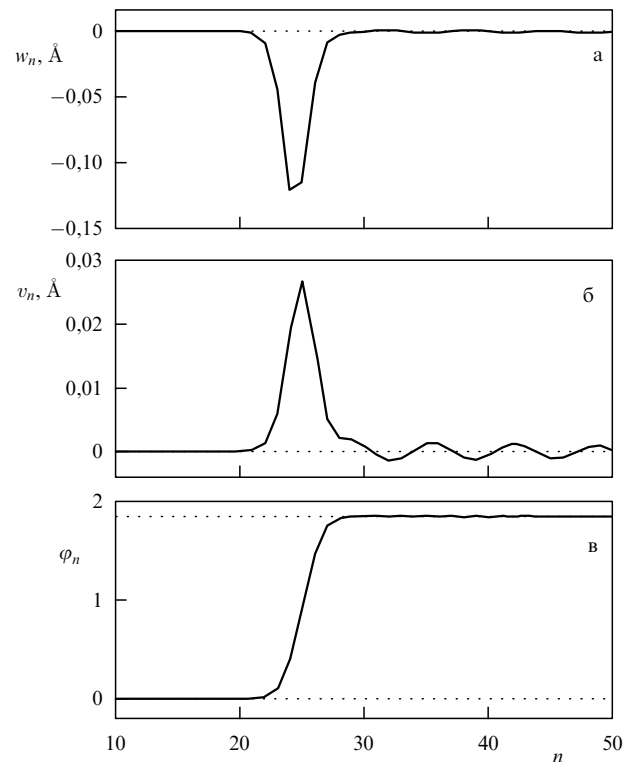


Рис. 19. Излучение оптических фононов положительным ориентационным дефектом при безразмерной скорости $s = 2,4$: (а) профиль продольного сжатия цепи $w_n = u_{n+1} - u_n$, (б) поперечных смещений v_n , (в) углов поворотов молекул φ_n . Дефект двигается справа налево.

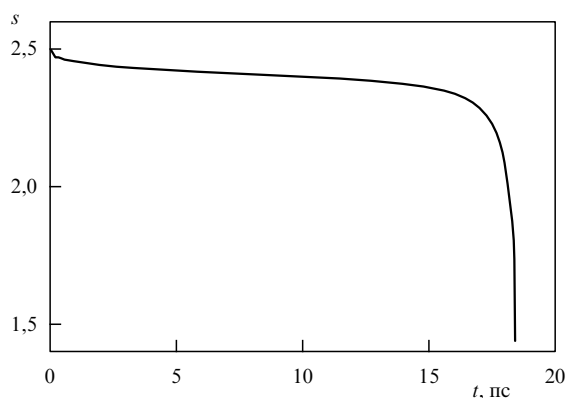


Рис. 20. Зависимость безразмерной скорости s положительного ориентационного дефекта от времени t .

Отсутствие солитонов сжатия и растяжения связано с тем, что в случае мягких водородных связей физический ангармонизм компенсируется геометрическим ангармонизмом цепи. Если бы цепь была линейной, то ангармонизм водородной связи приводил бы к возникновению сверхзвуковых солитонов сжатия — в цепи существовали бы устойчивые уединенные волны сжатия. Однако в зигзагообразной цепи со значением угла зигзага $\alpha \leq 120^\circ$ устойчивых уединенных волн продольного сжатия или растяжения не существует. Любое начальное локализованное возбуждение в этом случае будет расплываться. Таким образом, геометрия цепи приводит к принципиальному изменению характера ее нелинейной динамики.

5. Заключение

В настоящей работе проанализирована нелинейная динамика зигзагообразных молекулярных цепей. Показано, что переход от одномерной модели прямолинейной цепи к более реалистичной плоской модели зигзагообразной цепи приводит к резкому изменению характера нелинейной динамики цепи. Нелинейные эффекты перестают быть обусловленными только ангармонизмом междоузельного взаимодействия (физическим ангармонизмом). Появляется новый важный фактор — имеющий противоположный знак геометрический ангармонизм, обусловленный зигзагообразной геометрией цепи. Теперь возможность существования солитонов (уединенных продольных волн сжатия или растяжения цепи) зависит от соотношения физического и геометрического ангармонизмов. Рассмотрены три наиболее характерных типа зигзагообразных цепей.

1. Двумерная модель альфа-спиральной молекулы белка. Здесь больший вклад в нелинейную динамику дает ангармонизм водородных связей (физический ангармонизм). В результате могут существовать солитоны сжатия, имеющие узкий сверхзвуковой спектр скоростей.

2. Модель плоского трансзигзага полиэтилена, в которой главную роль играет геометрический ангармонизм, обусловленный геометрией зигзага. Поэтому здесь существуют только солитоны растяжения, также имеющие узкий сверхзвуковой интервал скоростей.

3. Последний тип — это зигзагообразная цепь водородных связей ...HF...HF...HF..., в которой геометрический ангармонизм компенсируется физическим. В

результате этого в цепи с ярко выраженным ангармонизмом междоузельного взаимодействия не существует акустических солитонов и любая локализованная в начальный момент времени деформация цепи будет расплываться.

Двумерность молекулярной цепи, с одной стороны, накладывает существенные ограничения на динамику солитонов (они могут иметь только конечные, относительно узкие интервалы допустимых скоростей). С другой стороны, она приводит к возможности существования в цепи сразу нескольких типов акустических солитонов. Так, одновременно могут существовать солитоны растяжения и сжатия.

Проведенное исследование показывает, что типичное до настоящего времени использование одномерных моделей молекулярных цепей может приводить к неверным результатам. Учет геометрии цепи необходим для выявления возможности описания физических явлений на языке уединенных волн.

Двое из авторов (А.В. Савин и Л.И. Маневич) благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку исследований (гранты РФФИ-97-02-17825, РФФИ-98-03-333-66а).

6. Приложения

6.1. Псевдоспектральный метод нахождения формы солитона

Псевдоспектральный метод численного нахождения формы солитонного решения впервые был предложен Илбеком и Флешом [41] для одномерной модели ангармонической цепи. Применение этого метода для двумерной модели зигзагообразной цепи требует только его незначительной модернизации.

Рассмотрим решение дискретной системы (3), (4) в виде уединенной волны (9). Тогда из системы уравнений движения (3), (4) следует система уравнений

$$\begin{aligned} v^2 \rho_{zz} = & P\left(\rho\left(z + \frac{1}{2}\right), \eta\left(z + \frac{1}{2}\right)\right) - 2P(\rho(z), \eta(z)) + \\ & + P\left(\rho\left(z - \frac{1}{2}\right), \eta\left(z - \frac{1}{2}\right)\right) + Q(\rho(z+1), \eta(z+1)) - \\ & - Q\left(\rho\left(z + \frac{1}{2}\right), \eta\left(z + \frac{1}{2}\right)\right) - Q(\rho(z), \eta(z)) + \\ & + Q\left(\rho\left(z - \frac{1}{2}\right), \eta\left(z - \frac{1}{2}\right)\right), \end{aligned} \quad (\text{П.1})$$

$$\begin{aligned} v^2 \eta_{zz} = & -S\left(\rho\left(z + \frac{1}{2}\right), \eta\left(z + \frac{1}{2}\right)\right) - 2S(\rho(z), \eta(z)) - \\ & - S\left(\rho\left(z - \frac{1}{2}\right), \eta\left(z - \frac{1}{2}\right)\right) + T\left(\rho\left(z + \frac{1}{2}\right), \eta\left(z + \frac{1}{2}\right)\right) - \\ & - T\left(\rho\left(z - \frac{1}{2}\right), \eta\left(z - \frac{1}{2}\right)\right) + T(\rho(z+1), \eta(z+1)) - \\ & - T(\rho(z), \eta(z)), \end{aligned} \quad (\text{П.2})$$

где волновая переменная $z = n/2 - vt$. Основной идеей метода является аппроксимация точного солитонного решения $\rho(z)$, $\eta(z)$ конечными рядами Фурье на интервале $-L/2 \leq z \leq L/2$:

$$\rho(z) \simeq \tilde{\rho}(z) = \sum_{k=0}^K a_k e_k(z), \quad (\text{П.3})$$

$$\eta(z) \simeq \tilde{\eta}(z) = \sum_{k=0}^K b_k e_k(z), \quad (\text{П.4})$$

где $e_k(z) = \cos(2\pi k/L)$, $k = 0, 1, 2, \dots, K$. Подстановка выражений (П.3), (П.4) в систему уравнений (П.1), (П.2) приводит к системе двух континуальных уравнений

$$F_1(z) = v^2 \sum_{k=0}^K a_k \left(\frac{2\pi k}{L} \right)^2 e_k(z) + \tilde{P}\left(z + \frac{1}{2}\right) - 2\tilde{P}(z) + \tilde{P}\left(z - \frac{1}{2}\right) + \tilde{Q}(z+1) - \tilde{Q}\left(z + \frac{1}{2}\right) - \tilde{Q}(z) + \tilde{Q}\left(z - \frac{1}{2}\right), \quad (\text{П.5})$$

$$F_2(z) = v^2 \sum_{k=0}^K b_k \left(\frac{2\pi k}{L} \right)^2 e_k(z) - \tilde{S}\left(z + \frac{1}{2}\right) - 2\tilde{S}(z) - \tilde{S}\left(z - \frac{1}{2}\right) + \tilde{T}\left(z + \frac{1}{2}\right) - \tilde{T}\left(z - \frac{1}{2}\right) + \tilde{T}(z+1) - \tilde{T}(z), \quad (\text{П.6})$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{P}(z) &= P\left(\sum_{k=0}^K a_k e_k(z), \sum_{k=0}^K b_k e_k(z)\right), \\ \tilde{Q}(z) &= Q\left(\sum_{k=0}^K a_k e_k(z), \sum_{k=0}^K b_k e_k(z)\right), \\ \tilde{S}(z) &= S\left(\sum_{k=0}^K a_k e_k(z), \sum_{k=0}^K b_k e_k(z)\right), \\ \tilde{T}(z) &= T\left(\sum_{k=0}^K a_k e_k(z), \sum_{k=0}^K b_k e_k(z)\right). \end{aligned}$$

Коэффициенты Фурье $\{a_k, b_k\}_{k=0}^K$ можно найти численно как корни системы $2K$ нелинейных уравнений

$$\begin{aligned} F_1(z_i) &= 0, \\ F_2(z_i) &= 0, \quad i = 0, 1, \dots, K-1, \\ \tilde{\rho}\left(\frac{L}{2}\right) &= \sum_{k=0}^K a_k e_k\left(\frac{L}{2}\right) = 0, \\ \tilde{\eta}\left(\frac{L}{2}\right) &= \sum_{k=0}^K b_k e_k\left(\frac{L}{2}\right) = 0, \end{aligned} \quad (\text{П.7})$$

где $z_i = iL/(2K)$, а функции $F_1(z)$, $F_2(z)$ задаются выражениями (П.5), (П.6).

Данный метод позволяет дать однозначный ответ о существовании солитона при каждом значении скорости v . Отсутствие у системы (П.7) решения солитонной формы означает невозможность движения солитона при данном значении скорости. При численном решении системы (П.7) достаточно брать $K = 100$, а $L = 10D$, где D — среднеквадратическая ширина солитона (11).

6.2. Нахождение солитонного решения методом минимизации

Решение системы уравнений движения (15) будем искать в виде бегущей гладкой волны постоянного профиля. Для этого положим $u_n(t) = u(\xi)$, $v_n(t) = v(\xi)$, где волно-

вая переменная $\xi = nl_x - ct$, c — скорость волны, а функции u и v гладко зависят от ξ . Тогда лагранжиан, соответствующий системе уравнений движения (15),

$$L = \sum_n \left[\frac{1}{2} M (\dot{u}_n^2 + \dot{v}_n^2) - V(\rho_n) - U(\theta_n) \right] \quad (\text{П.8})$$

можно записать в виде

$$\bar{L} = \sum_n \left\{ \frac{c^2 M}{24l_x^2} [16w_n^2 - (w_n + w_{n+1})^2 + 16(v_{n+1} - v_n)^2 - (v_{n+2} - v_n)^2] - V(\rho_n) - U(\theta_n) \right\}. \quad (\text{П.9})$$

Сверхзвуковое солитонное состояние цепи всегда соответствует седловой точке лагранжиана, поэтому его можно найти как точку минимума функционала

$$F = \frac{1}{2} \sum_n (\bar{L}_{w_n}^2 + \bar{L}_{v_n}^2).$$

Таким образом, для нахождения солитонного решения (уединенной волны) $\{w_n, v_n\}_{n=1}^N$ нужно решить задачу на условный минимум

$$F = \frac{1}{2} \sum_{n=2}^{N-1} (\bar{L}_{w_n}^2 + \bar{L}_{v_n}^2) \rightarrow \min : w_1 = w_N = v_1 = 0, \quad v_N = 0(h). \quad (\text{П.10})$$

Решение этой задачи позволяет численно найти все солитонные решения, т.е. гладкие уединенные волны постоянного профиля, нелинейной системы (15). Отсутствие таких решений при каком-либо значении скорости c означает невозможность движения солитонов при этом значении скорости.

Задача (П.10) решалась численно методом сопряженных градиентов. Решение искалось в цепи из $N = 400$ звеньев. Начальная точка спуска бралась в виде двух симметричных колоколообразных (или кинковых) профилей $w(n)$, $v(n)$ с центром посередине цепи.

Ключевой идеей метода является замена непрерывных производных по времени в лагранжиане (П.8) их дискретной аппроксимацией (переход от лагранжиана (П.8) к дискретному функционалу (П.9)). Поэтому данный метод можно использовать только для нахождения "широких" солитонных решений, форма которых гладко зависит от номера узла цепи n (длина цепи N должна в 10 раз превышать ширину солитонного решения). В реализации он значительно проще рассмотренного ранее более общего псевдоспектрального метода. Поэтому для солитонного анализа молекулярных систем со сложной структурой этот метод предпочтительнее, хотя и не позволяет найти "узкие" солитонные решения.

Список литературы

1. Бишоп А, в сб. *Солитоны в действии* (Под ред. К Лонгрена, Э Скотта) (М.: Мир, 1981) с. 72
2. Collins M A *Chem. Phys. Lett.* **77** 342 (1981)
3. Collins M A *Adv. Chem. Phys.* **53** 225 (1983)
4. Косевич А М *Теория кристаллической решетки (физическая механика кристаллов)* (Харьков: Вища школа, 1988)
5. Давыдов А С *Солитоны в молекулярных системах* (Киев: Наукова думка, 1984)

6. Гинзбург В В, Маневич Л И *Высокомол. соед.* А **34** (9) 91 (1992)
7. Гинзбург В В, Маневич Л И *Высокомол. соед.* А **34** (9) 98 (1992)
8. Балабаев Н Н, Маневич Л И, Мусиенко А И, в кн. *Труды международной конференции "Математика, компьютеры, образование"* (Дубна: Изд-во ОИЯИ, 1998) с. 18
9. Manevitch L I, Ryvkina N G, in *Mechanical Modellings of New Electromagnetic Materials* (Ed. R K T Hsieh) (Amsterdam: Elsevier, 1990) p. 155
10. Савин А В, Маневич Л И *Высокомол. соед.* А **40** (6) 931 (1998)
11. Manevitch L I, Smirnov V V *Phys. Lett. A* **165** 365 (1992)
12. Маневич Л И и др. *УФН* **164** 937 (1994)
13. Маневич Л И, Савин А В *ЖЭТФ* **107** 1269 (1995)
14. Manevitch L I, Smirnov V V *J. Phys. C* **7** 255 (1995)
15. Fermi E, Pasta J, Ulam S, in *Collected Works of Enrico Fermi* Vol. 2 (Chicago: University of Chicago, 1965) p. 978
16. Zabusky N J, Kruskal M D *Phys. Rev. Lett.* **15** 241 (1965)
17. Zabusky N J *Comput. Phys. Commun.* **5** 1 (1973)
18. Toda M *Phys. Rep.* **18** 1 (1975)
19. Olsen O H, Lomdhal P S, Kerr W C *Phys. Lett. A* **136** 402 (1989)
20. Christiansen P L, Lomdhal P S, Muto V *Nonlinearity* **4** 477 (1990)
21. Muto V, Lomdhal P S, Christiansen P L *Phys. Rev. A* **42** 7452 (1990)
22. Lomdhal P S, Olsen O H, Samuelsen M R *Phys. Lett. A* **152** 343 (1991)
23. Turitsyn S K *Phys. Rev. E* **47** R796 (1993)
24. Flytzanis N, Savin A V, Zolotaryuk Y *Phys. Lett. A* **193** 148 (1994)
25. Peyrard M, Bishop A R *Phys. Rev. Lett.* **62** 2755 (1989)
26. Peyrard M et al. *Physica D* **68** 104 (1993)
27. Dauxois T, Peyrard M, Bishop A R *Phys. Rev. E* **47** R44 (1993)
28. Yakushevich L V *Nonlinear physics of DNA* (New York: Wiley, 1998)
29. Нетребко А В и др. *Изв. вузов ПНД* **2** (3) 26 (1994)
30. Romanovsky Yu M *Lecture Notes in Physics* **484** 140 (1997)
31. Zolotaryuk A V, Christiansen P L, Savin A V *Phys. Rev. E* **54** 3881 (1996)
32. Christiansen P L, Zolotaryuk A V, Savin A V *Phys. Rev. E* **56** 877 (1997)
33. Flytzanis N, Pnevmatikos St, Remoissent M *J. Phys. C* **18** 4603 (1985)
34. Flytzanis N, Pnevmatikos St, Peyrard M *J. Phys. A* **22** 783 (1989)
35. Cadet S *Phys. Lett. A* **121** 77 (1987)
36. Маневич Л И и др. *Хим. физика* **9** 552 (1990)
37. Маневич Л И, Ряпусов С В *ФТТ* **34** 1554 (1992)
38. Atoji M, Lipscomb W N *Acta Crystallogr.* **7** 173 (1954)
39. Ghelfenmstein M, Szwarc H *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **14** 273 (1971)
40. Anderson A, Torrie B H, Tse W S *J. Raman Spectroscopy* **10** 148 (1981)
41. Eilbeck J C, Flesch R *Phys. Lett. A* **194** 200 (1990)
42. Duncan D B et al. *Physica D* **68** 1 (1993)
43. Kirkwood J G *J. Chem. Phys.* **7** 506 (1939)
44. Зархин Л С и др. *Усп. химии* **58** 644 (1989)
45. Manevitch L I, Zarkhin L S, Enikolopyan N S *J. Appl. Polymer Sci.* **39** 2245 (1990)
46. Маневич Л И, Савин А В *Высокомол. соед.* А **38** 1209 (1996)
47. Manevitch L I, Savin A V *Phys. Rev. E* **55** 4713 (1997)
48. Sumpter B G et al. *Adv. Polymer Sci.* **116** 29 (1994)
49. Zhang F *Phys. Rev. E* **56** 6077 (1997)
50. Christiansen P L, Savin A V, Zolotaryuk A V *J. Comp. Phys.* **134** 108 (1997)
51. Nagle J F, Morowitz H J *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **75** 298 (1978)
52. Nagle J F, Mille M, Morowitz H J *J. Chem. Phys.* **72** 3959 (1980)
53. Nagle J F, Tristram-Nagle S *J. Membrane Biol.* **74** 1 (1983)
54. Stogryn D E, Stogryn A P *Mol. Phys.* **11** 371 (1966)
55. Cournoyer M E, Jorgensen W L *Mol. Phys.* **51** 119 (1984)
56. Немухин А В *ЖФХ* **66** 4 (1992)

Nonlinear dynamics of zigzag molecular chains

A.V. Savin

*Institute for Problems of Physics and Technology,
ul. Prechistenka 13/7, 119034 Moscow, Russia
Tel. (7-095) 248-81 59. Fax (7-095) 201-24 94
E-mail: asavin@center.chph.ras.ru; alex@savin.msk.ru*

L.I. Manevitch

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Kosygina 4, 117977 Moscow, Russia
Tel. (7-095) 939-75 15. Fax (7-095) 137-82 84
E-mail: lmanev@center.chph.ras.ru*

P.L. Christiansen

*Department of Mathematical Modelling, Technical University of Denmark,
DK-280 Lyngby, Denmark
Tel. 45-4588 1433. Fax 45-4593 1235
E-mail: plc@imm.dtu.dk*

A.V. Zolotaryuk

*Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,
252143 Kyiv, Ukraine
Tel. (380-44) 266-09 43. Fax (044) 266-59 98
E-mail: azolo@gluk.apc.org*

Nonlinear, collective, soliton type excitations in zigzag molecular chains are analyzed. It is shown that the nonlinear dynamics of a chain changes dramatically on switching from the one-dimensional linear chain to the more realistic planar zigzag model — due, in particular, to geometry-dependent anharmonicity that comes into the picture. The existence or otherwise of solitons is determined by the interplay between the geometrical anharmonicity and the physical anharmonicity of the intersite interaction, one of opposite sign from the other. The nonlinear dynamical analysis of three most typical zigzag models (two-dimensional alpha helix, polyethylene transzigzag backbone, and the zigzag chain of hydrogen bonds) shows that the zigzag structure limits the soliton dynamics to finite, relatively narrow, supersonic solitons velocity intervals and may also result in that different soliton types (such as tension and compression varieties) develop simultaneously in the chain. Accordingly, the inclusion of chain geometry is necessary if physical phenomena are to be described in terms of solitary waves.

PASC numbers: **02.40.-k**, **36.20.-r**, 43.25.Rq, 87.15.He

Bibliography — 56 references

Received 4 June 1998, revised 24 October 1998