

Кинетика дефектной структуры в полимерах после воздействия ионизирующего излучения

Б.А. Алиев

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

e-mail: aliyevb72@mail.ru

Аннотация

В работе приставлен качественный анализ системы уравнений, который описывает изменение концентрации радикалов в полимере после облучения. Определены особые направления и характер интегральных кривых на фазовой плоскости.

Методы радиационно-химической кинетики дают возможность рассчитать все феноменологические характеристики любого радиационно-химического процесса в газе, жидкости или в твердом теле, если известны константы скоростей химических реакций (например, рекомбинации свободных радикалов), коэффициенты диффузии и групповые постоянные, входящие в уравнения, описывающие термализацию горячих атомов водорода (или любых других горячих осколков). Поэтому большой интерес имеют эксперименты по определению констант скоростей реакций и коэффициентов диффузии свободных радикалов и ионов, а также измерение полных и парциальных эффективных сечений рассеяния атомов водорода и других атомов и молекул на различных молекулах при разных кинетических энергиях - от тепловой до нескольких электрон-вольт.

Рассмотрим качественный анализ уравнений системы (1) и их приближенные аналитические решения при наличии нелинейных членов, в большинстве случаев определяющих особенности наблюдаемых процессов [1-5].

$$\begin{cases} \dot{x} = -x(a_1x + cy) \\ \dot{y} = -y(cx + a_2y). \end{cases} \quad (1)$$

Это автономная система, правые части ее определены во всей плоскости R^2 . Анализ системы (1) будет состоять из двух частей: поведение вблизи особых направлений и поведение на бесконечности. Параметры системы являются положительными величинами: $a_1, a_2, c > 0$. Для определенности положим, что $a_1 > a_2$ (это ограничение легко устранить заменой $x \rightarrow y, y \rightarrow x$, т.е. во всех формулах надо будет заменить x на y , и наоборот). Параметр c – переменный; впоследствии увидим, что топологическая структура траекторий изменяется в зависимости от c , т.е. c – параметр бифуркаций системы (1). Считаем, что параметры x, y, a_1, a_2, c – безразмерные. В самом деле, величины x, y по своему физическому смыслу – относительные концентрации, т.е. величины безразмерные, тогда как параметры имеют размерность $[a_1], [a_2], [c] = 1/\text{время}$. Поэтому для того, чтобы привести коэффициенты a_1, a_2, c к безразмерным величинам, достаточно взять некоторый характерный масштабный интервал времени и заменить $t \rightarrow t/\tau$, т.е. ввести безразмерное время. В дальнейшем будем считать, что время тоже безразмерно.

Выделим особые направления и опишем поведение траекторий в окрестности этих направлений на фазовой плоскости.

Перейдем в системе (1) к полярным координатам $x = \rho \cos \theta$, $y = \rho \sin \theta$. Тогда после исключения параметра dt уравнение интегральных кривых запишется в виде

$$\rho \frac{d\theta}{d\rho} = \frac{\cos \theta \sin \theta [(c - a_1) \cos \theta + (a_2 - c) \sin \theta]}{\cos^2 \theta (a_1 \cos \theta + c \sin \theta) + \sin^2 \theta (-\cos \theta + a_2 \sin \theta)} = \frac{F_1(\theta)}{F_2(\theta)}. \quad (2)$$

Выражение в правой части (2) есть тангенс угла пересечения интегральной кривой с заданным направлением θ . Уточним, что следует понимать под заданным направлением и как мы будем ориентировать углы.

а) Особые направления – это те, вдоль которых $d\theta = 0$, т.е. нет приращения угла при изменении ρ . Пусть $\varphi = \varphi(\theta)$ – угол между заданным направлением и интегральной кривой. Из $d\theta = 0$ следует:

$$q(\theta) = tg\varphi(\theta) = \rho \frac{d\theta}{d\rho} = 0, \quad \text{значит} \quad F_1(\theta) = 0. \quad (3)$$

Таким образом, получаем уравнение для нахождения особых направлений. Поскольку F_1 – тригонометрический полином (в нашем случае – третьего порядка), то множество заданных особых направлений (т.е. корней многочлена $F_1(\theta)$) состоит из конечного и изолированного множества. При $c \neq a_1$ и при $c \neq a_2$ эти корни простые, при $c = a_1$ и $c = a_2$ – кратные, и эти случаи необходимо рассмотреть особо.

б) Применим согласованную ориентацию углов. Если задан угол, состоящий из двух лучей, то индекс 1 припишем тому лучу, поворот от которого ко второму осуществляется против часовой стрелки, и второму припишем индекс 2 (рис.1).

Далее, пусть $\theta = \theta^*$ – решение уравнения (3), т.е. особое направление. Можно утверждать, что существует $\Delta\theta \geq 0$ такое, что на промежутке $(\theta^* - \Delta\theta; \theta^* + \Delta\theta)$ нет других особых направлений (они изолированы). Интегральные кривые пересекают стороны угла $\theta_1 = \theta^* - \Delta\theta$; $\theta_2 = \theta^* + \Delta\theta$ трансверсально (т.е. не касаясь). Возможны четыре варианта пересечений, указанных на рис.1 а-г.

На рис.1 а в ориентации, согласованной с исходной, угол φ_1 – острый, φ_2 – тупой; на рис.1 б: угол φ_1 – тупой, угол φ_2 – острый; на рис.1 в и 1 г оба угла либо тупые, либо острые. Положение 1 а назовем гиперболическим сектором, 1 б – параболическим, 1 в – смешанным I типа, 1 г – смешанным II типа.

Пусть θ^* – особое направление, и $F_2(\theta^*) \neq 0$, $F_1'(\theta^{ast}) \neq 0$.

Тогда

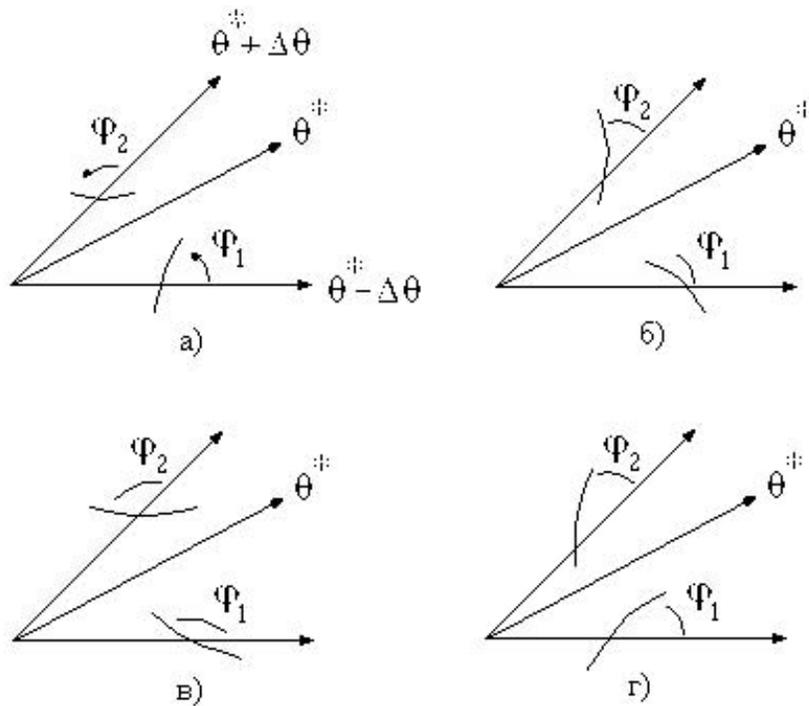
$$q(\theta^* \pm \Delta\theta) = \frac{F_1(\theta^* \pm \Delta\theta)}{F_2(\theta^* \pm \Delta\theta)} = \frac{F_1(\theta^*) \pm \Delta\theta \cdot F_1'(\theta^*) + 0(\Delta\theta)}{F_2(\theta^*) \pm \Delta\theta \cdot F_2'(\theta^*) + 0(\Delta\theta)} = \pm \Delta\theta \frac{F_1'(\theta^*)}{F_2(\theta^*)} + 0(\Delta\theta). \quad (4)$$

Значит, если $\frac{F_1'(\theta^*)}{F_2(\theta^*)} > 0$, то

$$q(\theta^* + \Delta\theta) = tg\varphi(\theta^* + \Delta\theta) \geq 0 \quad \text{при} \quad \Delta\theta \rightarrow 0 + 0, \quad q(\theta^* - \Delta\theta) = tg\varphi(\theta^* - \Delta\theta) < 0,$$

т.е. наблюдается параболический сектор (рис.1б).

Если $\frac{F_1'(\theta^*)}{F_2(\theta^*)} < 0$, то $q(\theta^* + \Delta\theta) < 0$, $q(\theta^* - \Delta\theta) > 0$, то рассматриваемый сектор – гиперболический (рис. 1а).

Рисунок 1. Схема пересечения интегральными кривыми сторон угла θ_1 и θ_2

Пусть теперь $F_1(\theta^*) = F_1'(\theta^*) = 0$, но $F_1''(\theta^*) \neq 0$, тогда

$$q(\theta^* \pm \Delta\theta) = \frac{\frac{1}{2}\Delta\theta^2 F_1''(\theta^*) + 0(\Delta\theta^2)}{F_2(\theta^*) + \Delta\theta F_2'(\theta^*) + 0(\Delta\theta)} = \frac{1}{2}\Delta\theta^2 \frac{F_1''(\theta^*)}{F_2(\theta^*)} + 0(\Delta\theta^2). \quad (5)$$

Значит, если $\frac{F_1''(\theta^*)}{F_2(\theta^*)} > 0$, то $q(\theta^* + \Delta\theta) = tg\varphi(\theta^* + \Delta\theta) \geq 0$, и рассматриваемый сектор будет сектором II типа (рис.1 г).

Если $\frac{F_1''(\theta^*)}{F_2(\theta^*)} < 0$, то имеем сектор I типа (рис.1в).

Итак, если θ^* – особое направление, и $F_1'(\theta^*) \neq 0$, $F_2(\theta^*) \neq 0$,

то сектор – параболический, если $\frac{F_1'(\theta^*)}{F_2(\theta^*)} > 0$,

сектор – гиперболический, если $\frac{F_1'(\theta^*)}{F_2(\theta^*)} < 0$.

Если $F_1'(\theta^*) = 0$, но $F_1''(\theta^*) \neq 0$, то

сектор – смешанный I типа, если $\frac{F_1''(\theta^*)}{F_2(\theta^*)} < 0$,

смешанный II типа, если $\frac{F_1''(\theta^*)}{F_2(\theta^*)} > 0$.

Таким образом, смешанные сектора возникают, как видно, только при наличии у многочлена $F_1(\theta)$ кратных корней.

в) Отметим, что правая часть (2) не зависит от ρ , т.е. интегральные кривые пересекают данное направление под одним и тем же углом (рис.1). Кроме того,

$q(\theta + \pi) = \frac{F_1(\theta + \pi)}{F_2(\theta + \pi)} = \frac{-F_1(\theta)}{-F_2(\theta)} = q(\theta)$. Значит, каждому сектору вокруг особого направления отвечает диаметральный сектор, причем эти сектора всегда относятся к одному типу.

г) Векторное поле, заданное в системе (1) симметрично относительно отражения $x \rightarrow -x, y \rightarrow -y$; т.е. при замене $t \rightarrow -t, x \rightarrow -x, y \rightarrow -y$ система не изменяется, но α -предельные множества при этом переходят в ω -предельные, и наоборот. Замечание в) позволяет нам в два раза уменьшить количество рассматриваемых секторов, замечание г) позволяет на симметрично расположенных траекториях просто изменять направление стрелок на рисунке.

д) Отметим, что на конечной плоскости точка $(0,0)$ – единственное положение равновесия. Заметим еще, что прямые $x = 0, y = 0, (a_1 - c)x + (c - a_2)y = 0$ – интегральные кривые, они – сепаратриссы и осуществляют разбиение плоскости на динамические ячейки.

Итак, пусть $c \neq a_2, c \neq a_1$, т.е. уравнение $F_1(\theta) = 0$ имеет не кратные корни. Будем также полагать, что $c \neq \sqrt{a_1 a_2}$, последний случай будет рассмотрен отдельно.

Уравнение $F_1(\theta) = 0$ имеет корни $\left\{ 0; \arctg \frac{a_1 - c}{a_2 - c} = \theta^*; \frac{\pi}{2}; \pi; \theta^* + \pi; \frac{3}{2}\pi \right\}$. В силу сделанного замечания в) рассмотрим первые три корня из этого множества и устройство секторов в них.

$$F_1(\theta) = \cos 2\theta [(c - a_1) \cos \theta + (a_2 - c) \sin \theta] + \frac{1}{2} \sin 2\theta [(a_1 - c) \sin \theta + (a_2 - c) \cos \theta],$$

$$F_2(\theta) = \cos^2 \theta (a_1 \cos \theta + c \sin \theta) + \sin^2 \theta (c \cos \theta + a_2 \sin \theta).$$

Отсюда

$$\frac{F_1'(0)}{F_2(0)} = \frac{c - a_1}{a_1}; \quad \frac{F_1'(\theta^*)}{F_2(\theta^*)} = \frac{a_1 - c}{(a_2 - c)(a_1 a_2 - c^2)}; \quad \frac{F_1'(\pi/2)}{F_2(\pi/2)} = \frac{c - a_2}{a_2}. \quad (6)$$

Полученные данные сведем в таблицы. Для значений $c \in (0, a_2)$; и для случая когда угол θ^* находится в первой четверти.

Таблица 1

Корни $F_1(\theta) = 0$	Знак F_1'/F_2	Тип сектора
$\theta = 0$	–	Гиперболический
$\theta = \theta^*$	+	Параболический
$\theta = \pi/2$	–	Гиперболический

$c \in (a_2; \sqrt{a_1 a_2})$; угол θ^* расположен во второй четверти.

Таблица 2

Корни $F_1(\theta) = 0$	Знак F_1'/F_2	Тип сектора
$\theta = 0$	–	Гиперболический
$\theta = \pi/2$	+	Параболический
$\theta = \theta^*$	–	Гиперболический

$c \in (\sqrt{a_1 a_2}; a_1)$; угол θ^* расположен во второй четверти.

Таблица 3

Корни $F_1(\theta) = 0$	Знак F'_1/F_2	Тип сектора
$\theta = 0$	–	Гиперболический
$\theta = \pi/2$	+	Параболический
$\theta = \theta^*$	+	Параболический

$c \in (a_1; \infty)$; угол θ^* расположен в третьей четверти, угол $\theta^* + \pi$ – в первой четверти.

Таблица 4

Корни $F_1(\theta) = 0$	Знак F'_1/F_2	Тип сектора
$\theta = 0$	+	Параболический
$\theta = \pi/2$	+	Параболический
$\theta = \theta^* + \pi$	–	Гиперболический

Теперь рассмотрим случаи, когда $F_1 = 0$ имеет кратные корни, именно, пусть $c = a_2$. В этом случае $F_1(\theta) = (a_2 - a_1) \sin \theta \cos^2 \theta$; $F_2(\theta) = \cos^2(a_1 \cos \theta + a_2 \sin \theta) + \sin^2 \theta(a_2 \cos \theta + a_2 \sin \theta)$. Здесь уравнение $F_1(\theta) = 0$ имеет корни $\{0; \frac{\pi}{2}; \pi; \frac{3}{2}\pi\}$, корни $\{\frac{\pi}{2}; \text{и } \frac{3}{2}\pi\}$ – кратности 2. Из соображений симметрии рассмотрим первые два корня.

$$F'_1(\theta) = -(a_1 - a_2)(\cos^3 \theta - 2 \sin^2 \theta \cos \theta),$$

$$F''_1(\theta) = (a_1 - a_2)(3 \cos^2 \theta + 4 \sin \theta \cos^2 \theta + \sin^3 \theta).$$

Очевидно, $F'_1(\frac{\pi}{2}) > 0$. Составим таблицу для $c = a_2$; угла $\theta^* \pi/2$.

Таблица 5

$F_1 = 0$	Знак F'_1/F_2	Знак F''_1/F_2	Тип сектора
$\theta = 0$	–	***	Гиперболический
$\theta = \pi/2$	0	–	Смешан. I типа

В случае $c = a_1 F_1(\theta) = (a_1 - a_2) \sin^2 \theta \cos \theta$. Здесь $\theta = 0, \pi$ – двукратные корни.

$$F'_1(\theta) = -(a_1 - a_2)[2 \sin \theta \cos^2 \theta - \sin^3 \theta],$$

$$F''_1(\theta) = (a_1 - a_2)(4 \sin^3 \theta + 3 \sin^2 \cos \theta - 2 \cos^3 \theta).$$

В случае $c = a_1$ и $\theta = 0$ (двукратный нуль) таблица выглядит следующим образом.

Таблица 6

$F_1 = 0$	Знак F'_1/F_2	Знак F''_1/F_2	Тип сектора
$\theta = 0$	*****	–	Смешан. I типа
$\theta = \pi/2$	+	*****	

Рассмотрим, наконец, случай $c = \sqrt{a_1 a_2}$. Система (1) приобретает вид:

$$\begin{cases} x = -\sqrt{a_1}x(\sqrt{a_1}x + \sqrt{a_2}y) \\ y = -\sqrt{a_2}y(\sqrt{a_1}x + \sqrt{a_2}y). \end{cases} \quad (7)$$

Очевидно, что в этом случае состояния равновесия заполняют всю прямую $\sqrt{a_1}x + \sqrt{a_2}y = 0$ и не изолированы. Выражение (3) принимает вид:

$$\frac{F_1(\theta)}{F_2(\theta)} = -\frac{1}{2} \frac{(\sqrt{a_1} - \sqrt{a_2}) \sin^2 \theta}{\sqrt{a_1} \cos^2 \theta + \sqrt{a_1} \sin^2 \theta}.$$

Выделяется два особых направления: $\theta = 0, \theta = \pi/2$.

$$F_1'(\theta) = -(\sqrt{a_1} - \sqrt{a_2}) \cos 2\theta.$$

Для $c = \sqrt{a_1 a_2}$ имеем таблицу

Таблица 7

Корни $F_1(\theta) = 0$	Знак F_1'/F_2	Тип сектора
$\theta = 0$	-	Гиперболический
$\theta = \pi/2$	+	Параболический

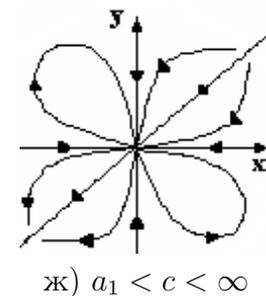
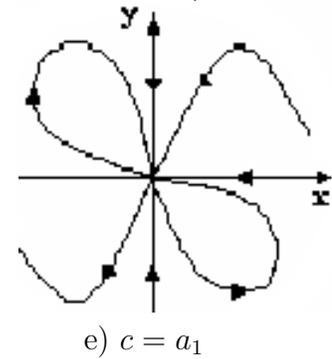
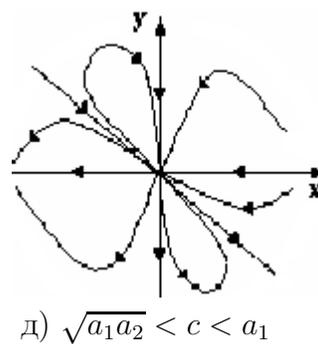
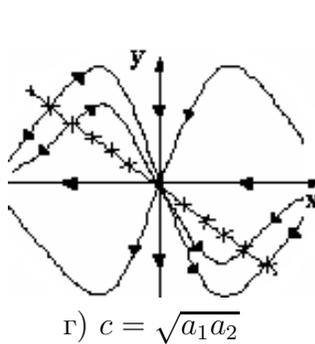
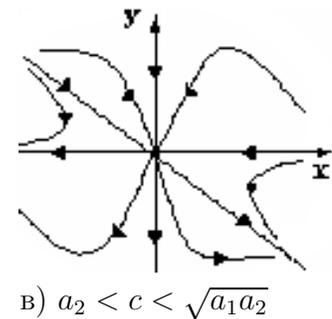
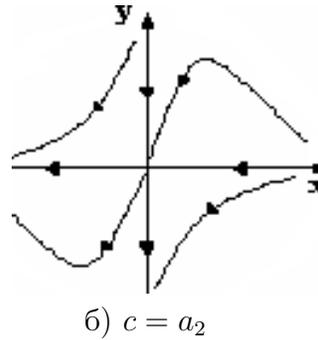
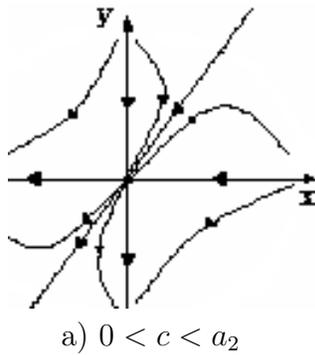


Рисунок 2. Схема изменения топологической структуры поведения траекторий с изменением параметра c

Направление $\sqrt{a_1} \cos \theta + \sqrt{a_2} \sin \theta = 0$ или $\theta = -\arctg \sqrt{\frac{a_2}{a_1}}$ состоит целиком из неподвижных точек.

Качественный математический анализ этой системы уравнений позволил получить фазовые портреты системы, приведенные на рисунках, и описать ее поведение для различных соотношений между скоростями деструкции и сшивания макромолекул в пограничных слоях.

Все рассмотренные случаи соответствуют монотонному убыванию концентрации макрорадикалов связующего и наполнителя композитного материала. При этом анализ порядков скоростей убывания концентрации радикалов двух рассматриваемых типов, позволяет сделать качественные выводы о соотношении констант реакций деструкции и сшивания в переходных областях композита.

Список литературы

- [1] *Немыцкий В.В., Степанов В.В.* Качественная теория дифференциальных уравнений. – М.: Изд-во технико-теоретической литературы, 1949. – 550 с.
- [2] *Андронов А.А., Леонтович Е.А., Гордон И.И., Майер А.Г.* Качественная теория динамических систем второго порядка. – М.: Наука, 1966. – 568 с.
- [3] *Уиттекер Э.Т., Ватсон Д.Н.* Курс современного анализа. – М.: Физматгиз, 1963, т.1. – 343 с.
- [4] *Эрроусмит Д., Плейс К.* Обыкновенные дифференциальные уравнения. Качественная теория с приложениями. – М.: Мир, 1986. – 243 с.
- [5] *Найфэ А.Х.* Методы возмущений. – М.: Мир, 1976. – 455 с.