

Mittag-Leffler 函数及其在粘弹性应力松弛中的应用

陈宏善, 李明明, 康永刚, 张素玲

(西北师范大学物理与电子工程学院, 高分子材料重点实验室, 兰州 730070)

摘要 Mittag-Leffler 函数在分数阶粘弹理论中起着重要作用. 我们对该函数的计算及收敛性进行了分析; 利用遗传算法结合共轭梯度法, 提出了对广义函数进行非线性参数拟合的方法. 用分数 Maxwell 模型对强弱、硬柔具有显著差别的塑料、玻璃态合金及聚合物近熔体的应力松弛过程进行了研究.

关键词 分数 Maxwell 模型; Mittag-Leffler 函数; 粘弹性; 应力松弛

中图分类号 O631 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2008)06-1271-05

聚合物、天然高分子、生物大分子及许多非晶态无机材料的力学行为都表现出典型的粘弹特性, 其性能明显依赖于载荷的历史, 并对温度有敏感依赖性. 从宏观上唯象地描述粘弹行为的经典模型是利用弹簧和粘壶进行串并联组合形成不同的结构, 并建立相应结构的动力学方程, 这些本构方程具有经典整数阶微分或积分的形式. 将分数阶微积分引入本构方程使粘弹性理论有了突破性发展^[1,2], 分数阶微积分描述的动力系统是耗散的, 能从本质上反映材料力学性能对载荷及应变历史的依赖性, 由此建立的本构关系具有更广泛的普适性, 能用较简单的模型和较少的参数对复杂粘弹行为给出很好的描述. Caputo 等^[3]在 1971 年建立了分数阶本构方程, 用以描述地下岩浆的运动. Bagley 和 Torvik^[4,5]研究了分数微积分在粘弹性问题中的应用, 指出不同的经典粘弹模型能够归结为形式较为简单的分数阶本构方程. 如果简单地用分数阶导数代替经典本构关系中的整数阶导数, 由此建立的本构方程可能是不稳定的. Koeller^[6,7]引入了“弹壶”(spring-pot)的概念, 如果用弹壶替代经典模型中的弹簧或粘壶, 可以证明所建立的本构方程是稳定的. 早期利用分数阶粘弹理论对粘弹行为的研究都是在频率域上进行分析. Friedrich^[8,9]和 Nonnenmacher^[10], Schiessel^[11]和俞炜等^[12]通过积分变换方法, 利用 Mittag-Leffler 函数或 Fox-H 函数分别给出了分数 Maxwell 模型和 Zener 模型的解析解. 对于分数微积分粘弹理论的发展, Surgaladze^[1]和 Xu 等^[2]做了较为详细的评述. 本文采用遗传算法结合共轭梯度法, 提出了对广义函数进行非线性参数拟合的方法, 研究了塑料, 玻璃态合金及聚合物近熔体的应力松弛过程.

1 分数 Maxwell 模型

1.1 分数粘弹单元

Boltzman 叠加原理在粘弹性理论中具有基础地位:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t dt' G(t-t') \frac{d\varepsilon(t')}{dt'} \quad (1)$$

许多材料的松弛模量 $G(t)$ 符合自相似幂律衰减, 如果选取

$$G(t) = \frac{E}{\Gamma(1-\beta)} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-\beta} \quad (2)$$

则有

$$\sigma(t) = \frac{E\tau^\beta}{\Gamma(1-\beta)} \int_{-\infty}^t d\tau \frac{1}{(t-\tau)^\beta} \frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau} \quad (3)$$

式中衰减指数 $0 < \beta < 1$. 若 $\beta > 1$, 则 $\tau(1-\beta)$ 及模量 $G(t)$ 为负.

收稿日期: 2007-10-24.

基金项目: 甘肃省自然科学基金(批准号: ZS001-A25-012-Z)资助.

联系人简介: 陈宏善, 男, 博士, 教授, 主要从事原子与分子物理研究. E-mail: chenhs@nwnu.edu.cn

根据 Riemann-Liouville 的定义^[13,14], 分数 γ 阶积分和 γ 阶导数分别为

$${}_{\infty}D_t^{-\gamma}f(t) = \frac{1}{\Gamma(\gamma)} \int_{-\infty}^t dt' \frac{f(t')}{(t-t')^{1-\gamma}}, \quad {}_{\infty}D_t^{\gamma}f(t) = \frac{d^{\gamma}f(t)}{dt^{\gamma}} = \frac{d^n}{dt^n} [{}_{\infty}D_t^{\gamma-n}f(t)]$$

假定 $n-1 < \gamma < n$ (n 为整数). 如果令 $0 < \gamma = 1 - \beta < 1$, 根据 ${}_{\infty}D_t^{\alpha} {}_{\infty}D_t^{\beta}f(t) = {}_{\infty}D_t^{\alpha+\beta}$, 则式(3)为

$$\sigma(t) = E\tau^{\beta} \frac{d^{\beta-1}}{dt^{\beta-1}} \frac{d\varepsilon(t)}{dt} = E\tau^{\beta} \frac{d^{\beta}\varepsilon(t)}{dt^{\beta}} \quad (4)$$

即引入分数微积分后, 松弛模量按幂律式(2)衰减的粘弹过程服从具有分数阶导数形式的本构方程式(4). Koller^[6,7]将服从此本构关系的粘弹模型称为“弹壶”(Spring-pot)或分数粘弹单元, 它由衰减指数 β 、衰减特征时间 τ 及模量强度 E 确定; 当 $\beta \rightarrow 0$ 时该模型为弹簧, 当 $\beta \rightarrow 1$ 时该模型为粘壶. 可以证明弹壶模型可由弹簧和粘壶的梯形、树形等串并联组合得到^[15,16]. 注意到式(2), 弹壶的独立参数仅有 2 个, β 和 τ 决定了弹壶的基本特征, 而参数 E 并不独立.

1.2 分数 Maxwell 模型

经典 Maxwell 模型是弹簧和粘壶的串联结构, 如果把弹簧和粘壶分别用 2 个分数粘弹单元 (α, τ_1, E_1) 和 (β, τ_2, E_2) 替代, 便形成分数 Maxwell 模型. 因串联结构中 2 单元的应力相等, 故

$$\sigma(t) = E_1\tau_1^{\alpha} d^{\alpha}\varepsilon_1(t)/dt^{\alpha} = E_2\tau_2^{\beta} d^{\beta}\varepsilon_2(t)/dt^{\beta} \quad (5)$$

令 $\varepsilon(t) = \varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(t)$ 为总的应变, 并假定 $\alpha \geq \beta$, 可以得到该模型的本构方程^[9,11]:

$$\sigma(t) + \tau^{\alpha-\beta} d^{\alpha-\beta}\sigma(t)/dt^{\alpha-\beta} = E\tau^{\alpha} d^{\alpha}\varepsilon(t)/dt^{\alpha} \quad (6)$$

式中 $\tau = (E_1\tau_1^{\alpha}/E_2\tau_2^{\beta})^{1/(\alpha-\beta)}$, $E = E_1(\tau_1/\tau)^{\alpha}$. 分数 Maxwell 模型由 2 个分数粘弹单元组成, 但独立参数仅有 4 个. 通过 Mellin 变换可得到该方程解的解析形式^[9,11]:

$$G(t) = \frac{E}{\alpha - \beta} H_{12}^{11} \left[\frac{t}{\tau} \left| \begin{matrix} (-\beta, \frac{1}{\alpha - \beta}) \\ (\alpha - \beta, \frac{1}{\alpha - \beta}) \end{matrix} \right. ; (0, 1) \right] \quad (7)$$

这里 H_{12}^{11} 为 Fox-H 函数. 此解也可以表示为 Mittag-Leffler 函数的形式:

$$G(t) = E(t/\tau)^{-\beta} E_{\alpha-\beta, 1-\beta} [- (t/\tau)^{\alpha-\beta}] \quad (8)$$

Mittag-Leffler 函数的计算式为^[9,11,14]

$$E_{\mu, \nu}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\mu k + \nu)} \quad (9)$$

2 Mittag-Leffler 函数的计算

当 $|z|$ 较小时, Mittag-Leffler 函数 $E_{\mu, \nu}(z)$ 的收敛较快, 但当 $|z|$ 较大时, 该级数收敛很慢, 计算十分困难. Jimenez 等^[17]在利用分数 Maxwell 模型研究聚合物的应力松弛时, 仅根据 M-L 函数的渐近行为进行了分析. Kohandel 等^[18]在研究人体组织的粘弹行为时, 对 M-L 函数的计算进行了简单的截断处理. 实际上在一般情况下, 这种处理给出的结果是不可靠的. 根据 Γ 函数的性质,

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z) \quad (10)$$

式(9)中求和项的分子以幂律增大, 而分母以阶乘形式增大, 理论上求和总是收敛的, 但在具体计算中会出现两种问题. 在实际粘弹性问题的计算中, 为保证式(9)的求和具有一致的收敛结果, 选取截断条件为 10^{-6} 是适宜的, 当 $|z|$ 较大时, 求和项在达到收敛条件以前分子或分母会越出双精度数值的范围 (10^{300}). 另一种情况是, 注意到式(8)在粘弹性问题的计算中是 $E_{\mu, \nu}(-x)$, 当 x 较大时, 可能中间某些求和项的绝对值很大, 求和是由正负相间的大数求和给出小数, 使得计算的累积误差很大, 计算结果事实上是错误的. 当 $|z|$ 较大时, 文献[11,14]中给出的计算方法一般是利用 M-L 函数的性质

$$E_{\mu, \nu}(z) = -\frac{1}{z} E_{-\mu, \nu-\mu} \left(\frac{1}{z} \right) = -\frac{1}{z} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{-k}}{\Gamma(\nu - \mu - \mu k)} \quad (11)$$

将其转变为 z^{-1} 的函数. Welch 等^[19]曾以单参数 M-L 函数 $E_{\mu}(x)$ 研究了表达式(9)和(11)的衔接问题,

按不同的参数范围给出了两个表达式转换的 x 的经验值.

利用式(11)计算时存在 $\Gamma(\nu - \mu - \mu k)$ 的震荡问题. $\Gamma(z)$ 一般定义在 $\text{Re}(z) \geq 0$, $\text{Re}(z) \leq 0$ 时, $\Gamma(z)$ 的计算是利用式(10)的递推关系. 但如图 1 所示, 当 $x < 0$ 时, $\Gamma(x)$ 在正负之间振荡, 且随着 $|x|$ 的增大 $1/\Gamma(x)$ 的振荡幅度迅速增大, 因此对式(11)的求和不能进行简单的截断处理. 在计算中我们采用收敛条件

$$\left| \sum_{k=0}^N \frac{(-1)^k x^{-k}}{\Gamma(\nu - \mu - \mu k)} - \sum_{k=0}^{N+M} \frac{(-1)^k x^{-k}}{\Gamma(\nu - \mu - \mu k)} \right| \leq 10^{-6}$$

当选取 $M \geq 10$ 且为偶数时, 式(9)和(11)给出一致的结果.

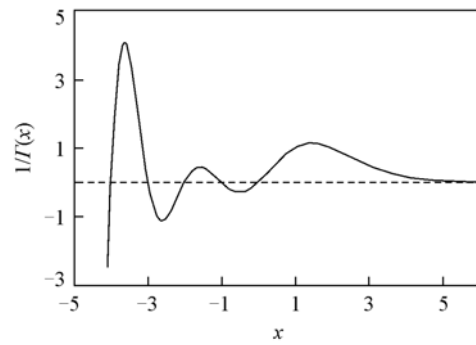


Fig. 1 $1/\Gamma(x)$ - x curve

3 分数 Maxwell 模型的参数拟合

对 Mittag-Leffler 函数渐近行为的分析表明^[11,13], 对分数 Maxwell 模型

$$G(t) \approx \frac{E}{\Gamma(1-\beta)} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-\beta}, \quad t \ll \tau \quad (12)$$

$$G(t) \approx \frac{E}{\Gamma(1-\alpha)} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-\alpha}, \quad t \gg \tau \quad (13)$$

理论上, 上述渐近行为是确定模型参数的基本依据. 利用分数 Maxwell 模型研究应力松弛过程时, 通常假定起始时段和终结时段的松弛行为分别符合式(12)和(13), 在双对数坐标下对实验数据作图, 则起始段和终结段的斜率分别为 $-\beta$ 和 $-\alpha$. 利用最小二乘法对实验数据进行线性拟合, 可由拟合直线的斜率和截距确定出松弛指数 β , α 以及松弛时间 τ 和模量强度 E ^[17]. 对实际材料的研究结果表明, 利用上述渐近行为拟合得到的参数是不合理的. 一方面, 由渐近行为拟合确定的松弛时间 τ 与渐近解成立的条件矛盾, 另一方面, 由此确定的参数也不能对实验结果给出正确的描述.

利用遗传算法结合共轭梯度法编写了参数优化程序, 以对实验数据的拟合误差最小为判据, 利用遗传算法的变异和杂交算子对各参数在其允许的范围内进行全局搜索^[20], 利用共轭梯度法对遗传算法给出的每组参数进行局域优化. 利用遗传算法的标准测试函数对程序进行验证, 计算结果表明结合共轭梯度法可以极大地提高优化效率, 如对六峰驼背函数, 在 20 个遗传代内便搜索出全局最优值.

对分数 Maxwell 模型, $0 \leq \beta \leq \alpha \leq 1$. 将其应用于应力松弛过程时, 利用初始时段的实验数据可确定 β 的近似值. 若对实验数据进行归一化处理, 使初始模量为 1, 则模量强度 $E \approx \Gamma(1-\beta)\tau^{-\beta}$. 模型参数的优化主要是确定 α 和 τ , 对于松弛时间 τ , 一般需要在较大的范围内进行搜索. 选取 α 在 $[0, 1]$ 上的一组值和 τ 的不同数量级的一组值, 结合 β 的近似值构成遗传算法的初始解群 $\{\beta, E, \alpha_i, \tau_i\}$, 通过杂交操作, 实现不同参数组之间的重新组合, 利用变异操作, 使参数组在给定值附近的小范围内变化, 而结合共轭梯度法对遗传算法给出的每组参数进行优化, 得到各参数准确的局域最优值. 因整个优化的计算量并不很大, 选择较大的解群, 特别是 τ 的较大取值范围可以保证优化结果的可靠性.

4 分数 Maxwell 模型对粘弹材料应力松弛过程的研究

对于大多数粘弹性材料, 在应力松弛过程中松弛指数单调变化; 对于少数材料, 如交联聚合物, 松弛曲线可能会出现一个甚至两个拐点. 分数 Maxwell 模型适合用于描述松弛指数单调增大、松弛曲线不出现平台的应力松弛过程. 我们选取了强弱、硬柔不同的三种典型材料, 利用分数 Maxwell 模型对它们的应力松弛过程进行了研究.

4.1 聚丁二烯 (Polybutadiene)

Isono 等^[21] 制备了无交联和交联结构的聚丁二烯, 并测定了它们在不同剪切形变下的应力松弛过程. 交联结构样品的松弛曲线在 $t > 10^5$ s 时出现平台. 对于无交联聚丁二烯的应力松弛, 若根据

Maxwell 模型的渐近行为拟合参数, 当取 $t > 1500$ s 时拟合给出 $\alpha > 1$. 利用渐近行为拟合得到的参数对各剪切形变下松弛过程的描述相差甚远. 例如在应变 $\gamma = 0.1$ 时, 分别利用 $t < 500$ s 和 $t > 1200$ s 的实验数据, 给出 $\beta = 0.1199$, $\alpha = 0.9248$, $\tau = 40862$ s. 利用遗传算法结合共轭梯度法寻找最优化参数 (表 1), 分数 Maxwell 模型能够对各剪切形变下的应力松弛过程给出非常好的描述, 如图 2 所示, 拟合值与实验值的相对误差均小于 0.6%.

4.2 近熔态聚异丁烯

Barroso 等^[22] 设计了灵巧的装置, 测量了聚异丁烯在近熔态下的拉伸应力, 并与剪切形变下的松弛过程进行了比较. 我们首先对不同剪切形变下的应力松弛过程进行了拟合, 与聚丁二烯的情况类似, 当应用分数 Maxwell 的渐近行为作参数拟合时, 若选取末端实验数据的时间较大 (大于 15 s), 则得到的松弛指数大于 1, 拟合出的松弛时间也很大, (如 $\gamma = 0.79$ 时的松弛时间为 691.2 s), 由此给出的参数对松弛过程的描述即便在定性上也是不对的. 通过遗传算法结合共轭梯度法优化模型参数 (表 2), 分数 Maxwell 模型能够对各松弛过程给出很好的描述. 图 3 给出了对 PIB15 处于线性粘弹区 $\gamma = 0.79$ 和非线性粘弹区 $\gamma = 1.26$ 两条应力松弛曲线的拟合. 对于拉伸实验, Barroso 等^[22] 测量了在 $\varepsilon = 0.1 \sim 1.1$ 之间的不同拉伸形变下的松弛过程, 应力松弛表现出良好的线性行为. 图 3 给出了分数 Maxwell 模型拟合的结果, 对应参数亦列在表 2 中.

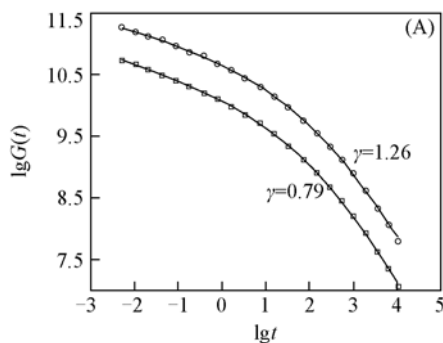


Table 1 Optimized parameters of poly (butadiene) in the process of stress relaxation

γ	β	α	τ/s	$10^{-5} E$
0.1	0.0759	0.8785	6064	3.642
0.5	0.0969	0.8930	6725	2.904
1.0	0.1370	0.9052	8179	1.965
2.0	0.1405	0.9241	8228	1.357

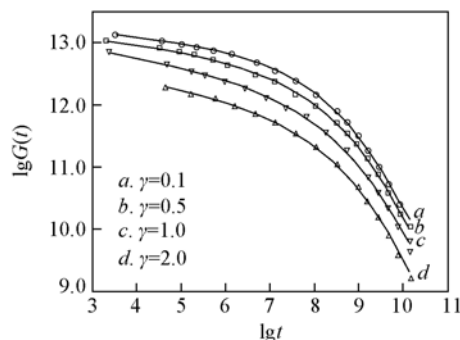


Fig. 2 $\lg G(t)$ - $\lg t$ curve

Table 2 Optimized parameters of poly (isobutylene) in premelting state

r or ε	β	α	τ/s	$10^{-4} E$
$\gamma = 0.79$	0.1859	0.8548	11.47	3.890
$\gamma = 1.26$	0.2056	0.8736	11.15	2.146
$\varepsilon = 0.1 \sim 1.1$	0.2767	0.8039	6.828	13.90

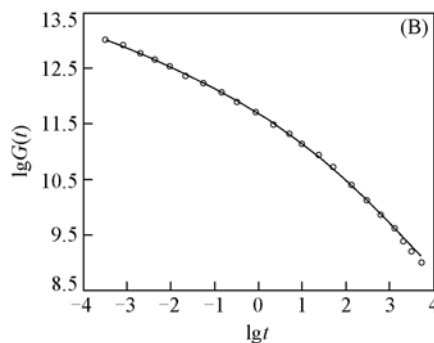


Fig. 3 $\lg G(t)$ - $\lg t$ curves of shear relaxation modulus (A) and tensile relaxation modulus (B)

4.3 玻璃态合金 $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$

Bobrov 等^[23] 研究了 $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ 在每秒数百开尔文温度的骤冷条件下制取的条带在拉伸形变下的应力松弛过程. 在不进行预处理时, 松弛行为具有近似单一的松弛指数. 当在 523 K 预处理后, 应力松弛过程表现为典型的粘弹行为, 并具有很好的线性粘弹特征.

依据 Maxwell 模型的渐近行为, 对于在 523 K 预处理 0.5 h 的 $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$, 选取 $t < 300$ s 的实验数据拟合, 得到 $\beta = 0.0193$; 选取 $t > 5000$ s 和 $t > 7000$ s 的实验数据, 给出 $\alpha = 0.1159$

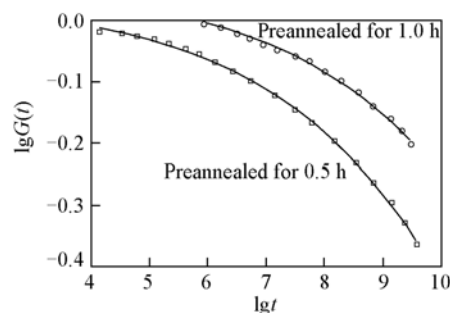


Fig. 4 $\lg G(t)$ - $\lg t$ curves of $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$

和 $\alpha = 0.1245$, 对应的松弛时间分别是 2565 和 3085 s. 表 3 是对在 523 K 预处理 0.5 和 1 h 样品应力松弛过程的优化参数, 可看出由渐近行为得到的参数与优化参数相差甚远. 图 4 是分数 Maxwell 模型优化参数对实验松弛曲线的拟合结果.

Table 3 Optimized parameters of $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{7.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ in the process of stress relaxation

t/h	β	α	τ/s	$10^{-5} E$
0.5	0.0013	0.4318	131869	1.0199
1.0	0.0011	0.4233	384993	1.0507

参 考 文 献

- [1] Surguladze T. Z. . J. Math. Sci. [J], 2002, **112**(5): 4517—4557
- [2] XU Ming-Yu(徐明瑜), TIAN Wen-Chang(谭文长). Science of China, Series G(中国科学, G 辑)[J], 2006, **36**(3): 225—238
- [3] Caputo M. , Mainardi F. . Pure Appl. Geophys. [J], 1971, **91**: 134—147
- [4] Bagley R. L. , Torvik P. J. . J. Rheol. [J], 1983, **27**(3): 201—210
- [5] Bagley R. L. , Torvik P. J. . J. Rheol. [J], 1986, **30**(1): 133—155
- [6] Koeller R. C. . J. Appl. Mech. [J], 1984, **51**: 299—307
- [7] Koeller R. C. . Acta Mech. [J], 1986, **58**(3): 251—264
- [8] Friedrich C. . Lect. Notes Phys. [J], 1991, **381**: 321—330
- [9] Friedrich C. . Rheol. Acta[J], 1991, **30**(2): 151—158
- [10] Glochle W. G. , Nonnenmacher T. F. . Macromolecules[J], 1991, **24**: 6426—6434
- [11] Schiessel H. , Metzler R. , Blumen A. . J. Phys. Chem. A[J], 1995, **28**: 6567—6584
- [12] YU Wei(俞炜), WU Zeng-Gang(吴增刚), ZHOU Chi-Xing(周持兴), *et al.* . J. Chem. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(4): 715—718
- [13] Oldham K. B. , Spanier J. . The Fractional Calculus[M], New York: Academic Press, 1974
- [14] Miller K. S. , Ross B. . An Introduction to the Fractional Calculus and Fractional Differential Equations[M], New York: John Wiley & Sons, 1993
- [15] Heymans N. , Bauwens J. C. . Rheol. Acta[J], 1994, **33**: 210—219
- [16] Schiessel H. , Blumen A. . Macromolecules[J], 1995, **28**: 4013—4019
- [17] Jimenez A. H. , Jara B. V. , Santiago J. H. . Colloid Polym. Sci. [J], 2002, **280**: 485—489
- [18] Davis G. B. , Kohandel M. , Sivaloganathan S. , *et al.* . Medical Eng. Phys. [J], 2006, **28**: 455—459
- [19] Welch S. W. J. , Rorrer R. A. L. , Duren R. G. . Mech. Time-Depend. Mater. [J], 1999, **3**: 279303
- [20] LI Min-Qiang(李敏强). Fundamental Theory and Application of Genetic Algorithm(遗传算法的基本理论与应用)[M], Beijing: Science Press, 2002
- [21] Isono Y. , Kamohara T. , Takano A. , *et al.* . Rheol. Acta[J], 1997, **36**(3): 245—251
- [22] Barroso V. C. , Maia J. M. . Rheol. Acta[J], 2002, **41**: 257—264
- [23] Bobrov O. P. , Laptev S. N. , Khonik V. A. . Phys. Solid State[J], 2004, **46**(3): 470—473

Mittag-Leffler Function and Its Application to Viscoelastic Stress Relaxation

CHEN Hong-Shan^{*}, LI Ming-Ming, KANG Yong-Gang, ZHANG Su-Ling

(Key Laboratory of Polymer Materials, College of Physics and Electronic Engineering,
Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract Functions of Mittag-Leffler(M-L) type play a special role in the fractional order viscoelastic theory. However, this function converges very slowly and it will likely result in divergence in numerical evaluation. The convergence criterion and the evaluation of M-L functions is discussed. When applying fractional Maxwell model to the stress relaxation, the parameters determined by using the asymptotic solutions of M-L functions are not correct to describe the relaxation process. A method combining genetic algorithm and conjugated gradient was proposed to optimize the model parameters. And the fractional Maxwell model based on the optimized parameters can be used to simulate viscoelastic relaxation process very well.

Keywords Fractional Maxwell model; Mittag-Leffler function; Viscoelasticity; Stress relaxation

(Ed. : D, Z)