

УДК 541.64:539.199

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ
ИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЗВЕНЬЕВ. ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ**

***Балабаев Н. К., Готлиб Ю. Я., Даринский А. А.,
Неелов И. М.***

Методом молекулярной динамики проведена имитация на ЭВМ движения полимерной цепи, состоящей из 123 взаимодействующих частиц, соединенных жесткими связями. Рассмотрена конденсированная система с высокой степенью заполнения объема. Равновесная локальная конформационная структура оказывается близкой к структуре той же цепи в θ -растворителе. Форма нормальных координат для рассмотренной модели близка к форме нормальных мод для линейной вязкоупругой модели с тем же числом элементов. Зависимость $\tau_{\min}/\tau(\phi)$ от волнового числа ϕ ($\tau(\phi)$ — время релаксации) в интервале ϕ , отвечающем масштабу движений от 2 до 10 звеньев, практически совпадает с соответствующей зависимостью для вязкоупругой модели Херста — Харриса.

Для описания движения полимерной цепи широко используются феноменологические упругие модели [1—3]. Кинетические единицы этих моделей имитируют участки цепи, содержащие большое число звеньев — субцепи. Взаимодействие их с окружающей средой задается вязким трением, а взаимодействие соседних элементов друг с другом — упругими силами. Эти модели по своей сути призваны описывать движения, масштаб которых превышает размеры нескольких статистических сегментов цепи.

Для описания движения меньшего масштаба необходим переход к более детальным моделям, в которых в качестве элемента выступала бы пегибкая субцепь, а мономерное звено или участок, содержащий несколько мономерных звеньев, т. е. достаточно жесткая кинетическая единица. Приближенное аналитическое рассмотрение таких моделей оказывается возможным лишь в некоторых частных случаях: для решеточной поворотно-изомерной модели цепи [4—6] и для свободно-сочлененной цепи из полужестких элементов [7]. Кроме того, все описанные выше модели обладают существенным недостатком: в них не учитываются межмолекулярные взаимодействия удаленных по цепи звеньев. Между тем учет влияния этих взаимодействий на релаксационные свойства полимеров представляет собой одну из центральных, еще не решенных задач теории. Эта проблема приобретает особую важность для концентрированных полимерных систем (растворов и расплавов). В целом корректный подход требует одновременного учета жесткости элементов цепи, взаимодействия их друг с другом и с частицами среды. Трудности, возникающие при аналитическом решении подобной многочастичной задачи, очень велики. Наиболее адекватными при решении таких задач являются методы прямой имитации молекулярного движения с помощью ЭВМ. Применение метода Монте-Карло для изучения подвижности полимерных цепей требует, однако, использования решеточных моделей цепи и введения упрощенных априорных представлений о дискретном механизме движения [8, 9]. Методом, свободным от этих ограничений, является альтернативный метод имитации молекулярного движения на ЭВМ — метод молекулярной динамики (МД), широко приме-

няющийся при изучении свойств простых жидкостей [10, 11]. Численные эксперименты (ЧЭ), проводимые методом МД, состоят в нахождении координат и скоростей частиц через заданные интервалы времени. Для этого проводится решение на ЭВМ уравнений движения для всех частиц системы. В работе [12] был впервые разработан вариант этого метода для описания движения изолированной полимерной цепи с жесткими связями. Учет реакций связей проводится с помощью метода множителей Лагранжа [13]. В [14] был предложен алгоритм для имитации движения цепочки в жидкости. Благодаря разработанным в этих работах методам, стала возможной постановка численных экспериментов для систематического изучения закономерностей молекулярного движения в полимерных системах. В настоящей работе проводится имитация молекулярного движения длинной полимерной цепи, состоящей из взаимодействующих частиц, соединенных жесткими связями. Рассмотрено движение цепи в конденсированной полимерной системе.

Для вязкоупругих моделей полимерной цепи [1–3] существует набор нормальных мод (типов движения) и соответствующих им характерных времен релаксации. Нормальными модами этих моделей являются определенные линейные комбинации $M(\psi)$ координат элементов цепи x_j :

$$M(\psi) = \sum_{j=1}^N (x_{j+1} - x_j) \sin j\psi = \sum_{j=1}^N u_j \sin j\psi, \quad (1)$$

где x_j – координата j -й частицы цепи, $u_j = x_{j+1} - x_j$ – проекция j -го звена цепочки, соединяющего $(j+1)$ -ю и j -ю частицы, $\psi = k\pi/(N+1)$ – волновое число для k -й нормальной моды (или сдвиг фаз между смещениями проекций соседних звеньев цепи), N – число звеньев цепи, $N+1$ – число частиц.

Автокорреляционные функции этих нормальных мод

$$\rho(\psi, t) = \langle M(\psi, 0) M(\psi, t) \rangle \quad (2)$$

($\langle \rangle$ означает усреднение по статистическому ансамблю) спадают экспоненциально с характерным временем релаксации $\tau(\psi)$

$$\rho(\psi, t) = \rho(\psi, 0) \exp\left(-\frac{t}{\tau(\psi)}\right) \quad (3)$$

Зависимость $\tau(\psi)$ от волнового числа ψ имеет для простейшей модели Каргина – Слонинского – Рауза вид

$$\tau(\psi) = \frac{\tau_0}{1 - \cos \psi}, \quad (4)$$

где $\tau_0 = \xi l^2 / 6kT$, ξ – коэффициент трения, l – среднеквадратичная длина субцепи, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Для моделей цепи Херста – Харриса [3], где вводятся дополнительные упругие взаимодействия, приводящие к появлению жесткости цепи на изгиб

$$\tau(\psi) = \frac{\tau_0}{1 - \cos \psi} \frac{1 - \cos^2 \theta}{1 + 2\cos \theta \cos \psi + \cos^2 \theta}, \quad (5)$$

где $\cos \theta$ – среднее значение косинуса «валентного» угла между соседними субцепями.

В настоящей работе ставятся следующие задачи: 1) выяснить, сохраняется ли экспоненциальная зависимость (3) для нормальных мод (линейных комбинаций (1)) и в рассматриваемой модели цепи из жестких взаимодействующих звеньев; 2) для этой модели найти характерные времена релаксации и сопоставить их зависимость от волнового числа ψ с соответствующими зависимостями для вязкоупругих моделей.

Модель и метод расчета. Все ЧЭ проводили на модели цепи, состоящей из 123 частиц, соединенных жесткими связями длины l и взаимодействующих между собой с потенциалом Леннарда – Джонса (рис. 1)

$$U(r) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (6)$$

где σ и ϵ_0 – параметры потенциала Леннарда – Джонса, имеющие размерность длины и энергии соответственно, r – расстояние между центрами взаимодействия; при $r=\sigma$, $U=0$, при $r=1,12\sigma$ имеется минимум $U=+\epsilon_0$.

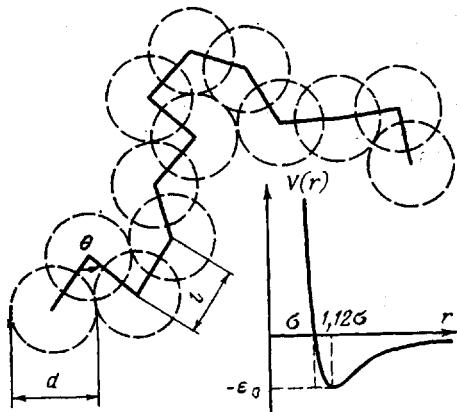


Рис. 1. Модель цепи и потенциал взаимодействия между частицами цепи. Диаметр частиц $d=1,12\sigma$ соответствует минимуму потенциала взаимодействия

молекулы, с целью изучения диффузии малых молекул в полимерной матрице. Если приписать каждой частице объем шарика с диаметром $1,12\sigma$, то полный объем, занимаемый всеми частицами в ячейке (с учетом перекрывания соседних частиц) составляет в рассматриваемой системе 0,66 от полного объема ячейки. Тогда степень заполнения, т. е. отношение занятого объема к объему, который занимали бы несвязанные частицы при максимально плотной упаковке, равна 0,89.

Полная энергия системы E задается и должна сохраняться в процессе счета. Степень сохранения E используется для контроля точности интегрирования уравнений движения. Шаг счета $t_{\text{сч}}=0,004\tau_0$, выбранный в данных ЧЭ, приводил к отклонению E от заданного значения, не превышающему 1%. Температура системы T^* (измеряемая в единицах $T=\epsilon_0/k$), определялась по средней кинетической энергии. Было проведено три серии ЧЭ при $T_1^*=1,58$, $T_2^*=2,03$ и $T_3^*=3,30$. В начале каждого ЧЭ строили выбранную случайным образом конформацию цепи, которая в дальнейшем эволюционировала в соответствии с уравнениями движения. (Более подробно задание начальных условий изложено в [12]). При каждой температуре проводили несколько ЧЭ при различных начальных конформациях. Каждый ЧЭ состоял из 13 000 шагов и занимал около 2 час. машинного времени на ЭВМ БЭСМ-6.

На рис. 2 представлены проекции координат звеньев цепи на плоскость для трех конформаций, соответствующих трем различным моментам времени (через 6000 шагов). Подобного рода мгновенные снимки конформаций цепи помогают наглядно представить характер движений в полимерном клубке. Видно, например, вектор h (расстояние между концами цепи) мало изменяется за время ЧЭ, тогда как вектор r_{60-63} , соединяющий близко расположенные звенья, намного подвижнее. Заметно, что клубок имеет анизотропную форму. Ориентация клубка как целого слабо изменяется за время эксперимента.

В ходе данных ЧЭ были получены усредненные по полному времени счета $t_{\text{полн}}$ величины:

1) средние квадраты расстояний $\langle r_{jk}^2 \rangle_{t_{\text{полн}}}$ между j -й и k -й частицами в цепи для некоторых j и k ;

2) временные автокорреляционные функции (1)

$$\rho(\psi, t) = \frac{1}{t_{\text{полн}}} \int_0^{t_{\text{полн}}} M(\psi, S) M(\psi, S+t) dS \quad (7)$$

Наличие взаимодействия между j -й и $(j+2)$ -й частицами приводит к ограничениям в изменении «валентного» угла между соседними связями, зависящими от соотношения l и σ . В данных ЧЭ l выбирается таким ($l=0,69\sigma$), чтобы минимуму потенциальной энергии взаимодействия между j и $(j+2)$ -й частицами отвечал тетраэдрический угол между $(j+1)$ -й и $(j+2)$ -й связями. Характерный пространственный масштаб задачи – σ , временной

$$\text{масштаб } \tau_0 = \sigma \sqrt{\frac{m}{\epsilon_0}}, \text{ где } m \text{ – масса частицы}$$

цы полимера или растворителя. Все линейные размеры выражены в единицах σ . Алгоритм решения системы уравнений движения сходен с описанным в [12], но в отличие от [12] на систему наложены периодические граничные условия, позволяющие достигнуть высокой степени заполнения объема элементарной ячейки (размером $5 \times 5 \times 5$) звеньями цепочки. Кроме цепи вводили четыре частицы «растворителя», эквивалентные частицам макро-

Для получения достаточно представительных средних максимальный интервал счета корреляторов (7) $0 \leq t \leq t_{\text{кор}}$ выбирали $t_{\text{кор}} = t_{\text{полн}}/30$. Для достаточно быстро релаксирующих (по сравнению с $t_{\text{полн}}$) величин усреднение по времени $t_{\text{полн}}$ (7) мало отличается от усреднения по статистическому ансамблю (условие эргодичности):

Величины $\langle r_p^2 \rangle$ использовались для получения информации о локальной конформационной микроструктуре цепи. Автокорреляционные функции для r_p^2 при $|j-k| \leq 7$ быстро спадали за время счета коррелятора $t_{\text{кор}}$, что позволяет говорить об установлении равновесных значений для $\langle r_p^2 \rangle$ при $|j-k| \leq 7$. На рис. 3 представлены полученные зависимости $\langle r_p^2 \rangle$ от $p = |j-k|$ при трех температурах. Видно, что, уже начиная с $p=2$, зависимость $\langle r_p^2 \rangle = f(p)$ становится линейной. На том же рисунке приведены теоретические зависимости $\langle r_p^2 \rangle = f(p)$ для моделей цепи со свободным внутренним вращением и с различными значениями среднего косинуса угла между соседними звеньями $\cos \alpha$, где $\alpha = \pi - \theta$ — угол дополнительный до «валентного» угла θ

$$\frac{\langle r_p^2 \rangle}{l^2} = p \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} - \frac{2 \cos \alpha}{(1 - \cos \alpha)^2} (1 - \cos^p \alpha) \quad (8)$$

Для рассмотренных температур T^* от 1,58 до 3,30 экспериментальные точки ложатся на теоретические зависимости с $\cos \alpha \approx 1/2$ («валентный» угол $\theta = 120 \pm 5^\circ$). Непосредственный расчет среднего косинуса угла $\cos \alpha$ между соседними связями с учетом взаимодействий только j -й и $(j+2)$ -й частиц дает также $\cos \alpha = 1/2$ ($\theta = 120^\circ$). Следовательно, локальные конформационные свойства изучаемой модели полимерной цепи даже при столь плотной упаковке звеньев близки к конформационным свойствам отдельной цепочки со свободным вращением в растворе (в θ -растворителе).

Временные зависимости $\ln \rho(\psi, t)$ для ряда значений ψ , отвечающих высокочастотной части релаксационного спектра (от $\psi = \pi$ до $\psi = \pi/10$), изображены на рис. 4. Строго говоря, для конечной цепи минимальной модели отвечает волновое число $\psi_{\min} = 122\pi/123$. Мы рассмотрели случай $\psi = \pi$, для которого вместо выражения (1) нужно брать корреляционную функцию для

$$M(\pi) = \sum_{j=1}^N (-1)^j u_j \quad (9)$$

Поскольку ψ_{\min} мало отличается от π , ошибка, вносимая такой заменой, мала. Вариации ψ от π до $\pi/10$ отвечает изменение длины «волны» $\Lambda = 2\pi/\psi$, соответствующей нормальной моде, т. е. величины, характеризующей масштаб движения, от значения $\Lambda = 2l$ до $\Lambda = 20l$. Изменение величины $\rho(\psi, t)$ для наиболее медленных, крупномасштабных из рассмотренных типов движений ($\psi = \pi/10$) за время $t_{\text{кор}}$ невелико, что не дает возможности надежно определить количественные характеристики соответствующих движений. В интервале $\pi/5 \leq \psi \leq \pi$ временные зависимости $\ln \rho(\psi, t)$ оказываются линейными по крайней мере вплоть до убыли $\rho(\psi, t)$ в e раз по сравнению с начальным значением $\rho(\psi, 0)$. Отсюда следует, что линейные комбинации $M(\psi)$ в соответствии с выражением (3) близки к нормальным модам для рассматриваемой модели цепи. Из наклона $\ln \rho(\psi, t) = f(t)$ определены времена релаксации $\tau(\psi)$. Зависимости $\tau_{\min}/\tau(\psi)$, построенные на рис. 5, монотонные, самой мелкомасштабной моде ($\psi_{\min} = \pi$), отвечает минимальное время $\tau_{\min} = \tau(\pi)$. Результаты ЧЭ сопоставлены с соответствующими зависимостями $\tau_{\min}/\tau(\pi)$ для модели Каргина — Слонимского — Рауза (1) и для модели Херста — Харриса (2) с $\cos \alpha = 1/3$. Экспериментальные точки располагаются в основном между этими двумя зависимостями, смещаясь в сторону зависимости (2) при понижении температуры.

Из приведенных выше данных следует, что равновесная локальная

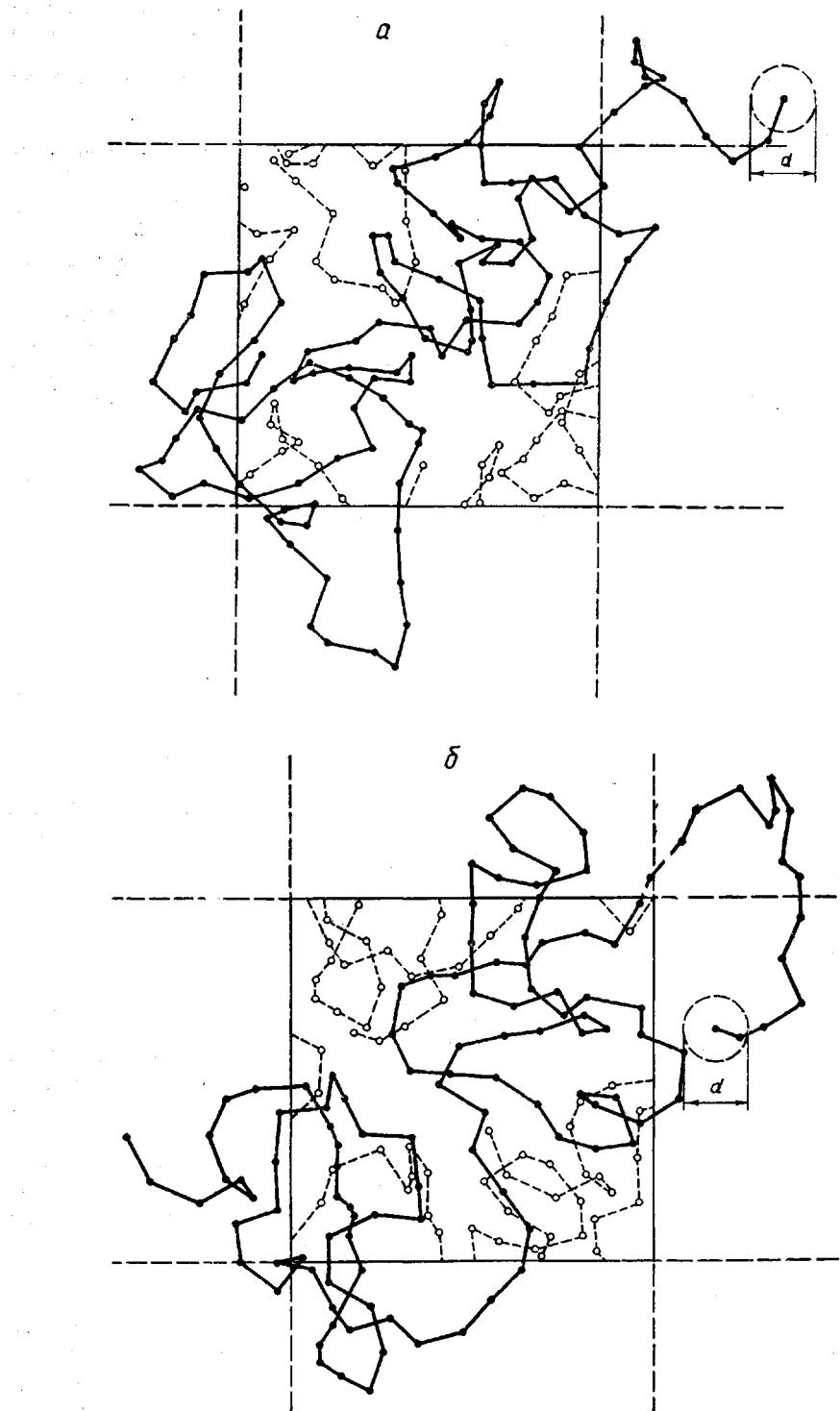


Рис. 2. Три последовательные конфигурации цепи (*a* – *e*) через 6000 шагов счета (проекции на плоскость *XY*). Сплошными линиями показаны проекции «действительных» координат звеньев цепи, пунктирными – их периодических продолжений. Точками обозначены центры частиц, взаимодействующих между собой с потенциалом Леннарда – Джонса. Для одной из частиц цепи показан ее «диаметр» $d = 1,12\sigma$, соответствующий минимуму потенциала

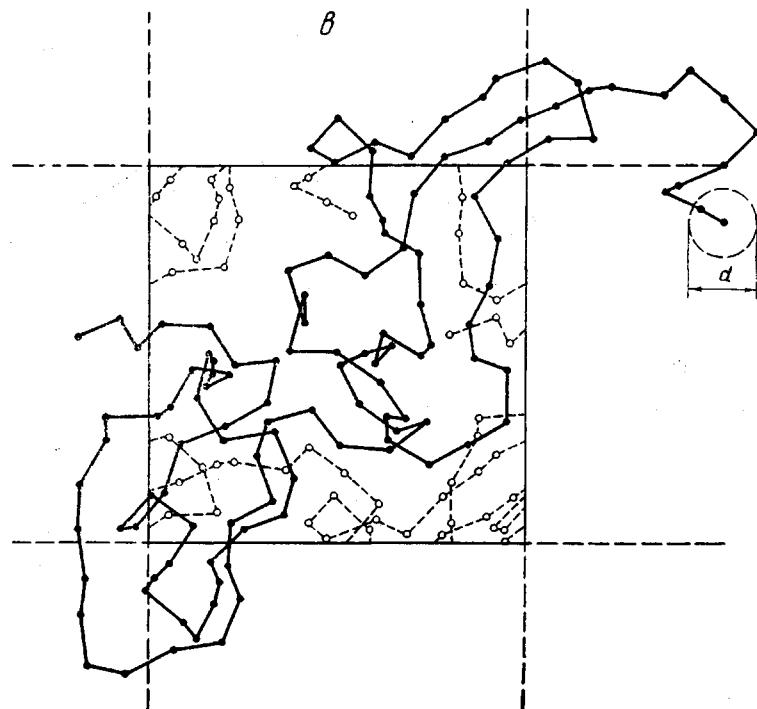


Рис. 2 ε

конформационная структура (величины $\langle r_p^2 \rangle$) полимерной цепи в плотно упакованной полимерной среде практически совпадает со структурой той же цепи в θ -растворителе. Средний косинус угла между соседними звеньями $\cos \alpha$ определяется только взаимодействием соседних звеньев данной цепи. Этот результат применительно к величинам $\langle r_p^2 \rangle$ находится в соответствии с представлениями о структуре макромолекул в блочных аморфных полимерах [15–18]. В отличие от [18] в данной работе используется безрешеточная модель полимерной цепи с реалистической потенциальной энергией взаимодействия звеньев и с «валентным» углом, близким к тетраэдрическому. В рассматриваемой модели звенья взаимодействуют между собой с нелинейными потенциалом Леннарда – Джонса. Реакции связей также представляют собой сложные нелинейные функции координат и скоростей элементов цепи. Тем не менее существуют такие линейные комбинации координат цепи, которые для данной модели цепи релаксируют по простому экспоненциальному закону (3) с одним временем релаксации. Форма этих нормальных мод (коэффициенты линейных комбинаций) оказывается близка к форме нормальных мод для линейной вязкоупругой модели Каргина – Слонимского – Рауза [1, 2], т. е. для цепи, состоящей из шариков – центров вязкого сопротивления и пружинок. Зависимость $\tau_{\min}/\tau(\phi)$ (или $\tau_{\min}/\tau(\Lambda(\phi))$) в изученном интервале $\Lambda(\phi) = (2–10)l$ близка к соответствующим зависимостям для вязкоупругих моделей и практически совпадает с $\tau_{\min}/\tau(\phi)$ для модели Херста – Харриса [3] с $\cos \alpha = 1/3$ (что соответствует тетраэдрическому углу между звеньями). Нетривиальным результатом здесь является то, что, несмотря на стерические препятствия, возникающие из-за сильных взаимодействий удаленных по цепи, но оказывающих рядом звеньев, зависимость $\tau_{\min}/\tau(\phi)$ определяется их линейной связью в цепь и не отличается от зависимостей для линейных вязкоупругих моделей полимерной цепи. Существенно, что форма зависимости $\tau_{\min}/\tau(\phi)$, присущая вязкоупругим моделям, выполняется вплоть до самых мелкомасштабных нормальных мод,

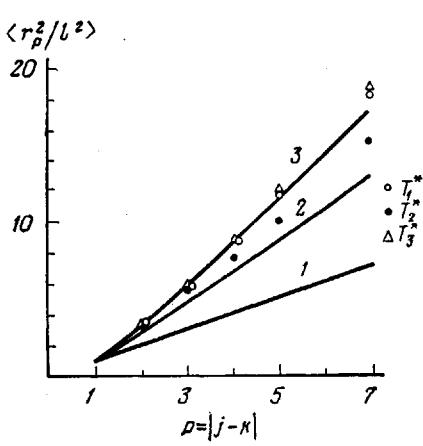


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость среднего квадрата расстояния между концами участка цепи $\langle r_p^2 \rangle$, состоящего из p частиц ($p-1$ звеньев), от p для $T_1^*=1,58$, $T_2^*=2,03$ и $T_3^*=3,30$. Сплошными линиями изображены теоретические зависимости от p для свободно-сочлененной цепи (1), для цепи с тетраэдрическим валентным углом (2) и для цепи с валентным углом 120° (3)

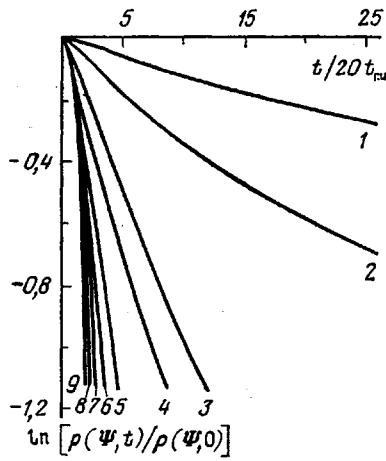


Рис. 4

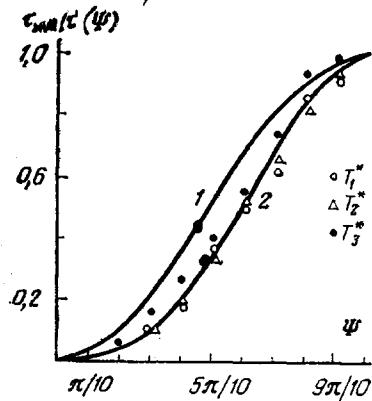


Рис. 5

Рис. 4. Зависимости $\ln [\rho(\psi, t)/\rho(\psi, 0)]$ для временных корреляционных функций $\rho(\psi, t)$ при $\psi=k\pi/10$; номера кривых соответствуют величине $k=1, 2, \dots, 9$ (номер нормальной моды), $N=123$

Рис. 5. Зависимости отношений времен релаксации $\tau_{\min}/\tau(\psi)$ от волнового числа ψ для $T_1^*=-1,58$, $T_2^*=2,03$ и $T_3^*=3,30$. Сплошными линиями изображены зависимости для модели субцепей (1) и для модели Херста – Харриса с $\cos \alpha = -1/3$ (2)

размер которых сравним с длиной жесткой связи. Из результатов ЧЭ следует, что форма зависимости $\tau_{\min}/\tau(\psi)$ слабо чувствительна к изменению температуры для рассмотренных значений $kT \geq \varepsilon_0$ (система типа полимерного расплава).

В реальных цепях, как известно, существуют барьеры внутреннего вращения. Высоты этих барьеров даже для кинетически и термодинамически гибких цепей (ПЭ) могут составлять несколько килокаллорий на моль и, следовательно, превышать kT при обычных температурах опыта. Для таких цепей кинетические единицы и статистические сегменты состоят из нескольких звеньев. Авторам представляется, что модель цепи, изучаемая в настоящей работе, может описывать закономерности движения подобных кинетических единиц в реальных цепях и учитывает наличие собственного объема и взаимодействия этих единиц. В этом смысле предлагаемая модель может быть применена для описания сегментального движения в полимерах в высокомодульном состоянии или в расплаве по крайней мере для локальных мелкомасштабных форм движения (например, меньших расстояния между зацеплениями). Из результатов ЧЭ следует,

что по отношению к локальным конформационным свойствам и локальным движениям модель ведет себя как вязкоупругие модели, у которых кинетическая единица и статистический сегмент равны по порядку величины звену нашей модели. С помощью этой модели могут рассматриваться движения таких реальных цепей, у которых размеры статистического сегмента и кинетической единицы одного порядка.

Результаты работы дают теоретическое обоснование применимости динамических вязкоупругих моделей для описания релаксационных свойств полимеров в высокоэластическом состоянии и в расплаве (см., например, [1, 19]).

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР,
Научно-исследовательский
вычислительный центр АН СССР

Поступила в редакцию
5 XII 1977

Литература

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
2. P. E. Rouse, J. Chem. Phys., 21, 1272, 1953.
3. R. A. Harris, J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 44, 2595, 1966.
4. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 283.
5. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., A11, 2400, 1969.
6. K. Iwata, J. Chem. Phys., 54, 12, 1971.
7. Ю. Я. Готлиб, Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 263.
8. P. H. Verdier, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 36, 227, 1963.
9. Ю. А. Таран, Высокомолек. соед., A13, 2020, 1971.
10. B. Alder, T. Wainwright, J. Chem. Phys., 27, 1208, 1957.
11. A. Rahman, Phys. Rev., A405, 136, 1964.
12. Н. К. Балабаев, А. Г. Гриевцов, Э. Э. Шноль, Численные эксперименты по моделированию движения молекул, ч. III, препринт № 4, ИПМ АН СССР, Москва, 1972.
13. Н. Н. Бухгольц, Основной курс теоретической механики, ч. 2, «Наука», 1966.
14. Н. К. Балабаев, А. Г. Гриевцов, Э. Э. Шноль, Докл. АН СССР, 220, 1096, 1975.
15. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953.
16. J. E. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Furnoux, J. S. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, J. Cloiz, Macromolecules, 7, 863, 1964.
17. G. D. Wignall, J. Schelten, D. G. Ballard, J. Appl. Crystallogr., 7, 190, 1974.
18. А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A19, 1014, 1977.
19. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.

MOLECULAR DYNAMICS OF A POLYMER CHAIN CONSISTING OF INTERACTING CHAIN UNITS. RELAXATION TIMES

Balabaev N. K., Gotlib Yu. Ya., Darinsky A. A., Nejelov I. M.

Summary

Computer simulation of the motion of the polymer chains consisting of 123 interacting particles connected with rigid bonds has been performed using the method of molecular dynamics. The condensed system with high degree of filling a volume has been considered. The equilibrium local conformational structure turns out to be close to that of the same chain in 0-solvent. The configuration of the normal coordinates for the model considered is close to the form of normal modes for a linear visco-elastic model with the same number of elements. The $\tau_{\min}/\tau(\psi)$ vs. wave number ψ relationship ($\tau(\psi)$ are relaxation times) practically coincides with the corresponding relationship for the Hirst-Harris visco-elastic model in the range of ψ responsible for the scale of motions from 2 to 10 chain units.
