

в относительных величинах (в процентах к  $\sigma_{\text{ср}}$  при  $W=9\%$  и  $T=293\text{K}$ ), можно было нанести точки кривых на рисунок, в по средним значениям  $\sigma$  при сжатии вдоль волокон древесины дуба и при растяжении поперек волокон древесины сосны и бука (среднее квадратическое отклонение  $\pm 6,9\%$ ).

Установленная линейная зависимость коэффициента  $\gamma$  от содержания пластификатора при  $T=\text{const}$ , очевидно, связана с линейным изменением объема полимера со степенью набухания  $W$ . В отличие от непластифицированного полимера, имеющего не зависящий от температуры коэффициент  $\gamma$ , у пластифицированного полимера последний является функцией температуры, влияние которой на его величину возрастает по мере повышения содержания пластификатора.

Центральный научно-исследовательский институт  
строительных конструкций им. В. А. Кучеренко

Поступила в редакцию  
14 I 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 450, 1961.
2. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 64, 79.
3. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
4. Ю. М. Иванов, Лесной журнал, 1975, № 5, стр. 90.
5. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Сб. Некоторые проблемы прочности твердых тел. Изд-во АН СССР, 1959, стр. 68.
6. М. И. Любощиц, Сб. научных работ Белорусского политехнического ин-та, Изд-во АН БССР, 1952, вып. 4, стр. 218.

УДК 541.64:539.199

### МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В МОЛЕКУЛЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

*Балабаев Н. К., Гризцов А. Г.*

В данной работе рассмотрены при помощи молекулярно-динамических вычислительных экспериментов [1] средние кинетические энергии атомов в полимерной молекуле, имеющей геометрию связей, массы атомов и потенциалы межатомного взаимодействия, характерные для полиэтилена. Знание локального распределения кинетической энергии представляется важным для выяснения закономерностей физико-химической кинетики полимера.

Ранее [2, 3] было показано, что методы молекулярной динамики позволяют вычислить, используя только молекулярные данные, локальное распределение кинетической энергии для модели линейной полимерной цепочки с учетом дальних взаимодействий. В частности, было установлено, что концевые атомы цепочки движутся в среднем быстрее внутренних независимо от длины цепи и наличия растворителя. Этот эффект нашел теоретическое объяснение в работе Шноля [4], однако количественные результаты для цепей сложной конфигурации и с учетом дальних взаимодействий могут быть получены, по-видимому, только методами молекулярной динамики.

В приводимых расчетах использовалась модель полимера, все валентные связи которой считались абсолютно жесткими и имели длину  $l_{\text{C-C}}=1,54$ , и  $l_{\text{H-C}}=1,10 \text{ \AA}$ . Массы атомов приняли равными 1 ( $M_{\text{H}}$ ) и 12 а.е.м. ( $M_{\text{C}}$ ). Потенциальную энергию молекулы считали равной сумме парных потенциалов

$$U = U_{\text{C-C-C}} + U_{\text{H-C-C}} + U_{\text{H-C-H}} + U_{\text{C-C}} + U_{\text{H-C}} + U_{\text{H-H}} \quad (1)$$

Первые три слагаемых в правой части уравнения (1) эффективно определяют валентные углы

$$U_{\text{C-C-C}} = \sum \gamma_{\text{C-C}} (r_{\text{C-C}}^2 - l_{\text{C-C}}^2)^2$$

$$U_{\text{H-C-C}} = \sum \gamma_{\text{H-C}} (r_{\text{H-C}}^2 - l_{\text{H-C}}^2)^2,$$

$$U_{\text{H-H-H}} = \sum \gamma_{\text{H-H}} (r_{\text{H-H}}^2 - l_{\text{H-H}}^2)^2,$$

где суммирование проводится по всем валентным углам соответствующего типа,  $\gamma_{\text{C-C}} = \gamma_{\text{C-H}} = \gamma_{\text{H-H}} = 2 \text{ ккал/моль \AA}$ . Остальные члены суммы определяют дальнние взаимодействия. Они задавались в виде потенциалов Лен-

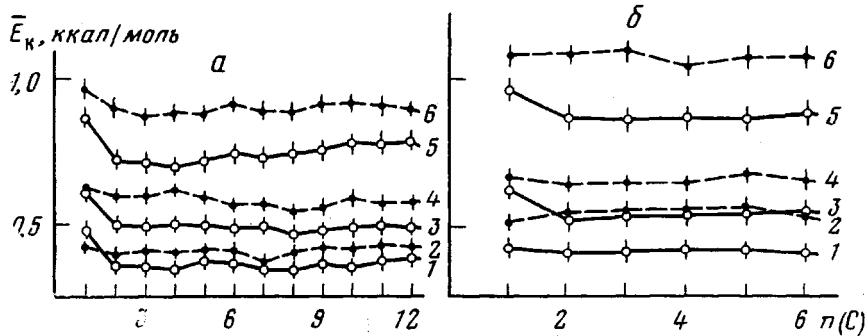


Рис. 1. Среднее по времени распределение кинетической энергии атомов молекулы  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$  (а) и  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  (б) в зависимости от номера узла углеродного состава:

а: 1, 2 —  $E_{\text{полн}} = 140 \text{ ккал/моль}, T = 200\text{K}; 3, 4 — E_{\text{полн}} = 186 \text{ ккал/моль}, T = 280\text{K}; 5, 6 — E_{\text{полн}} = 220 \text{ ккал/моль}, T = 425\text{K};$  б: 1, 2 —  $E_{\text{полн}} = 78,4 \text{ ккал/моль}, T = 255\text{K}; 3, 4 — E_{\text{полн}} = 87,3 \text{ ккал/моль}, T = 315\text{K}; 5, 6 — E_{\text{полн}} = 124 \text{ ккал/моль}, T = 510\text{K}.$  Время осреднения  $8 \cdot 10^{-11} \text{ с}.$  Здесь и на рис. 2 сплошные линии — энергия атомов углеродного остова; пунктирные — энергии атомов водорода

нарда — Джонсса «6–12» с параметрами  $\epsilon = 0,06 \text{ ккал/моль}$  для всех взаимодействий,  $\sigma_{\text{H-H}} = 2,8, \sigma_{\text{H-C}} = 3,3, \sigma_{\text{C-C}} = 3,8 \text{ \AA}$  [5, 6]. Как и в работе [2], основу вычислительного эксперимента составляло численное интегрирование уравнений движения атомов молекулы — уравнений Лагранжа первого рода

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} + \mathbf{R}_i \quad (i=1, \dots, 3N+2), \quad (2)$$

где  $\mathbf{R}_i$  — сумма реакций связей, действующих на  $i$ -ю частицу,  $\mathbf{r}_i$  — ее радиус-вектор,  $m_i$  — масса  $i$ -го атома. Уравнения (2) вместе с нелинейными алгебраическими уравнениями валентных связей полностью описывают эволюцию полимерной молекулы во времени, если известны начальные координаты и импульсы всех ее атомов. В начальный момент координаты атомов углерода задавались лежащими в одной плоскости в транс-конформации. В той же плоскости располагались атомы водорода концевых групп (по одному от каждой группы). Другие атомы водорода распределялись поровну в плоскостях, параллельных упомянутой. Начальные значения валентных углов принимали равными равновесному. Начальные скорости атомов выбирали случайным образом, но так, чтобы удовлетворялись условия связи, а полный импульс и момент импульса всей молекулы равнялись нулю, и полная энергия имела заданную величину. В некоторых вычислительных экспериментах начальную конфигурацию брали из других расчетов. Вычисления проводили для молекул с 4, 12 и 24 атомами углерода. Приемлемыми считались уклонения полной энергии системы во время счета  $\sim 0,5\%$ , что потребовало принять шаг по времени численной схемы равным  $2,5 \cdot 10^{-15} \text{ с}$  при расчетах на ЭВМ ЕС-1040.

Результаты расчетов представлены на рис. 1 и 2. Данные рисунков относятся к расчетам изолированных цепочек. Приведенные результаты

усреднены по времени численного эксперимента, и учтена естественная симметрия цепочки. Кроме того, проведено усреднение по атомам водорода, принадлежащим одному узлу. Вертикальные прямые на графиках — доверительные интервалы. Результаты, приведенные на рис. 2, получены в расчетах с 27 молекулами *n*-бутана в кубической ячейке с ребром 17,1 Å и периодическими граничными условиями.

Из представленных графиков видно, что эффект большей кинетической энергии концевых атомов углеродного остова рассматриваемой модели

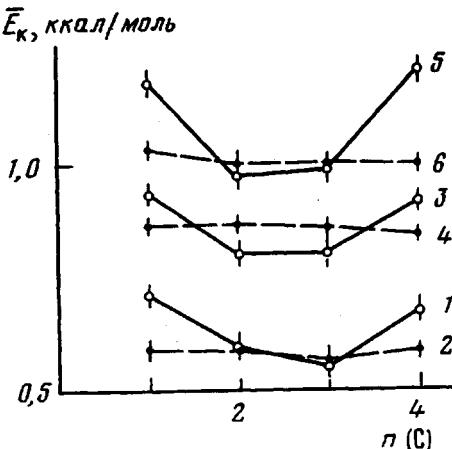


Рис. 2. Среднее по времени распределение кинетической энергии атомов молекулы *n*-бутана в зависимости от номера узла углеродного остова:  $T=300$  (1, 2); 430 (3, 4) и 515 К (5, 6). Время осреднения  $1 \cdot 10^{-11}$  с

*n*-алканов имеет место во всех случаях (т. е. для разных длин цепей, различных температур и концентраций), так же как и в работах [2] и [3], а средние кинетические энергии атомов водорода *n*-алканов, принадлежащие разным узлам углеродного остова, во всех случаях одинаковы. Полученные зависимости распределения кинетической энергии от длины цепи позволяют предположить справедливость сделанных выводов для полиэтиленов.

Научно-исследовательский вычислительный центр АН СССР  
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию  
15 I 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. В. Федосеев, Р. К. Чужко, А. Г. Гриевцов, Гетерогенная кристаллизация из газовой фазы, «Наука», 1978, гл. 3.
2. Н. К. Балабаев, А. Г. Гриевцов, Э. Э. Шноль, Численные эксперименты по моделированию движения молекул, ч. III, Препринт ИПМ АН СССР, 1972, № 4.
3. Н. К. Балабаев, А. Г. Гриевцов, Э. Э. Шноль, Докл. АН СССР, 220, 1096, 1975.
4. Э. Э. Шноль, О подвижности концевых атомов длинных молекул, Препринт ИПМ АН СССР, 1974, № 74.
5. Дж. Гирифельдер, Ч. Кергисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, Изд-во иностр. лит., 1961.
6. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971.

УДК 541.64:537.39

#### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДОВ

Воиццев В. С., Белоглазов В. А., Валецкий П. М.,  
Сидоренко В. И.

В настоящей работе исследованы электрофизические свойства *o*- и *m*-карборансодержащих полиамидов (ПА) [1], а также полиамида на основе 9,9'-бис-(4-аминофенил)флуорена (ПААФ) [2].