

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539(199+3)

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ АНСАМБЛЯ  
МАКРОМОЛЕКУЛ В ВЯЗКОУПРУГОЙ СРЕДЕ

Гладун А. Д., Жданова И. Н., Кустов В. Л.

Рассматривается численная модель динамики ансамбля полимерных молекул в вязкоупругой среде. Молекулы представляются цепочками сферических элементов, связанных упругими силами. Движение элементов описывается обобщенным уравнением Ланжевена, включающим силу трения о среду с запаздыванием, определяемым ядром трения, и гауссову случайную силу с корреляционными свойствами, удовлетворяющими флюктуационно-диссипативной теореме. Предложены численные методы решения обобщенного уравнения Ланжевена с произвольной функцией памяти. Приводятся результаты численных экспериментов по моделированию динамики ансамбля из  $10^3$  молекул, состоящих из двух, трех и девяти элементов. В простейшем случае одномерного движения цепочки из двух элементов, связанных упругой силой, в вязкоупругой среде результаты численного счета согласуются с контрольными аналитическими решениями задачи.

В последние годы для исследования взаимодействия газ — твердое тело [1, 2], процессов релаксации в низкомолекулярных жидкостях [3], а также для изучения движения полимерных молекул в вязких растворах [4, 5] с успехом используют статистическую динамику, позволяющую адекватно описывать релаксацию ансамбля частиц в термостате к равновесному состоянию [6, 7] путем решения обобщенных уравнений Ланжевена.

В настоящем сообщении на простой модели макромолекулы, представляющей цепочкой связанных осцилляторов, показана возможность прямого численного моделирования релаксации ансамбля макромолекул к равновесию в вязкоупругой среде и предложены экономичные разностные схемы для решения обобщенных уравнений Ланжевена, не связанные специальными ограничениями на вид функции памяти [1, 2].

Рассмотрим ансамбль частиц из  $M=10^3-10^4$  макромолекул, представляемых цепочками из  $N$  элементов массы  $m$ , связанных упругими силами с жесткостью  $f$ . Взаимодействие  $i$ -го элемента с вязкоупругой средой включает силу трения с запаздыванием, определяемым функцией памяти  $\beta(\tau)$ , и гауссовую случайную силу  $R_i(t)$  с нулевым средним и корреляционными свойствами, удовлетворяющими флюктуационно-диссипативной теореме [6, 7]

$$\langle R_i(t)R_j(t+\tau) \rangle = m k T \beta(\tau) \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

где  $T$  — температура среды,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера.

Система обобщенных уравнений Ланжевена для координат элементов в макромолекуле имеет вид

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = - \int_{-\infty}^t \beta(t-s) \dot{\mathbf{r}}_i(s) ds + \frac{f}{m} \mathbf{F}_i + \frac{1}{m} \mathbf{R}_i(t) \quad (2)$$

Здесь

$$\mathbf{F}_i = \begin{cases} -(|\mathbf{b}_1| - a) \mathbf{n}_1, & i=1 \\ -(|\mathbf{b}_i| - a) \mathbf{n}_i + (|\mathbf{b}_{i-1}| - a) \mathbf{n}_{i-1}, & 1 < i < N \\ (|\mathbf{b}_{N-1}| - a) \mathbf{n}_{N-1}, & i=N \end{cases} \quad (3)$$

$\mathbf{b}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1}$ ,  $\mathbf{n}_i = \mathbf{b}_i / |\mathbf{b}_i|$ ,  $a$  — равновесное расстояние между элементами.

Для одномерного ансамбля димеров ( $N=2$ ) можно получить аналитическое решение уравнений (2) и (3), описывающее релаксацию координат и скоростей элементов с фиксированными начальными условиями:  $r(0), \dot{r}(0), \dot{r}_i(t)=0, t<0$ . В частности, релаксация расстояния между элементами в димере  $r(t)=r_1(t)-r_2(t)-a$  опре-

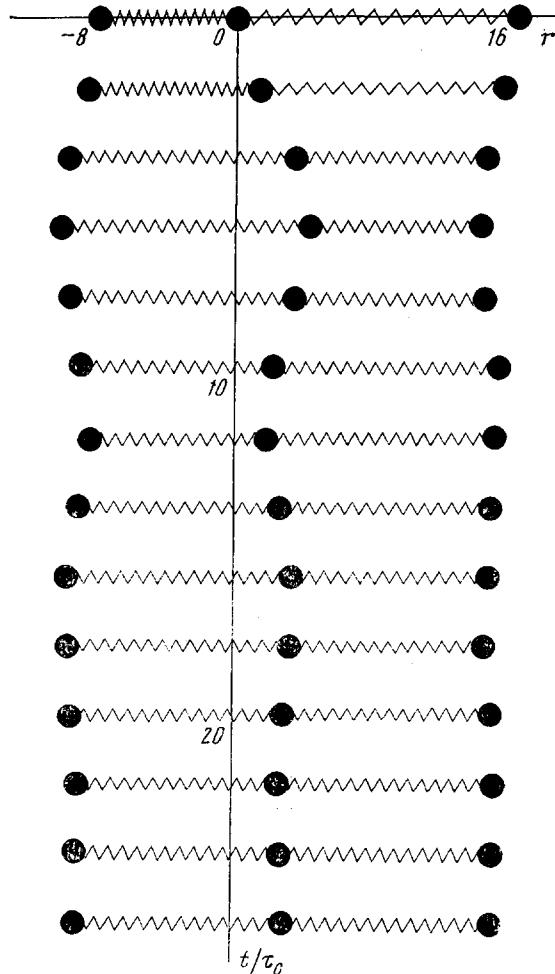


Рис. 1. Средняя по ансамблю релаксация тримера к состоянию термодинамического равновесия

деляется выражением

$$r(t) = r(0) \left[ 1 - \frac{2f}{m} \int_0^t \chi(s) ds \right] + \dot{r}(0) \chi(t) + \frac{1}{m} \int_0^t \chi(t-s) [R_1(s) - R_2(s)] ds, \quad (4)$$

где  $\chi(t)$  — функция отклика, Лаплас-изображение которой имеет вид

$$\hat{\chi}(z) = \frac{1}{z^2 + z\hat{\beta}(z) + \frac{2f}{m}}$$

Средние по ансамблю значения  $\langle r^2(t) \rangle$  и  $\langle \dot{r}^2(t) \rangle$ , определяющие средние потенциальную  $U(t) = \frac{f}{2} \langle r^2(t) \rangle$  и кинетическую  $W(t) = \frac{m}{4} \langle \dot{r}^2(t) \rangle$  энергии димера релаксируют в соответствии с выражениями

$$\begin{aligned} \langle r^2(t) \rangle &= \left\langle \left[ r(0) \left( 1 - \frac{2f}{m} \int_0^t \chi(s) ds \right) + \dot{r}(0) \chi(t) \right]^2 \right\rangle + \\ &+ \frac{2kT}{m} \left[ \left( 2 - \frac{2f}{m} \int_0^t \chi(s) ds \right) \int_0^t \chi(s) ds - \chi^2(t) \right] \end{aligned} \quad (5)$$

$$\langle \dot{r}^2(t) \rangle = \left\langle \left[ \dot{r}(0) \dot{\chi}(t) - \frac{2f}{m} r(0) \chi(t) \right]^2 \right\rangle + \frac{2kT}{m} \left[ 1 - \dot{\chi}^2(t) - \frac{2f}{m} \chi^2(t) \right] \quad (6)$$

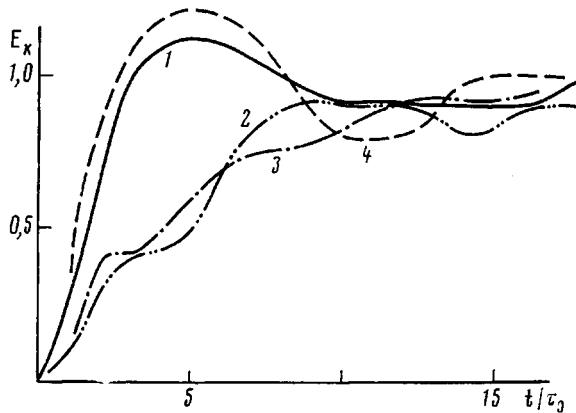


Рис. 2. Релаксация средних по ансамблю кинетических энергий первого (1), второго (2), третьего (3) и девятого элементов (4) 9-мера к состоянию термодинамического равновесия  $\left( E_k = \frac{m}{kT} \langle r^2(t) \rangle \right)$

Известные законы равнораспределения энергии по колебательным и поступательным степеням свободы для термодинамически равновесных систем [8] получаются из уравнений (5), (6) переходом к пределу при  $t \rightarrow \infty$

$$\langle r^2(\infty) \rangle = \frac{kT}{mf}, \quad \langle \dot{r}^2(\infty) \rangle = 2 \frac{kT}{m}$$

Аналитические результаты (4)–(6) использовали для испытаний предлагаемых численных методов решения обобщенных уравнений Ланжевена. Было показано, что ошибка моделирования является величиной порядка флуктуационного шума на ансамбле реализаций.

Решение уравнений (2)–(3) на ЭВМ включает генерирование случайных гауссовых процессов  $R_i(t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$  с нулевыми средними и корреляционными свойствами (1) и построение устойчивой разностной схемы.

Реализация случайных процессов может быть сведена к отысканию функциональных преобразований [9]  $\psi(\lambda)$ ,  $\Sigma(\omega)$ , равномерно распределенных на отрезке  $[0, 1]$  случайных величин  $\lambda$  и  $\omega$ , обеспечивающих необходимые статистические свойства для следующего функционального представления случайных сил:

$$R(t) = \psi(\lambda) \cos [\Sigma(\omega)t + \varphi],$$

где  $\varphi$  – равномерно распределенные на отрезке  $[0, 2\pi]$  случайные числа. Определяемые таким образом случайные силы используют при численном решении обобщенных уравнений Ланжевена как детерминированные функции времени со случайными параметрами  $\lambda$ ,  $\omega$  и  $\varphi$ .

Для численного интегрирования уравнений Ланжевена с произвольной функцией памяти была построена неявная разностная схема с ошибкой аппроксимации  $O(\Delta t^3)$

$$\begin{aligned}
 r_{n+1} &= A \left[ B \dot{r}_n - \frac{f}{m} \Delta t r_n - C_n + D_n \right] \\
 r_{n+1} &= r_n + 0,5 \Delta t (\dot{r}_{n+1} + \dot{r}_n) \\
 A &= \left[ 1 + \left( \beta(0) + \frac{f}{m} \right) \frac{\Delta t^2}{6} - \dot{\beta}(0) \frac{\Delta t^3}{12} \right]^{-1} \\
 B &= 1 + \left[ \beta(0) - 2 \frac{f}{m} - 3\dot{\beta}(\Delta t) \right] \frac{\Delta t^2}{6} + \beta(\Delta t) \frac{\Delta t^3}{4} \\
 C_n &= \Delta t \int_{-\infty}^{t_n} \dot{r}(s) \left[ \beta(t_{n+1}-s) - \frac{\Delta t}{2} \dot{\beta}(t_{n+1}-s) + \frac{\Delta t^2}{6} \ddot{\beta}(t_{n+1}-s) \right] ds \\
 D_n &= \int_{t_n}^{t_{n+1}} R(t) dt, \quad r_n = r(t_n), \quad t_n = n\Delta t, \quad n = 1, 2, \dots
 \end{aligned} \tag{7}$$

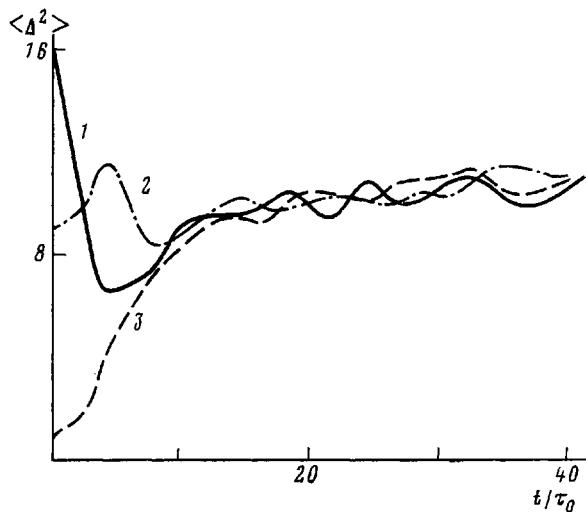


Рис. 3. Релаксация средней по ансамблю колебательной энергии первой (1), второй (2) и четвертой (3) связей в 9-мере

$$\left( \langle \Delta^2 \rangle = \frac{m}{kT\tau_0^2} \langle [r(t) - a]^2 \rangle \right)$$

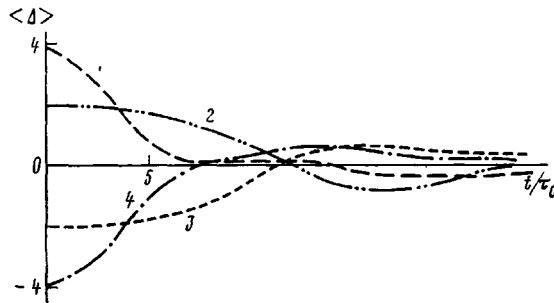


Рис. 4. Релаксация средних по ансамблю отклонений первой (1), третьей (2), шестой (3) и восьмой (4) длин связей от равновесных

$$\left( \langle \Delta \rangle = \sqrt{\frac{m}{kT\tau_0^2}} [\langle r(t) \rangle - a] \right)$$

Разностную схему (7) использовали для моделирования на ЭВМ релаксации ансамбля из  $M=10^3-10^4$  полимерных цепочек, содержащих  $N=2, 3, 9$  элементов, в вязкоупругой среде с модельной функцией памяти  $\beta(t)=\beta_0 \exp(-t/\tau_0)$ . Результаты численных экспериментов по моделированию динамики ансамблей тримеров и 9-меров с нулевыми дисперсиями начальных распределений, нулевыми начальными скоростями и  $\dot{r}_i(t)=0, t<0$  представлены на рис. 1–4 для  $M=10^3$ ,  $\Delta t=0,1\tau_0$ ,  $\beta_0=0,2/\tau_0^2$ ,  $\frac{f}{m}=0,09/\tau_0^2$ . На рис. 1 показана средняя по ансамблю траектория тримера, левая ко-

лебательная связь которой была ската, а правая растянута на треть равновесной длины в начальный момент времени. На рис. 2–4 представлена релаксация поступательных и колебательных степеней свободы 9-мера, усредненная по ансамблю реализаций. Из рис. 2, 3 видно, что уже за времена порядка  $6\tau_0-10\tau_0$  величины кинетической и потенциальной энергий становятся близкими к термодинамически равновесным значениям

$$\frac{m\langle \dot{r}^2(t) \rangle}{2} = \frac{1}{2} kT, \quad \frac{f\langle (r-a)^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2} kT$$

Динамика релаксации отклонений длин связей 9-мера от равновесного значения  $a=12$  показана на рис. 4. В численных экспериментах с 9-мерами начальное неравновесное состояние задавалось потенциальной энергией связей

$$\langle W \rangle = \frac{f}{2} \left[ (i-5) \frac{a}{12} \right]^2, \quad i=1, \dots, 4, 6, \dots, 9.$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Adelman S. A., Harrison B. J. J. Chem. Phys., 1976, v. 65, № 9, p. 3751.
2. Doll D., Dion D. R. J. Chem. Phys., 1976, v. 65, № 9, p. 3762.
3. Ciccotti G., Ferrario M., Ryckaert J.-P. Molec. Phys., 1982, v. 46, № 4, p. 875.
4. Fixman M. J. Chem. Phys., 1978, v. 69, № 4, p. 1518.
5. Helfand E., Wasserman Z. R., Weber T. A. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 526.
6. Mori H. Progr. Theor. Phys., 1965, v. 33, № 3, p. 423.
7. Kubo R. Rept. Progr. Phys., 1966, v. 29, p. 255.
8. Ландау Л. Д., Либшиц Е. М. Статистическая физика. 2-е изд. М.: Наука, 1964, с. 155.
9. Расщепляев Ю. С., Анисимов С. Н. Изв. высш. учебн. заведений. Приборостроение, 1976, т. 19, № 4, с. 41.

Государственный научно-исследовательский  
проектный институт лакокрасочной  
промышленности

Поступила в редакцию  
5.VI.1983

## NUMERICAL SIMULATION OF RELAXATION OF MACROMOLECULES ENSEMBLE IN VISCOELASTIC MEDIUM

Gladun A. D., Zhdanova I. N., Kustov V. L.

### S u m m a r y

Dynamics of the ensemble of polymer molecules in viscoelastic medium has been numerically simulated. Macromolecules are presented as chains of spherical elements binded by elastic forces. The motion of elements is described by generalized Langevin equation taking into account the force of friction with a medium with retardation dependent on the friction nucleus and Gaussian random force with correlational properties satisfying the fluctuation-dissipative theorem. The numerical methods of solution are proposed. The results of simulation of dynamics of the ensemble of  $10^3$  molecules consisting of two, three and nine elements are presented. In the simplest case of unidimensional motion of the chain containing two elements binded by the elastic force in the viscoelastic medium the results of numerical calculation coincide with results of the analytical solution.

УДК 541.64:543.544

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКАРБОНАТА МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Белоусов В. Н., Коцев Б. Х., Микитаев А. К.

Методом обращенной газовой хроматографии проведено исследование поликарбоната. Определение температуры стеклования показало, что она совпадает с результатами термомеханических испытаний. Получены данные о параметрах взаимодействия Флори – Хаггинса для 15 растворителей, а также значение параметра растворимости поликарбоната.

Одним из сравнительно новых методов исследований полимеров, дающих значительное количество физико-химической информации, является обращенная газовая хроматография (ОГХ). В частности, при ее использовании можно получить температуры переходов, параметр растворимости полимера, а также (что особенно ценно) термодинамические параметры взаимодействия полимера с различными растворителями [1–3].

В настоящее время накоплен значительный экспериментальный материал для различных полимеров, полученный применением ОГХ. Однако все эти работы выполнены для полимеров с малой теплостойкостью (температура стеклования, как правило, не превышает 373 К). В то же время представляет интерес исследование данным методом теплостойких полимеров, для которых применение ОГХ может дать весьма ценную информацию. В первую очередь это относится к полимерам, выпускаемым в промышленных масштабах.

В качестве такого полимера был взят поликарбонат, данные о параметрах термодинамического взаимодействия которого с широким кругом растворителей отсутствуют. В опытах использовали промышленный поликарбонат, синтезированный на