

УДК 541.64539.199

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ВНЕШНИМ ПОЛЕМ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

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

Методом молекулярной динамики изучено равновесное ориентационное поведение полимерного расплава, ориентированного сильным внешним полем (квадрупольного и дипольного типов). Получены зависимости параметра ориентационного порядка от величины внешнего поля и проведено их сравнение с соответствующими зависимостями для «реперной» жидкости, являющейся низкомолекулярным аналогом по отношению к рассматриваемой полимерной системе, а также с теоретическими зависимостями для отдельной свободносочлененной цепи в таком же внешнем поле. Обнаружено существование ориентирующего эффекта среды, вызванного межмолекулярным взаимодействием в системе. Проведена оценка величины этого дополнительного ориентирующего поля и показано, что в области малых ориентаций амплитуда дополнительного поля линейно зависит от параметра порядка в системе. В области больших ориентаций эта зависимость становится более сильной.

В настоящее время существуют эффективные алгоритмы, позволяющие методом молекулярной динамики моделировать движение полимерных цепей [1, 2]. Локальную подвижность в системах, моделирующих полимерные расплавы и растворы в отсутствие внешних полей, изучали в работах [3–5]. Метод молекулярной динамики был применен также для изучения равновесных статистических свойств и релаксационного поведения жидкости из анизотропных частиц-гантелей [6, 7] и полимерных систем (см. краткое изложение в работах [8, 9]) в сильных внешних ориентирующих полях. Настоящая работа посвящена исследованию равновесного ориентационного порядка модельного полимерного расплава, находящегося во внешнем поле.

**Модель.** Модельная полимерная система состоит из 18 коротких цепочек, помещенных в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями. Каждая цепь включает в себя шесть частиц, соединенных жесткими связями, длины  $l$ . Взаимодействие частиц цепи друг с другом и с частицами других цепей описывается потенциалом Леннарда – Джонса

$$U(r) = 4\epsilon_0 \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

При заданной длине жесткой связи  $l=0,69\sigma$  минимуму энергии взаимодействия между ближайшими по цепи валентно не связанными частицами отвечает тетраэдрический валентный угол (модель полимерной цепочки с такими же параметрами в отсутствие внешнего поля была детально исследована ранее в работах [3–5]).

Поведение системы изучали в ориентирующих полях двух типов: 1) в поле квадрупольного типа, в котором потенциальная энергия звена

$$U_{\text{ext}} = -U_0 \cos \beta, \quad (2)$$

где  $\beta$  – угол ориентации жесткой связи относительно поля,  $U_0$  – амплитуда поля; 2) в поле квадрупольного типа, в котором потенциальная энергия звена

$$U_{\text{ext}} = -U_0 \cos^2 \beta \quad (3)$$

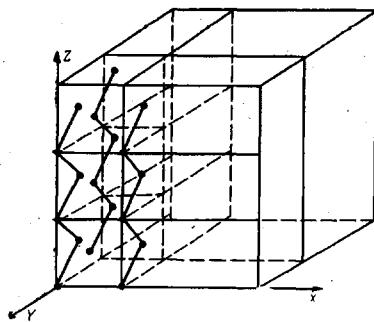


Рис. 1

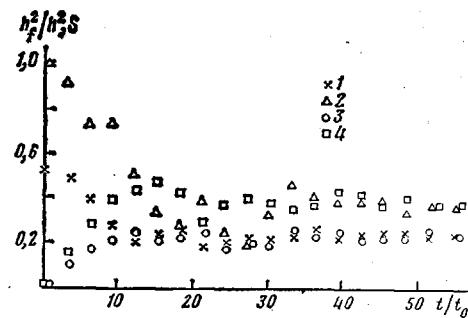


Рис. 2

Рис. 1. Начальное расположение цепочек на гранецентрированной решетке  
Рис. 2. Изменение ориентации системы после наложения (при  $t=0$ ) внешнего поля квадрупольного типа ( $U_0/kT=1,4$ ): 1, 2 – полностью упорядоченное ( $\langle h_f^2 \rangle / \langle h^2 \rangle = 1$ ), 3, 4 – изотропное ( $S=0$ ;  $\langle h_f^2 \rangle / \langle h^2 \rangle = 1/3$ ) начальное состояние; 1, 3 – параметр ориентации системы  $S$ ; 2, 4 – квадрат проекции вектора  $h$ , соединяющего концы цепи, на направление поля

Наиболее естественными примерами таких полей являются электрические и магнитные поля (при наличии электрических или магнитных диполей в цепи). Дипольное поле указанного вида отвечает также растяжению цепи за концы, а квадрупольное поле описывает ориентацию жестких элементов цепи, погруженной в деформируемую среду (полимерную сеть или расплав). Подобный же вид имеет эффективное локальное поле, задающее дальний порядок в жидких кристаллах [10].

В работах [6, 7] методом молекулярной динамики изучено поведение жидкости из частиц-гантелей в квадрупольном поле. Каждая гантель состояла из двух сферических частиц, соединенных жесткой связью, длиной, равной длине звена цепи. Такая система является низкомолекулярным аналогом, «реперной» жидкостью по отношению к рассматриваемой в настоящей работе полимерной системе. Сопоставление их свойств для выделения полимерного эффекта – эффекта связи частиц в цепь – следует проводить при одних и тех же температурах  $T$  и степенях заполнения объема  $\rho$ . Поэтому в данной работе значения  $T=2,5\epsilon_0/k$  и относительная степень заполнения объема  $\rho/\rho_{\max}=0,8$  были выбраны такими же, как и в реперной жидкости [6, 7]. Для выделения эффекта среды проводили специальные численные эксперименты, в которых внешнее поле действовало только на одну «меченную» цепь из 18 или, наоборот, на 17 цепей, кроме одной выделенной. Ориентацию звеньев цепей и анизотропных частиц жидкости в поле характеризовали величиной

$$S = \frac{3}{2} \left\langle \cos^2 \beta - \frac{1}{3} \right\rangle, \quad (4)$$

где скобки означают усреднение по всем частицам и времени счета. Степень растяжения цепочки определяли по изменению  $h$ , среднего квадрата проекции вектора  $h$ , соединяющего концы цепи, на направление поля. Методически наиболее удобной начальной конфигурации отвечало расположение частиц системы на гранецентрированной кубической решетке. При этом частицы цепей располагались в центрах граней решетки и соединялись жесткими связями длины  $l=1,12\sigma$ , направленными по диагоналям граней решетки. Цепочки были уложены параллельно друг другу (рис. 1). Выбрав начальные скорости [1], использовали специальную процедуру, сокращающую длины связей до заданных размеров  $l=0,69\sigma$ , после чего включали внешнее поле.

Расчет динамической траектории системы проводили по алгоритму, изложенному в работах [1, 2, 9]. Для получения другого (полностью разупорядоченного) состояния системе позволяли свободно двигаться в течение некоторого времени в отсутствие внешнего поля. После исчезновения начальной ориентации ( $\langle h_f^2 \rangle / \langle h^2 \rangle = 1/3$ , и  $S=0$ ) включали внеш-

нее поле. В процессе упорядочения в этом поле происходит «разогрев» системы, поэтому для поддержания заданной температуры проводили коррекцию кинетической энергии [9].

Было показано, что устанавливающиеся в системе значения  $S$  и  $\langle h_f^2 \rangle$  не зависят от ее начального состояния (упорядоченного или полностью разупорядоченного) и, следовательно, являются равновесными. На рис. 2 показана зависимость величин  $S$  и  $h_f^2$  от времени  $t$  после включения поля для двух начальных состояний системы. Времена установления равновесия для величин  $S$  и  $h_f^2$  во внешних полях обоих типов оказываются примерно одинаковыми и составляют соответственно  $(5-6)t_0$  и  $(10-15)t_0$  (где  $t_0=2 \cdot 10^{-12}$  с — характерное время численного эксперимента [6]). Эти времена много меньше полного времени счета  $t_c$ , которое составляло  $100t_0$ .

**Свободносочлененная цепь во внешнем поле.** Поведение модельной полимерной системы во внешнем поле можно сопоставить с поведением цепочки из невзаимодействующих свободносочлененных жестких сегментов в таком же поле. В последней модели ориентация звеньев независима друг от друга, и фактор порядка оказывается таким же, как и для отдельной гантеля, не включенной в цепь. Для квадрупольного поля

$$S\left(\frac{U_0}{kT}\right) = \frac{\frac{3}{2} \int_0^1 \left(x^2 - \frac{1}{3}\right) \exp\left(\frac{U_0}{kT} x^2\right) dx}{\int_0^1 \exp\left(\frac{U_0}{kT} x^2\right) dx} \quad (5)$$

Величины  $\langle h_f^2 \rangle$  и  $S$  связаны соотношением

$$\langle h_f^2 \rangle = Nl^2 \frac{2S+1}{3}, \quad (6)$$

где  $N$  — число звеньев,  $l$  — длина звена. Для дипольного поля получено

$$S = 1 - \frac{3kT}{U_0} L\left(\frac{U_0}{kT}\right) \quad (7)$$

где  $L\left(\frac{U_0}{kT}\right) = \operatorname{ctn} \frac{U_0}{kT} - \frac{kT}{U_0}$  — функция Ланжевена, а

$$\langle h_f^2 \rangle = Nl^2 \frac{2S+1}{3} + N(N-1)l^2 \frac{(1-S^2)U_0^2}{9(kT)^2} \quad (8)$$

**Результаты численного эксперимента.** В отсутствие внешнего поля ( $S=0$ ) полученное в численном эксперименте значение  $\sqrt{\langle h^2 \rangle}=2,1$  близко к теоретическому для цепочки с валентным углом  $(\pi-\alpha)$  и свободным внутренним вращением [11]

$$\langle h^2 \rangle = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} - 2l^2 \frac{\cos\alpha}{(1-\cos\alpha)^2} (1-\cos^N\alpha) \quad (9)$$

Для цепочки из пяти звеньев формула дает  $\sqrt{\langle h^2 \rangle}=2,0$ .

**Внешнее поле квадрупольного типа.** На рис. 3 приведены полученные в численном эксперименте зависимости величины  $S$  от амплитуды  $U_0$  квадрупольного внешнего поля для полимерного расплава и теоретическая зависимость для свободносочлененной цепочки (системы из невзаимодействующих гантелей) в таком поле (уравнение (5)). Из сопоставления кривых 1 и 2 следует, что существует дополнительный ориентирующий эффект за счет межмолекулярного взаимодействия. Ориентированные соседи усиливают ориентацию данной цепи по сравнению со случаем, когда поле непосредственно действует только на одну выделенную цепь с таким же, но неориентированным окружением. Кривые 3 и 4 отвечают

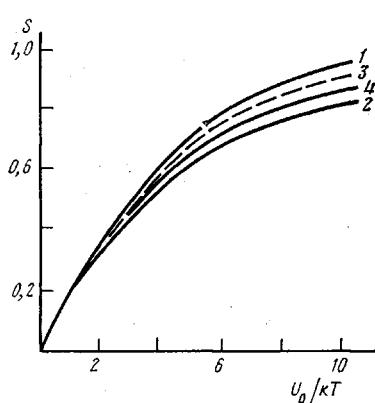


Рис. 3

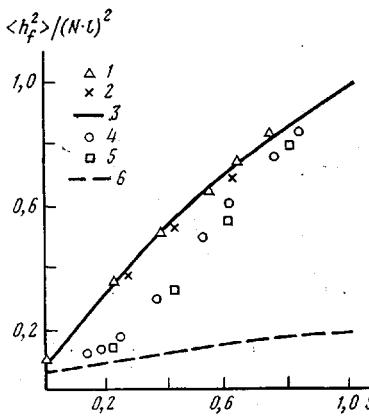


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость параметра ориентации  $S$  от величины внешнего квадрупольного поля  $U_0/kT$  для систем, в которых поле наложено на все цепочки (1), только на одну цепочку из 18 (2) и на все частицы реперной жидкости (3). 4 – теоретическая зависимость для отдельной гантели во внешнем поле

Рис. 4. Зависимость  $\langle h_f^2 \rangle$  от параметра ориентации системы  $S$  в дипольном поле (1–3) и в квадрупольном поле (4–6). 1, 4 – поле наложено на все цепочки, 2, 5 – только на одну цепочку из 18, 3 – теоретическая зависимость (8) для свободносочлененной цепочки в дипольном поле, 6 – теоретическая зависимость (6) для свободносочлененной цепочки в квадрупольном поле

ориентированной гантельной жидкости и отдельной гантели соответственно. Здесь также наблюдается эффект усиления ориентации в среде с ориентированным окружением из жидкости. Из сопоставления кривых 1, 2 и 3, 4 вытекает, что дополнительный ориентирующий эффект среды в полимере выражен сильнее, чем в жидкости. Из сопоставления кривых 2 и 4 следует, что ориентация цепочки в квадрупольном поле слабее, чем свободносочлененной цепи из невзаимодействующих частиц. Это может быть объяснено тем, что ориентация свободносочлененной цепи в поле  $\sim \cos^2 \beta$  осуществляется за счет образования как вытянутых, так и складчатых конформаций. В рассмотренной нами модели цепочки «складчатые» конформации не выгодны из-за стерического отталкивания звеньев в местах сгиба цепочек. Для проверки этой гипотезы нами были проведены расчеты на кубической решетке для цепочки с запретом наложения соседних звеньев. Параметр ориентации  $S$  для такой цепочки в квадрупольном поле действительно оказался меньше, чем величина  $S$  для свободносочлененной цепи.

Полученная в численном эксперименте связь между  $\langle h_f^2 \rangle$  и  $S$  для рассмотренной модели (рис. 4) в слабых полях ( $S \leq 0,2$ ) близка к теоретической зависимости (1) для свободносочлененной цепи, а при увеличении поля заметно отклоняется от нее, приближаясь к соответствующей зависимости для дипольного поля. Это отклонение также связано с невозможностью складывания на себя рассмотренной в численном эксперименте модельной цепочки, поэтому при увеличении амплитуды внешнего квадрупольного поля происходит не только ориентация, но и растяжение такой цепочки. Заметим, что дипольное поле по самой своей природе всегда не только ориентирует, но и растягивает цепь. Именно поэтому при больших  $S$  поведение цепочек в квадрупольном и дипольном полях оказывается сходным (рис. 4).

Дипольное поле. Действие поля дипольного типа на цепочку эквивалентно действию постоянных сил, растягивающих ее за концы. В случае слабого поля изучаемая цепочка из-за своей термодинамической гибкости (сегмент Куна ≈ два звена) ориентируется несколько лучше, чем свободносочлененная (рис. 5). При увеличении внешнего поля различие между ними исчезает (рис. 5, зависимости 2 и 3). Межмолекулярное (межцепочечное) взаимодействие при ориентированном окружении (рис. 5, зави-

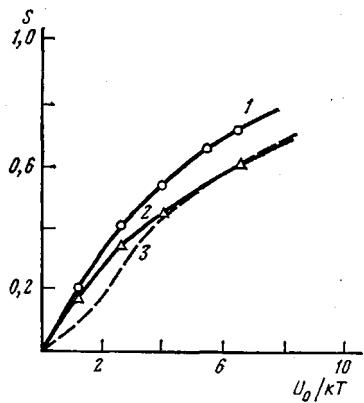


Рис. 5

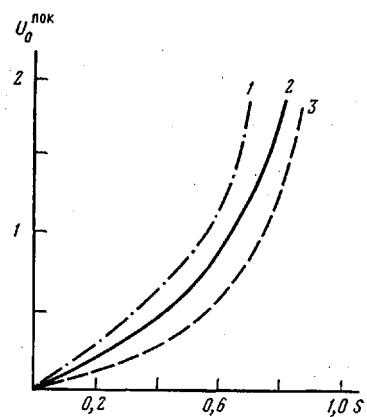


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость параметра ориентации  $S$  от величины дипольного поля  $U_0/kT$ . 1 – поле наложено на все цепочки, 2 – только на одну цепочку из 18; 3 – теоретическая зависимость (7) для свободносочлененной цепочки в дипольном поле

Рис. 6. Зависимость амплитуды дополнительного локального поля среды  $U_0^{\text{доп}}$  от степени ее ориентации  $S$ : 1 – цепочки в дипольном поле; 2 – цепочки в квадрупольном поле; 3 – реперная жидкость в квадрупольном поле

симость 1), как и в случае квадрупольного поля, увеличивает степень ориентации звеньев цепочки.

Связь величин  $\langle h_f^2 \rangle$  и  $S$  для дипольного поля (рис. 4) хорошо описывается соотношением (9) для свободносочлененной цепи.

**Оценка величины дополнительного ориентирующего поля среды.** Как было показано выше, в анизотропной ориентированной среде (полимерной или реперной жидкости) равновесная степень ориентации звеньев в поле больше, чем в изотропной среде или в отдельной (свободносочлененной) цепи. В молекулярной теории упорядоченных систем как при наличии упорядочивающего внешнего поля (электрического, магнитного), так и в самоупорядочивающихся системах (жидкие кристаллы) принято описывать ориентирующее действие среды на выделенную частицу как эффект некоторого внутреннего молекулярного поля. Это поле накладывается на внешнее поле и зависит от его величины (или от степени порядка в системе). Естественно предположить [10], что для упорядоченных систем из неполярных частиц внутреннее дополнительное поле является полем квадрупольного типа (уравнение (2)), т. е.  $U_{\text{доп}} = -U_0^{\text{доп}} \sim S^2$ . Если внешнее поле является полем квадрупольного типа, амплитуда дополнительного поля  $U^{\text{доп}}(S)$  при каждом значении  $S$  может быть определена как разность амплитуды внешнего поля  $U_0(S)$  в ориентированной системе при данном  $S$  и амплитуды внешнего поля  $U_0^{(1)}(S)$  в системе, где ориентируется только одна выделенная цепь, вызывающего такую же степень ориентации  $S$  для звеньев этой цепи.

На рис. 6 приведены зависимости амплитуды дополнительного поля, действующего на выделенную молекулу со стороны соседних молекул, от степени ориентации системы  $S$  для реперной гантельной системы и полимерного расплава в квадрупольном внешнем поле. Для обеих систем при малых степенях ориентации эта зависимость близка к линейной (что отвечает представлениям теории Онзагера [10]), а при больших  $S$  существенно отклоняется от нее.

Для внешнего поля дипольного типа при предположении о квадрупольности дополнительного поля вышеизложенная процедура определения внутреннего поля не подходит. В этом случае используется тот факт, что в области больших сил поведение рассмотренной цепи в изотропной среде сходно с поведением свободносочлененной цепи (рис. 4). Для свободносочлененной цепи в двух полях (внешнем дипольном и внутреннем дополнительном квадрупольном) имеем

$$S = \frac{\frac{3}{2} \int_0^1 \left( x^2 - \frac{1}{3} \right) \exp \left( \frac{U_0}{kT} x + \frac{U_0^{\text{доп}}}{kT} x^2 \right) dx}{\int_0^1 \exp \left( \frac{U_0}{kT} x + \frac{U_0^{\text{доп}}}{kT} x^2 \right) dx} \quad (10)$$

где  $U_0^{\text{доп}}$  — амплитуда дополнительного поля.

Используя уравнение (11) для каждого значения амплитуды внешнего поля  $U_0/kT$ , можно подобрать величину  $U_0^{\text{доп}}$ , при которой степень порядка  $S$  для свободносочлененной цепи равна степени порядка для цепочки в анизотропной среде. На рис. 6 построена зависимость амплитуды дополнительного поля  $U_0^{\text{доп}}$  от  $S$  для внешнего поля полярного типа. При больших степенях ориентации (т. е. сильных внешних полях) эта зависимость, так же как и в случае квадрупольного поля, становится существенно нелинейной.

Величина локального поля была определена и непосредственно в специальном численном эксперименте, когда внешнее поле действует на все цепи, кроме одной «меченой» — не чувствительной к полю. Ориентация этой меченой цепочки определяется лишь локальным квадрупольным полем, создаваемым ориентированными соседями. Мы провели такой численный эксперимент при наложении внешнего дипольного поля с  $U_0/kT = -7$ . При этом степень ориентации  $S$  меченой цепочки оказалась равной 0,17, а для всех остальных, на которые поле действует непосредственно,  $S=0,65$ . Но как следует из рис. 3 (кривая 2), при ориентации внешним квадрупольным полем только одной цепочки полимерного расплава степень ориентации  $S=0,17$  отвечает амплитуда внешнего квадрупольного поля с  $U_0/kT=1,2$ . С другой стороны, процедура определения амплитуды локального поля для системы с наложенным дипольным внешним полем, которая была описана выше (рис. 6, кривая 1), дает при степени ориентации расплава  $S=0,65$  величину  $U_0/kT=1,2$ . Эта величина совпадает со значением, следующим из численного эксперимента, в котором локальное поле определяется непосредственно, что и подтверждает правильность определения величины локального поля и методов его измерения.

## ЛИТЕРАТУРА

- Балабаев Н. К., Грибцов А. Г., Шноль Э. Э. Численные эксперименты по моделированию движения молекул. Ч. III. Изолированная полимерная цепочка. (Препринт № 4). М.: ИПМ АН СССР, 1972.
- Балабаев Н. К., Грибцов А. Г., Шноль Э. Э. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 5, с. 1096.
- Gotlib Yu. Ya., Balabaev N. K., Darinskii A. A., Neelov I. M., Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 602.
- Балабаев Н. К., Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Неелов И. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2194.
- Даринский А. А., Неелов И. М., Готлиб Ю. Я., Балабаев Н. К. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 20, № 1, с. 123.
- Лукьянов М. Н., Даринский А. А., Готлиб Ю. Я., Неелов И. М. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, № 10.
- Даринский А. А., Лукьянов М. Н., Готлиб Ю. Я., Неелов И. М. Журн. физ. химии, 1983, т. 57, № 4, с. 946.
- Neelov I. M., Darinskii A. A., Lukyanov M. N., Gotlib Yu. Ya. In: Abstrs of 12<sup>th</sup> Europ. Conf. on Macromolec. Phys. Leipzig, 1981, p. 347.
- Лукьянов М. Н., Даринский А. А., Неелов И. М., Готлиб Ю. Я. В кн.: Тез. докл. XX научн. конф. Л.: ИВС АН СССР, 1983.
- Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980.
- Волькенштейн М. В. Конформационная статистика полимерных цепей. М.: Изд-во АН СССР, 1953.

**SIMULATION BY MOLECULAR DYNAMICS METHOD OF POLYMER  
SYSTEMS ORIENTED WITH THE AID OF EXTERNAL FIELD**

*Luk'yanov M. N., Darinskii A. A., Gotlib Yu. Ya., Neelov I. M.*

**S u m m a r y**

The equilibrium orientational behaviour of the polymer melt oriented in the strong external field (of quadrupole or dipole type) has been studied by molecular dynamics method. The dependences of the parameter of orientational order on the value of external field were obtained and compared with corresponding dependences for «benchmark» liquid being the low-molecular analog for the polymer system under study and with theoretical dependences for the individual freely jointed chain in the same field. The existence of orienting effect of the medium was found related with intermolecular interaction in the system. The value of this additional orienting field was evaluated and the linear dependence of its amplitude on the parameter of order in the system in the region of small orientations was shown. In the region of large orientation this dependence was shown to be more pronounced.