

УДК 541.64:539.199

© 1990 г. А. А. Даринский, Ю. Я. Готлиб, А. В. Люлин,  
Л. И. Клушкин, И. М. Неелов

## БРОУНОВСКАЯ ДИНАМИКА ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ С ЖЕСТКИМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ

Методом броуновской динамики исследованы закономерности поступательного и вращательного движения полимерной цепи с боковыми группами, у которой центры вязкого сопротивления расположены на концах боковых групп и в основной цепи. Рассмотрена модель цепи с фиксированными валентными углами и связями и свободным внутренним вращением. Проведено сопоставление с базовой моделью цепи без боковых групп и вязкоупругими моделями. Наличие боковых групп уменьшает различие поперечных и продольных времен релаксации звеньев цепи, т. е. анизотропию локальной подвижности по сравнению с базовой моделью. Различие во вращательной подвижности концевых звеньев в середине цепи для цепи с боковыми группами меньше, чем для базовой модели. Установлено изменение формы зависимости времен релаксации от масштаба движения в области малых времен, сходное с эффектом внутреннего трения.

Локальная динамика полимерной цепи чувствительна к микроструктуре цепи, в частности к наличию боковых групп (БГ), которые могут быть связаны со скелетной цепью как жестко, так и с помощью гибких сочленений. Влияние БГ на форму релаксационного спектра и на анизотропию локальной подвижности (АЛП) макромолекулы рассмотрено в работах [1–4]. В частности, в работе [4] аналитически исследованы вязкоупругие модели полимерных цепей, в которых боковые группы, вводимые по две в каждое звено, связаны с основной цепью либо жестко, либо с помощью квазиупругих потенциалов. Для таких моделей показано, что наличие БГ сужает спектр времен релаксации нормальных мод и уменьшает АЛП участка цепи по сравнению с моделью без БГ. В предлагаемой работе проведены численные эксперименты на ЭВМ методом броуновской динамики релаксационного поведения моделей, состоящих, в отличие от вязкоупругих моделей, из жестких элементов в основной цепи как с жестко связанными с ней БГ, так и без БГ. Сопоставлена АЛП этих двух моделей с АЛП вязкоупругих моделей, исследована вращательная и поступательная подвижность.

**Описание моделей и алгоритм вычислений.** Полимерную цепь моделировали цепочкой из жестких элементов, в которой центры вязкого сопротивления расположены не только в основной цепи, но и на концах БГ (рис. 1, а). Такая модель позволяет описывать динамику молекул типа  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)$  (ПП, ПВХ и т. д.). Фиксированный валентный угол  $\theta$  как между связями основной цепи, так и между связями основной цепи и БГ, равен тетраэдрическому. Длины связей  $l_0$ ,  $l_1$  и коэффициенты трения центров вязкого сопротивления  $\xi_0$ ,  $\xi_1$  в основной цепи и БГ полагались одинаковыми  $l_0=l_1=l$ ,  $\xi_0=\xi_1=\xi$ . Динамическими переменными, характеризующими конформацию цепи, являлись углы внутреннего вращения  $\varphi = \{\varphi_1, \dots, \varphi_{N_1-s}\}$ , где  $N_1$  – количество частиц основной цепи.

Для сравнения рассмотрена также базовая модель полимерной цепи без БГ с жесткими валентными связями и фиксированными валентными углами, в которой длины связей  $l$ , коэффициенты трения  $\xi$  и валентные углы  $\theta$  выбирались такими же, как и для цепи с БГ (рис. 1, б). Чтобы выделить влияние БГ на динамику цепи в чистом виде, внутреннее вра-

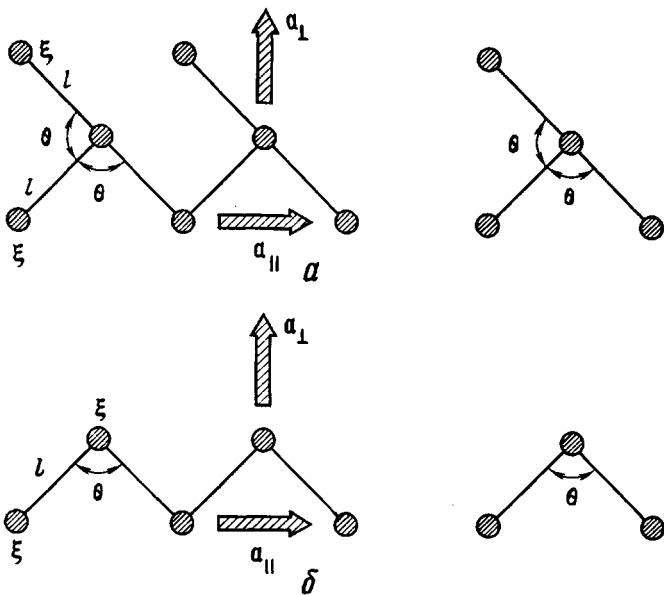


Рис. 1. Модель цепи с БГ (а), базовая модель (б) и моно-мерные единицы моделей

щение в обеих моделях предполагали свободным. Моделирование движения проводили методом броуновской динамики, который, как известно, заключается в численном решении на ЭВМ уравнений движения для макромолекулы в вязкой среде при наличии случайных броуновских сил. Полимерную цепочку рассматривали как совокупность  $N=N_1+N_2$  броуновских частиц, где  $N_1$  выбирали равным 17, а  $N_2$  (число БГ) — равным 8. Ограничения на движение броуновских частиц из-за фиксации валентных связей и углов учитывали с помощью метода неопределенных множителей Лагранжа [5]. Динамику цепочки описывали уравнением Ланжевена для случая большой вязкости, когда инерционным членом можно пренебречь [6]

$$-\xi \dot{\mathbf{r}}_i + \sum_{s=1}^{N-1} \lambda_s \frac{\partial \Phi_s}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{t=1}^{N-2} \mu_t \frac{\partial F_t}{\partial \mathbf{r}_i} + \mathbf{A}_i = 0, \quad (1)$$

где  $\mathbf{r}_i$  — радиус-вектор  $i$ -й частицы основной цепи или БГ,  $\xi$  — ее коэффициент трения,  $\lambda_s$  и  $\mu_t$  — неопределенные множители Лагранжа для  $s$ -й валентной связи и  $t$ -го валентного угла,  $\mathbf{A}_i$  — случайная сила. Величины  $\Phi_s$  и  $F_t$  определяли из уравнений, фиксирующих длины связей и валентные углы для частиц основной цепи в обеих моделях

$$\Phi_s = \frac{1}{2} [(\mathbf{r}_{s+1} - \mathbf{r}_s)^2 - l^2] = 0$$

$$F_t = \frac{1}{2} \left[ (\mathbf{r}_{t+2} - \mathbf{r}_t)^2 - 4l^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right] = 0$$

и для частиц БГ в модели с БГ

$$\Phi_s^{\text{Бок}} = \frac{1}{2} [(\mathbf{r}_s^{\text{Бок}} - \mathbf{r}_s)^2 - l^2] = 0$$

$$F_{t\pm}^{\text{Бок}} = \frac{1}{2} [(\mathbf{r}_s^{\text{Бок}} - \mathbf{r}_{s\pm 1})^2 - 4l^2 \sin^2 \theta / 2] = 0,$$

где  $\mathbf{r}_s^{\text{Бок}}$  — радиус-вектор частицы БГ. Случайные силы  $\mathbf{A}_i$  удовлетворяют условиям [5]

$$\langle \mathbf{A}_{i,\beta}(t) \rangle = 0$$

$$\langle \mathbf{A}_{i,\beta}(t) \mathbf{A}_{i,\gamma}(t') \rangle = 2k_B T \xi \delta_{ij} \delta_{\beta\gamma} \delta(t-t')$$

$$\beta, \gamma = x, y, z,$$

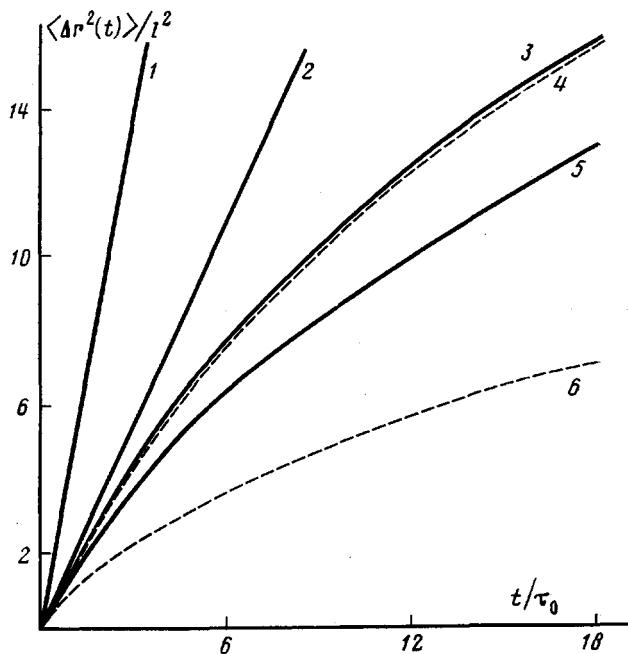


Рис. 2. Среднеквадратичные смещения центра масс жесткой гантели (1), центра масс мономерной единицы модели с БГ (2), частиц основной цепи модели с БГ: концевых (4) и средних (6); концевых БГ (3) и средних БГ (5)

и распределены по гауссовому закону

$$W(A_{i,\beta}) = \left( \frac{1}{4\pi k_B T \xi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-A_{i,\beta}^2 / 4k_B T \xi), \quad \beta = x, y, z,$$

где  $k_B$  — константа Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

Решение уравнения (1) проводили численно с помощью ЭВМ «CYBER-172». Получающуюся при этом нелинейную систему алгебраических уравнений с 15-диагональной матрицей в случае модели с БГ и 9-диагональной для базовой модели решали методом итераций по Ньютону. Каждый расчет начинали со случайногo выбора начальной конфигурации основной цепи, затем вычисляли координаты всех частиц в последующие моменты времени  $t = \Delta t, 2\Delta t, \dots, P\Delta t$ , где  $P$  — полное количество шагов в одном расчете,  $\Delta t = 0,005\tau_0$  — шаг интегрирования,  $\tau_0 = \xi l^2 / k_B T$  — единица времени в системе. Затем проводили усреднение по всем расчетам. Всего было проведено пять расчетов по 40 000 шагов для модели с БГ и 50 расчетов по 5000 шагов для базовой модели. Одним из критериев точности расчета служило соответствие равновесных среднеквадратичных размеров цепи  $\langle h^2 \rangle$  предсказаниям теории (для случая  $N_1 = 17$   $\langle h^2 \rangle / l^2 = 32$ ). Для обеих моделей различие между теоретическими величинами  $\langle h^2 \rangle$  и результатами численного эксперимента составляло  $\leq 10\%$ .

**Поступательная подвижность частиц цепи с БГ.** Для модели цепи с БГ исследовали локальную поступательную подвижность элементов цепи<sup>1</sup>. Локальная поступательная подвижность частиц цепи проявляется, например, в кинетике химических реакций с участием макромолекул, в некоторых свойствах ЯМР, ЭПР, в явлении Мессбауэра [6]. Рассчитывали среднеквадратичные смещения  $\langle \Delta r^2(t) \rangle$  частиц скелетной цепи и БГ (рис. 2). Эти зависимости имеют одинаковый начальный наклон, совпадающий с начальным наклоном зависимости  $\langle \Delta r^2(t) \rangle$  для центра масс мономерной единицы модели (рис. 1, а) с суммарным коэффициентом трения  $\xi^* = 3\xi$  (рис. 2). Однако в отличие от свободной частицы зависимости  $\langle \Delta r^2(t) \rangle$  для частиц основной цепи и БГ криволинейны и выходят при

<sup>1</sup> Расчет поступательной подвижности для базовой модели не проводили.

### Вращательная и поступательная подвижность элементов цепи

Номер от конца цепи	$t_0$	$\tau_1$	$\tau_1^{\text{прив*}}$	$\tau_1/\tau_2$	$t_0$	$\tau_1$	$\tau_1/\tau_2$	$\tau_1$	$\tau_1/\tau_2$
	модель с боковыми группами								базовая модель
	звенья основной цепи				боковая группа				
1	2,2	1,4	0,9	2,8	—	—	—	0,6	3,3
2	4,2	3,0	2,0	3,8	2,5	2,4	2,9	1,3	4,3
3	4,8	3,9	2,6	3,6	—	—	—	1,7	4,9
4	5,9	4,2	2,8	3,7	2,6	2,4	3,0	1,9	4,7
5	5,8	4,8	3,2	4,0	—	—	—	1,8	4,6
6	6,5	5,0	3,3	4,2	2,7	2,4	3,2	1,9	4,6
7	6,4	5,1	3,4	4,2	—	—	—	2,1	5,2
8	6,6	5,4	3,6	4,4	2,7	1,3	2,8	2,2	5,3
9	6,1	—	—	—	—	—	—	—	—

\*  $\tau_1^{\text{прив}} = \tau_1/1,5$ .

больших временах на асимптоту  $\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim t^{1/2}$ , что соответствует аналитическим результатам [7], полученным для вязкоупругой модели полимерной цепи без БГ (модели Рауза). Для количественной характеристики поступательной подвижности вычисляли времена смещения  $t_0$  частиц основной цепи и БГ на расстояние  $\Delta r^2 = 4l^2$ , отвечающее размерам статистического сегмента  $A = 2l$  (таблица). Поступательная подвижность частиц основной цепи существенно уменьшается (в ~3 раза) по мере удаления от конца цепочки. Подвижность центральных БГ также несколько меньше, чем концевых, но это различие мало. Наиболее важным результатом нам представляется тот факт, что хотя БГ жестко связаны с основной цепью, на масштабах порядка длины статистического сегмента они оказываются существенно более подвижными, чем частицы основной цепи. Это связано с тем, что частицы на концах БГ вынесены за пределы основной цепи и могут смещаться на расстоянии порядка длины статистического сегмента без заметного смещения частиц основной цепи.

**Вращательная подвижность частиц цепи.** Для изучения вращательной подвижности (ВП) элементов цепи рассчитывали корреляционные функции [6]

$$P_1^{(k)}(t) = \langle \cos \theta^{(k)}(t) \rangle, \quad P_2^{(k)}(t) = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta^{(k)}(t) - \frac{1}{3} \rangle$$

для векторов, направленных вдоль звеньев основной цепи обеих моделей и векторов, направленных вдоль БГ, где  $\theta^{(k)}$  — угол поворота  $k$ -го звена основной цепи для боковой группы за время  $t$ . Величины  $P_1^{(k)}$  проявляются в диэлектрической релаксации полимерных цепей, у которых дипольные моменты направлены вдоль звена основной цепи или БГ, а  $P_2^{(k)}$  — в экспериментах по поляризованной люминесценции (ПЛ), ЯМР или ЭПР, если осциллятор в ПЛ, межъядерный вектор в ЯМР или соответствующий магнитный момент в ЭПР жестко связан со звеном или БГ.

Для жесткого элемента (гантеля), моделирующего звено основной цепи или БГ, но не включенного в цепь, зависимость  $P_{1,2}(t)$  экспоненциальная (рис. 3). Для этих же элементов, включенных в цепь, зависимости  $P_{1,2}^{(k)}(t)$  неэкспоненциальные, т. е. в движении БГ и звеньев основной цепи проявляется спектр времен релаксации [8] (рис. 3). Однако для звеньев основной цепи модели с БГ неэкспоненциальность  $P_{1,2}^{(k)}(t)$ , проявляющаяся в кривизне зависимостей  $\ln P_{1,2}^{(k)}(t)$ , выражена сильнее, чем для БГ. Это различие связано с тем, что ВП звеньев основной цепи в основном определяется продольным спектром времен релаксации, а ВП боковых групп — более узким поперечным спектром [6].

Для характеристики ВП элемента цепи определяли времена  $\tau_1$  и  $\tau_2$  спада, соответственно, функций  $P_1$  и  $P_2$  в  $e$  раз (таблица). Какие выводы следуют из этих данных?

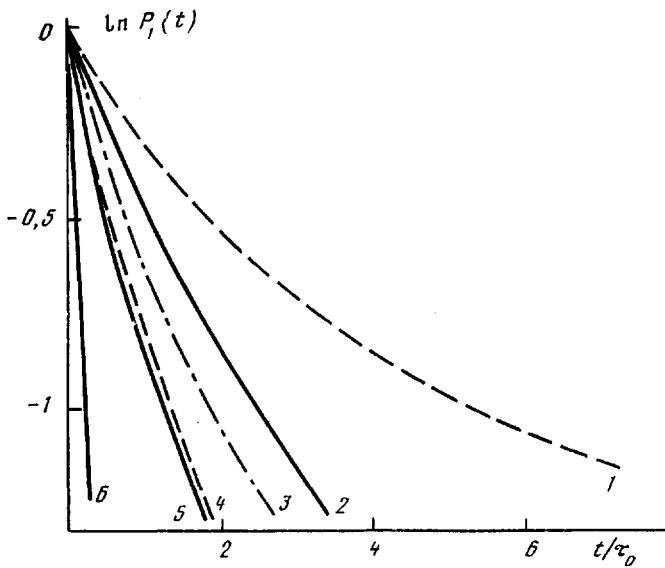


Рис. 3. Временные зависимости ориентационных корреляционных функций  $P_1(t)$  для средних звеньев основной цепи модели с БГ (1) и базовой модели (3), средней БГ (2), концевых звеньев основной цепи (4) и концевых БГ (5) в модели с БГ, для жесткой гантели, не включенной в цепь (6)

1. Несмотря на то, что БГ жестко связаны с основной цепью и не обладают собственными степенями свободы, их переориентация происходит значительно быстрее, чем переориентация звеньев основной цепи. Для центральных элементов  $\tau_{1\text{зв}}/\tau_{1\text{БГ}} \approx 2,2$ . Это различие уменьшается по мере приближения к концу цепи.

2. ВП звеньев основной цепи в модели с БГ меньше, чем в базовой модели. Необходимо, однако, учитывать, что эффективный коэффициент трения мономерной единицы цепи в первой модели в 1,5 раза больше, чем во второй. Поэтому при сопоставлении величин  $\tau_{1,2}$  для звеньев обеих моделей эти времена необходимо привести к одному и тому же коэффициенту трения. Тем не менее и в этом случае ВП звеньев основной цепи для модели с БГ оказывается меньше, чем для базовой модели.

3. Представляет интерес отношение характерных времен  $\tau_1/\tau_2$  для одного и того же элемента, поскольку оно определяет связь между временами, измеряемыми методом диэлектрической релаксации и ПЛ или ЯМР в реальном эксперименте. Для жесткой гантели, не включенной в цепь,  $\tau_1/\tau_2=3$ . В цепи с БГ  $\tau_1/\tau_2$  близко к трем лишь для крайних звеньев основной цепи и возрастает до  $\tau_1/\tau_2 \approx 4,4$  при переходе к центральному звену. Отношение  $\tau_1/\tau_2$  для БГ близко к трем и практически не зависит от расстояния от конца цепи. Для базовой модели цепи  $\tau_1/\tau_2$  также возрастает от  $\tau_1/\tau_2=3$  для крайних звеньев до  $\tau_1/\tau_2 \approx 5,3$  для среднего звена цепи.

4. ВП элементов в обеих моделях уменьшается при удалении от конца цепи:  $\tau_{1\text{ср}}/\tau_{1\text{кон}}$  равно 2 для БГ и 4 для звеньев основной цепи в обеих моделях (рис. 4). Отметим, что в работе [9] методом поляризованной люминесценции для подвижностей среднего и концевого звеньев ПС в разбавленном растворе было также получено  $\tau_{1\text{ср}}/\tau_{1\text{кон}}=4$ . По-видимому, значение  $\tau_{1\text{ср}}/\tau_{1\text{кон}}=4$  является универсальной величиной для отношения подвижностей средних и концевых звеньев основной цепи.

**Анизотропия локальной подвижности.** АЛП проявляется в зависимости вращательной подвижности элементов, жестко связанных с цепью, от их ориентации относительно цепи. АЛП может наблюдаться в экспериментах при движении меток, по-разному присоединенных к полимерной цепи (ПЛ, ЭПР) [10], в ЯМР, в диэлектрической релаксации полимеров со случайнм распределением диполей вдоль основной цепи. Для простейших динамических моделей цепи АЛП была рассмотрена в работе

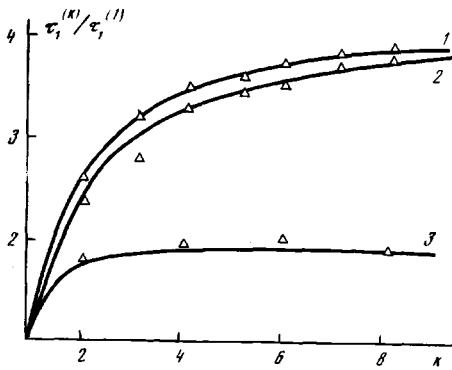


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость ориентационного времени релаксации  $\tau_1^{(k)}$  элементов цепи от номера  $k$  (номер отсчитывается от конца цепи) для звеньев основной цепи в базовой модели (1) и модели с БГ (2), а также для самих БГ (3)

Рис. 5. Зависимость времен релаксации  $\tau_p$  нормальных мод от масштаба движения  $\lambda_p = N_c/p$  для модели с БГ (1) и базовой модели (2)

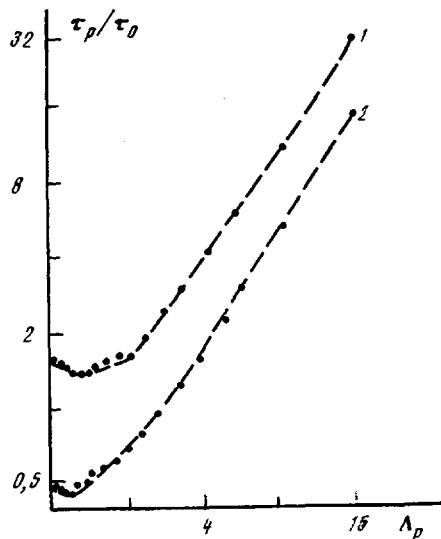


Рис. 5

[11]. АЛП характеризовали отношением  $\beta_1 = \tau_1^{\parallel}/\tau_1^{\perp}$  и  $\beta_2 = \tau_2^{\parallel}/\tau_2^{\perp}$  времен релаксации  $\tau_{1,2}^{\parallel}$  и  $\tau_{1,2}^{\perp}$  функций  $P_1^{(k)}$  и  $P_2^{(k)}$  для косинуса угла поворота векторов  $a_k^{\parallel} = b_k + b_{k+1}$  и  $a_k^{\perp} = b_k - b_{k+1}$  (рис. 1), где  $b_k$  — векторы связей основной цепи. Как наличие БГ сказывается на АЛП? Для отдельных мономерных единиц, не включенных в цепь (рис. 1), величины  $\tau_1^{\parallel}$  и  $\tau_1^{\perp}$  можно определить аналитически. В этом случае  $(\beta_1^*)_1 = 1,3$  и  $(\beta_1^*)_n = 3,7$  для модели с БГ и базовой модели соответственно, что отражает большую симметрию мономерной единицы модели I. Численный эксперимент показывает, что при включении мономерной единицы в цепь  $\tau_1^{\parallel}$  возрастают в 7–8 раз, а  $\tau_1^{\perp}$  — в 2–3 раза, что приводит к увеличению значения  $(\beta_1)_1$ , и по отношению к  $(\beta_1^*)_1$ , и для обеих моделей в 2,6 и 2,4 раза соответственно. АЛП уменьшается по мере приближения к концу цепи.

В работе [4] аналитически найдена АЛП для двух вязкоупругих моделей полимерной цепи, в которых мономерная единица содержит две БГ, вынесенные симметрично в стороны из плоскости основной цепи. В первой модели валентные углы и связи в БГ задавались с помощью квазиупругих потенциалов. Во второй модели БГ связывались жестко с основной цепью. При включении мономерной единицы в цепь АЛП возрастает в 2,9 раза для первой модели и 3,5 раза для второй, что близко к значениям, полученным в численном эксперименте. Таким образом, полимерный эффект на АЛП оказывается не очень чувствительным к структуре мономерной единицы и составляет величину  $\beta_1/\beta_1^* \approx 3$ .

**Спектр времен релаксации нормальных мод.** Для вязкоупругих моделей полимерной цепи можно ввести набор нормальных мод  $q_p$ ,  $p=1, \dots, N_c$ , где  $N_c = N_i - 1$  — число субцепей, являющихся линейными комбинациями векторов связи  $b_i$ ,  $i=1, \dots, N_c$ .

$$q_p = (2/(N_c + 1))^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^{N_c} \sin \pi p i / N_c + 1 b_i \quad (2)$$

и релаксирующих независимо друг от друга, т. е.  $\langle q_m(0)q_p(t) \rangle = \delta_{mp} \exp(-t/\tau_p) \langle q_p^2 \rangle$ . В работах [12, 13] методами молекулярной и броуновской динамики показано, что линейные комбинации (2) являются также норм-

мальными модами и для моделей с жесткими связями. В этих работах БГ не вводили. Для проверки того, являются ли величины в формуле (2) нормальными модами и для наших моделей, были рассчитаны корреляционные функции  $C(\mathbf{q}_p, t) = \langle \mathbf{q}_p(0)\mathbf{q}_p(t) \rangle / \langle q_p^2 \rangle$ ,  $p=1, \dots, N_c$ . Для всех  $p$  временные зависимости  $C(\mathbf{q}_p, t)$  близки к экспоненциальному, т. е.  $\Phi_p$  в хорошем приближении являются нормальными модами для обеих моделей. Из наклона зависимостей  $\ln C(\mathbf{q}_p, t)$  определяли времена релаксации  $\tau_p$  нормальных мод, отвечающих движению масштаба  $\Lambda_p = N_c/p$  (единицах длин связей  $l$ ). Для обеих моделей на зависимости времен релаксации  $\tau_p$  от  $\Lambda_p$  (рис. 5) можно выделить две области: крупномасштабных движений, где времена релаксации сильно зависят от  $\Lambda_p$ , и мелкомасштабных движений, где времена релаксации слабо меняются с изменением масштаба движения. Для базовой модели цепи область плато уже, чем для модели с БГ. Кроме того, ширина спектра, определяемая как отношение максимального и минимального времен релаксации  $\tau_{\max}/\tau_{\min}$ , для базовой модели больше, чем для модели с БГ. Эффект сужения спектра и расширения области плато при учете БГ сходен с эффектом внутреннего трения в вязкоупругих моделях, которое обычно связывается с заторможенным внутренним вращением [6]. В работе [14] показано, что введение ограничений в модель полимерной цепи (фиксация связей и валентных углов) также дает эффект, аналогичный эффекту внутреннего трения. Полученные результаты свидетельствуют, таким образом, о том, что наличие БГ является одной из возможных причин появления эффекта внутреннего трения в релаксационном спектре полимерной цепи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kästner S. // Kolloid. Z. und Z. für Polymere. 1961. B. 179. H. 1. S. 34.
2. Adler R., Freed K. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 5. P. 1058.
3. Brueggemann B., Minnick M., Schrag J. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 1. P. 119.
4. Neelov I. M., Cotlib Yu. Ya., Klushin L. I., Maximov A. V. // Molecular Mobility in Polymer Systems. 12th Europophys. Conf. Macromolecular Phys. Leipzig, 1981. P. 222.
5. Даринский А. А., Неелов И. М. // Исследование молекулярного движения в полимерах методом броуновской динамики. Пущино, 1981.
6. Гоглиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. // Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986.
7. De Gennes P. G. // Physics. 1967. V. 3. № 1. P. 37.
8. Gotlib Yu. Ya., Balabaev N. K., Darinskii A. A., Neelov I. M. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 602.
9. Kasparyan-Tardivean N., Valeur B., Monnerie L., Mita I. // Polymer. 1983. V. 24. N 2. P. 205.
10. Krakoviak M. G., Anufrieva E. V., Shelechov N. S., Skorokhodov S. S. // Europ. Polymer J., 1974. V. 10. № 5. P. 685.
11. Гоглиб Ю. Я., Даринский А. А., Неелов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1528.
12. Fixman M. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 4. P. 1527, 1538.
13. Балабаев Н. К., Гоглиб Ю. Я., Даринский А. А., Неелов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2194.
14. Даринский А. А., Неелов И. М., Клушин Л. И. // Матер. II Всесоюз. совещ. «Математические методы исследования полимеров». Пущино, 1982. С. 87.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10.10.89