

УДК 541.64:539.3

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

ДИНАМИКА СЛОЕВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР

Методом броуновской динамики проведено моделирование на ЭВМ движение двумерной модели роторов, имитирующей свойства слоевых структур, существующих в некоторых типах полиимидов, смектических ЖК, поликарбонатах, и определены равновесные и динамические характеристики системы. При понижении температуры происходит переход системы из неупорядоченного в упорядоченное состояние с «паркетной» упаковкой роторов (фазовый переход второго рода). Изучена вращательная диффузия роторов в широкой области температур. При низких температурах ($< T_c$) роторы совершают в основном крутильно-колебательные движения вблизи равновесных значений. Вблизи T_c движение роторов представляет собой малые угловые смещения около положений равновесия и скачки через эффективный потенциальный барьер, определяемый взаимодействием с подвижным окружением. Из численного эксперимента получена зависимость средней потенциальной энергии ротора от угла ориентации. Движение выделенного ротора в моделируемой многочастичной системе оказывается близким к движению отдельного ротора в этом среднем потенциале.

Существует большое число молекулярных систем, представляемых в виде двумерных слоевых структур, в которых взаимодействие элементов внутри слоя существенно более сильное, чем взаимодействия между элементами, принадлежащими разным слоям. К таким системам относятся, например, полиимиды — полимеры, обладающие высокой термостойкостью. Рентгенографические исследования некоторых типов полиимидов [1] показывают, что в кристаллических областях основные цепи (остовы) макромолекул уложены практически параллельно, а пиromеллитимидные и фениленовые циклы различных макромолекул образуют слои с паркетной (рис. 1) или иной укладкой внутри слоя. Конформационные расчеты [2] показывают, что циклы, принадлежащие одному слою, слабо взаимодействуют с циклами соседних слоев, а структура слоя и заторможенное вращение циклов в основном определяются взаимодействиями циклических групп внутри одного слоя. Поэтому структура и молекулярная динамика таких систем описывается двумерной моделью.

Другой пример — поликарбонаты в стеклообразном состоянии. Предполагается, что в этих полимерах существуют домены со сравнительно регулярной квазикристаллической упаковкой, где участки цепей расположены параллельно друг другу, и основные препятствия для вращения фенильных колец вокруг связей C—C обусловлены взаимодействиями друг с другом в плоскости, перпендикулярной оси ориентации молекулярных остовов. Для изучения подвижности фенильных колец использовали двумерную модель роторов [3]. Сходная модель может быть применена и для описания динамики жидких кристаллов из асимметричных молекул с пластинчатыми мезогенными группами, образующими смектическую fazu [4].

Для таких систем характерна параллельная укладка длинных осей молекул, а короткие оси либо ориентированы хаотически в плоскости, перпендикулярной к длинной оси, либо образуют упорядоченную структуру и в соответствии с этим возможен переход типа «порядок — беспорядок». Поведение такой системы, ее крутильно-колебательная и вращательная подвижность также определяются в первую очередь взаимодействиями

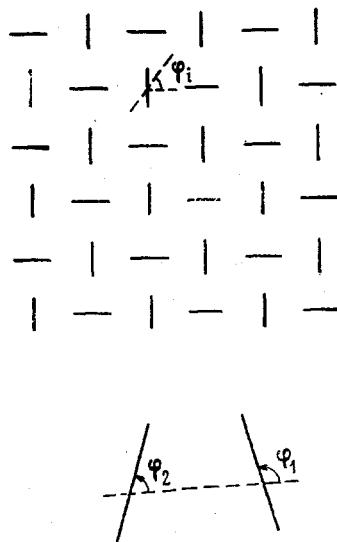


Рис. 1

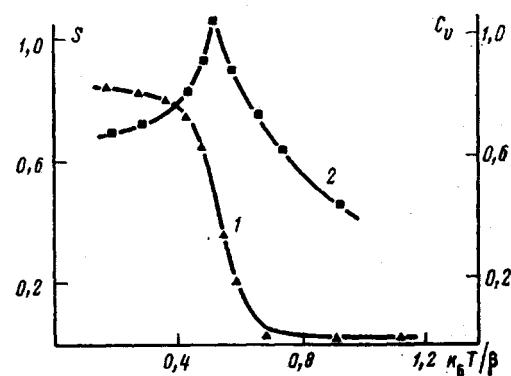


Рис. 2

Рис. 1. Двумерная решетка ротаторов. Углы φ_i , определяющие ориентацию ротатора, отсчитываются от оси X системы координат

Рис. 2. Температурная зависимость параметра порядка S (1) и удельной теплоемкости C_v (2) системы

внутри слоя, нормального к направлению ориентации длинных осей молекул.

Основной, хотя и не единственной, формой молекулярной подвижности в таких слоевых системах являются крутильно-колебательное и вращательное движения молекулярных групп вокруг длинных осей. Конечно, в реальных системах движение является ротационно-трансляционным, трансляционные и ротационные степени свободы «заязаны» друг с другом, и взаимодействие этих движений может быть существенным [3].

В настоящей работе ограничимся рассмотрением только ротационного движения, фиксируя расстояние между частицами. Ротационные движения могут непосредственно проявляться в экспериментах по диэлектрической релаксации, поляризованной люминесценции, ЯМР и ЭПР. Изучаемая модель представляет собой квадратную решетку ротаторов (рис. 1), каждый из которых может вращаться в плоскости решетки. Состояние каждого ротатора описывается одной переменной — полярным углом φ_i с координатной осью X системы отсчета. Предполагается, что ротаторы взаимодействуют лишь с ближайшими соседями из первой координационной сферы. Взаимодействие в общем случае складывается из центральных ван-дер-ваальсовых сил и ориентационных квадупольных взаимодействий. Эти взаимодействия зависят от расстояний между элементами, от углов ориентации ротаторов относительно осей, соединяющих их центры и от углов поворота ротаторов относительно друг друга.

В нашей модели с центрами ротаторов, закрепленными в узлах решетки, выбран один из простейших видов ориентационного потенциала взаимодействия ротаторов 1 и 2, характеризуемый единственным параметром β

$$U_{12} = \beta / 2 (\cos^4 \varphi_1 + \cos^4 \varphi_2 + \cos 2\varphi_1 \cos 2\varphi_2) \quad (1)$$

При таком виде потенциала взаимодействия наиболее выгодной конфигурацией двух ротаторов является их взаимно перпендикулярное расположение, наиболее невыгодной — когда оба ротатора лежат на одной прямой. Для всей системы в целом энергетически наиболее выгодна конфигурация, в которой ротаторы образуют две взаимно перпендикулярные подрешетки, напоминающие «паркетную» упаковку в полииамидах или E -фазу в смектических жидкких кристаллах [4].

Уравнения движения. Предполагаем, что ротаторы находятся в вязкой

среде и характеризуются коэффициентом вращательного трения η . Введение вязкости среды приближенно учитывает взаимодействие ротаторов данного слоя с ротаторами соседних слоев и вообще взаимодействие с другими степенями свободы, не входящими явно в рассматриваемую модель (например, с трансляционными степенями свободы, колебаниями валентных углов, связей и т. д.).

Движение каждого ротатора описывается уравнением Ланжевена в пространстве углов φ_i (инерционным членом в уравнении пренебрегаем)

$$-\eta d\varphi_i/dt - \partial U(\{\varphi\})/\partial\varphi_i + L_i(t) = 0 \quad i=1, \dots, N \quad (2)$$

Здесь $U(\{\varphi\})$ — потенциальная энергия ротатора, N — общее число ротаторов в решетке, η — коэффициент вращательного трения, L_i — момент случайной силы, действующей на ротатор. Моменты L_i удовлетворяют условиям [5]

$$\langle L_i(t) \rangle = 0 \quad (3a)$$

$$\langle L_i(t_1) L_k(t_2) \rangle = 2k_B T \eta \delta_{ik} \delta(t_1 - t_2), \quad (3b)$$

где k_B — константа Больцмана.

Моменты случайных сил L_i распределены по гауссовому закону

$$W(L_i) = (1/2\pi\langle L_i^2 \rangle)^{1/2} \exp(-L_i^2/2\langle L_i^2 \rangle) \quad (4)$$

Величина $\langle L_i^2 \rangle$ выбирается так, чтобы работа случайных сил была бы в среднем равна диссиpации энергии за счет трения о среду: $\langle L_i^2 \rangle = 2k_B T \eta$. Поскольку потенциальная энергия $U(\{\varphi\})$ каждого ротатора

$$U(\{\varphi\}) = \sum_{ik} U(\varphi_i, \varphi_k) \quad (5)$$

зависит от углов ориентации соседних ротаторов, уравнения Ланжевена для ротаторов оказываются связанными. Для решения многочастичной задачи мы используем метод моделирования движения ротаторов на ЭВМ — метод броуновской динамики [7]. В настоящей работе рассматривалась система из $N=36$ ротаторов (квадратная 6×6 решетка), помещенных в ячейку с периодическими граничными условиями. Моменты случайных сил, как обычно, генерировались с помощью генератора случайных чисел в соответствии с условиями (3) и (4). Алгоритм численного решения уравнений (2) аналогичен изложенному в работе [6].

В результате моделирования была получена траектория системы в многомерном пространстве углов φ_i , с помощью которой могут быть вычислены равновесные и динамические средние характеристики системы. Длина одного численного эксперимента составляла 50 000 шагов, длина шага выбиралась равной $0,005 \tau_0$, где $\tau_0 = \eta/k_B T$ — характеристическое время в рассматриваемой системе. Общее время счета одной траектории в каждой реализации составляло около 30 мин машинного времени на ЭВМ «CYBER-172».

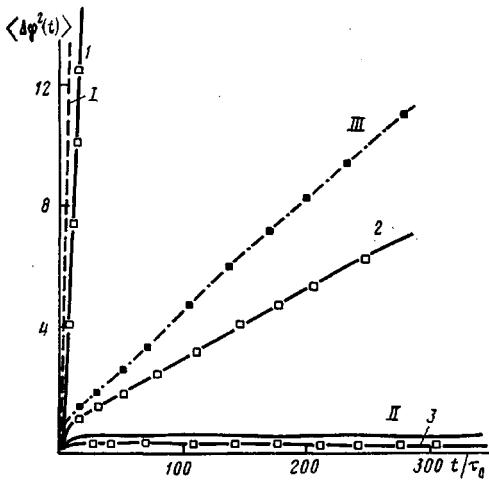
Параметр порядка. Одной из основных равновесных характеристик системы является параметр порядка S

$$S = 1/N \left\langle \sum_I (2 \cos^2 \varphi_i - 1) + \sum_{II} (2 \cos^2 \varphi_i - 1) \right\rangle \quad (6)$$

Здесь суммирование проводится по двум подрешеткам, и для каждой подрешетки выбирается свой отсчет углов φ_i относительно оси X или Y , соответственно. Из формулы (6) следует, что $S = 1/2(S_I + S_{II})$, где S_I, S_{II} — параметры порядка для каждой подрешетки.

На рис. 2 показано изменение параметра порядка системы с температурой (используется безразмерная температура T^* , определяемая как отношение $k_B T$ к параметру потенциала β). При низких температурах система находится в упорядоченном состоянии, в котором ротаторы в двух подрешетках взаимно перпендикулярны. С ростом температуры происхо-

Рис. 3. Зависимость среднеквадратичного углового смещения ротатора от времени для различных температур $T^* = k_B T / \beta$, $\tau_0 = \eta / k_B T$. $T^* = 1$ (1), 0,4 (2), 0,25 (3); I – движение свободного ротатора в вязкой среде; II – движение ротатора на фоне фиксированного положения соседей, $T^* = 0,4$; III – движение ротатора в поле среднего потенциала $U(\phi)$, $T^* = 0,4$



дит фазовый переход в неупорядоченное состояние, отвечающее хаотической ориентации ротаторов. В точке перехода теплоемкость системы имеет максимум (рис. 2). Переход подобного типа относится к фазовым переходам второго рода [9]. Для данной системы температура перехода $T_c \approx 0,5$. С чем можно сопоставить эту величину? К числу близких по типу аналитически «решаемых» моделей относится дискретная модель Изинга с двумя состояниями [8]. Если в нашей модели в качестве двух дискретных состояний ротаторов выбрать углы $\phi=0$ и $\phi=\pi/2$, то гамильтониан исследуемой модели преобразуется к виду, характерному для модели Изинга

$$H/k_B T = \beta^*/2 \left(\sum_{ij} s_{ij} s_{ij+1} + \sum_{ij} s_{ij} s_{i+1,j} \right), \quad (7)$$

где $\beta^* = \beta / k_B T$, а компонентам спина s_{ij} модели Изинга отвечает в нашей модели величина $s_{ij} = \cos 2\phi_{ij}$. Тогда, следуя работе [8], можно показать, что температура фазового перехода равна

$$T_c^* = k_B T / \beta \approx 1,14, \quad (8)$$

что оказывается выше значения, полученного нами для модели ротаторов. Это различие можно объяснить тем, что в нашей модели в отличие от модели Изинга ротаторы могут находиться в промежуточных положениях, а не только в точках 0 и $\pi/2$. Поэтому переход «порядок – беспорядок» происходит при более низкой температуре.

Вращательная диффузия. Для рассматриваемой системы была рассчитана временная зависимость среднеквадратичных угловых смещений ротаторов $\langle \Delta\phi^2(t) \rangle$ (рис. 3), где усреднение проводится по времени одного численного эксперимента и по всем ротаторам решетки. Можно выделить три четко выраженных температурных области с различными режимами движения. При достаточно высоких температурах, когда параметр порядка $S \approx 0$, движение ротатора происходит практически так же, как и движение свободного ротатора в вязкой среде, и

$$\langle \Delta\phi^2(t) \rangle = (2k_B T / \eta) t \quad (9)$$

Наоборот, при низких температурах, когда система находится в упорядоченном состоянии, и параметр порядка $S \approx 1$, на зависимости $\langle \Delta\phi^2(t) \rangle$ наблюдается линейный начальный участок, а затем область плато. Такое поведение означает, что в рассматриваемом интервале времен ротаторы совершают малые угловые смещения внутри потенциальных ям.

Вообще говоря, в области низких температур при еще больших временах должны наблюдаться переходы через потенциальные барьеры U с временами порядка

$$\tau_{\text{кол}} \sim \tau \exp(U/k_B T) \quad (10)$$

Этим переходам отвечал бы весьма слабый наклон зависимости $\langle \Delta\phi^2(t) \rangle$, не проявляющийся в рассматриваемом интервале времен из-за ограниченного времени численного эксперимента.

Особый интерес представляет движение роторов вблизи температуры перехода. На зависимости $\langle \Delta\phi^2(t) \rangle$ видны две области: крутой участок, сменяющийся более пологим. Крутой участок отвечает смещениям роторов вблизи потенциальных ям, более пологий — переходам через эффективный барьер. Чем определяется природа этого барьера? Если бы соседи выделенного ротора были фиксированы в своих равновесных положениях, то потенциальная энергия $U_{\text{фикс}}(\phi)$ ротора описывалась бы кривой I (рис. 4). Мы провели специальный численный эксперимент, в котором ротор двигался в потенциале $U_{\text{фикс}}(\phi)$. Результаты этого численного эксперимента при $T^* \approx 0,4$ представлены на рис. 3 (кривая II). Видно, что в данном случае в изученном интервале времен ротор не пропускает через потенциальные барьеры и совершает движение малой амплитуды вблизи дна потенциальной ямы. Таким образом, эффективный барьер, в действительности преодолеваемый ротором вблизи T_c^* , оказывается меньше, чем барьер для вращения ротора при фиксированных соседях. Можно было бы думать, что в этой области температур «координата» реакции с меньшей величиной барьера реализуется за счет взаимных поворотов роторов. Проведенные нами расчеты для автокорреляционной функции $\langle S_{\text{лок}}(0)S_{\text{лок}}(t) \rangle$ ($S_{\text{лок}}$ — степень порядка для выделенной ячейки из пяти роторов) показали, что локальный порядок в системе сохраняется в течение времени поворота отдельного ротора на большие углы порядка π . Это означает, что в отличие от высокотемпературной области движения роторов за это время не успевают полностью разрушить локальный порядок. Сохранение локального порядка приводит к возникновению локальных эффективных барьеров. Для установления природы барьера была рассчитана зависимость средней потенциальной энергии отдельного ротора $\bar{U}(\phi)$, усредненной по всей фазовой траектории (длина траектории составляла 500 000 шагов). Аналогичная информация может быть получена из функции распределения роторов по углам $\Psi(\phi)$. На рис. 4 приведена зависимость $\bar{U}(\phi)$ для высокой температуры $T^* = 1$ и для температуры в области перехода $T^* \approx 0,4$. При высокой температуре средняя потенциальная энергия практически не зависит от угла ϕ , т. е. величина барьера $\Delta\bar{U}$ при этой температуре равна нулю, что означает наличие свободного вращения роторов в вязкой среде. При $T^* = 0,4$ появляется зависимость потенциала среднего поля \bar{U} от угла поворота. Высота барьера $\Delta\bar{U}$ при $T^* = 0,4$ составляет $6,7k_B T$. При фиксированных соседях величина барьера равна $\Delta U_{\text{фикс}} = -10,7k_B T$, что существенно выше $\Delta\bar{U}$. Можно провести оценку среднего потенциала ротора $\bar{U}^*(\phi)$, ограничиваясь квадратичными членами в разложении потенциалов соседей по ϕ_k , т. е. $U_k^* = 2\beta^*\phi_k^2$. Тогда энергия ротора $\bar{U}_{\text{гарт}}(\phi_0)$, усредненная по состояниям соседей, определяется выражением

$$\bar{U}_{\text{гарт}}(\phi_0) = \frac{\prod_{k=1}^{4/\Delta\phi_k} \int_{0}^{\Delta\phi_k} U_{0k} \cdot \exp(-2\beta^*\phi_k^2) d\phi_k}{\prod_{k=1}^{4/\Delta\phi_k} \int_{0}^{\Delta\phi_k} \exp(-2\beta^*\phi_k^2) d\phi_k}, \quad (11)$$

где $\Delta\phi_k$ — амплитуды допустимых смещений роторов.

Полагая $\Delta\phi_k \rightarrow \infty$, получим

$$\bar{U}_{\text{гарт}}^*(\phi_0) = \beta^* (\cos^4 \phi_0 + \sin^4 \phi_0 + 1/4 (3 + \exp(-2\beta^*) + 2 \exp(-1/2\beta^*) \cos 2\phi_0)) \quad (12)$$

Из формулы (12) следует, что потенциальный барьер при той же температуре $T^* = 0,4$ оказывается $\Delta\bar{U}_{\text{гарт}} \approx 8,8k_B T$. Эта величина меньше $\Delta U_{\text{фикс}}$,

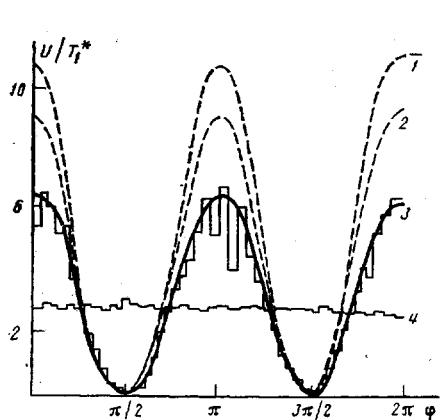


Рис. 4

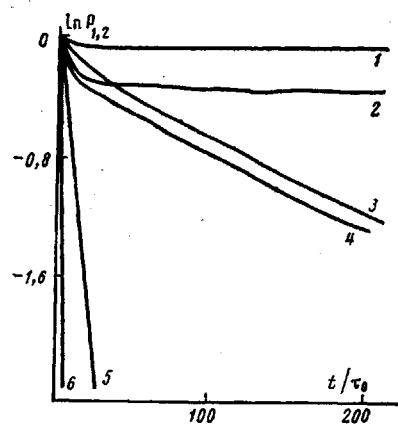


Рис. 5

Рис. 4. Характер изменения потенциальной энергии ротатора при фиксированном окружении (1), средней потенциальной энергии ротатора в гармоническом приближении при $T^*=0,4$ (2), а также средней потенциальной энергии ротатора, полученной в численном эксперименте (и ее аналитическая аппроксимация (сплошная кривая)) при $T^*=0,4$ (3) и при $T^*=1$ (4). $T_1=0,4$

Рис. 5. Временная зависимость корреляционных функций $P_1(t)$ для температур $T^*=0,25; 0,4$ и 1 (1, 3, 5) и $P_2(t)$ для тех же температур (2, 4, 6); $t_0=\eta/k_bT$

но превышает значение $\Delta\bar{U}$ для данной температуры (рис. 4). Отличие $\Delta\bar{U}_{\text{гарм}}$ по сравнению с $\Delta\bar{U}$ может быть связано с тем, что реальные смещения соседей не являются малыми и не могут быть достаточно строго описаны в гармоническом приближении.

Возникает вопрос, не является ли высота барьера этого среднего потенциала эффективным барьером, обсуждавшимся выше. Если ответ будет положительным, то изучение динамики многочастичной системы может быть сведено к изучению динамики одного ротатора в среднем поле соседей. Аналогичная проблема возникает при изучении динамики ЖК и других упорядоченных систем, когда вводится приближение среднего молекулярного поля.

Мы провели моделирование движения ротатора в вязкой среде в потенциальном поле $\bar{U}(\varphi)$ и сравнили полученные результаты по вращательной диффузии с результатами численного эксперимента для реального движения (рис. 3). Действительно, оказывается, что движение в среднем потенциале $\bar{U}(\varphi)$ существенно ближе к реальному движению ротаторов в рассматриваемой многочастичной системе, чем движение при фиксированных соседях. Однако движение ротатора в реальной многочастичной системе происходит все же несколько медленнее (рис. 3), чем движение в среднем потенциале (рис. 4, кривая 3). Предполагая, что в широком временном интервале (за исключением начального участка) справедлива экспоненциальная зависимость коэффициента вращательной диффузии ротатора от величины эффективного барьера, преодолеваемого им, и сравнивая движение ротатора в среднем поле $\bar{U}(\varphi)$ и в численном эксперименте для многочастичной задачи (рис. 3), получим, что различие между величинами среднего и эффективного барьеров не превышает $k_B T$. Мы полагаем, что указанное различие связано с неточностью определения $\bar{U}(\varphi)$. Из рис. 4 видно, что вблизи вершины барьера разброс значений потенциальной энергии велик, поскольку за время численного эксперимента ротаторы успевают совершить довольно мало перескоков через потенциальные барьеры. Таким образом, описание движения ротатора в среднем потенциале оказывается достаточно хорошим приближением к реальности.

Ориентационные корреляционные функции. Мы провели также расчет ориентационных корреляционных функций

$$P_1(t)=\langle \cos \Delta\varphi(t) \rangle \quad (13a)$$

$$P_2(t) = \langle \cos 2\Delta\phi(t) \rangle, \quad (136)$$

проявляющихся в диэлектрической релаксации (P_1), поляризованной люминесценции, ЯМР и ЭПР (P_2) [7]. Зависимости, полученные в численном эксперименте, изображены на рис. 5. В области высоких температур временные зависимости $\ln P_1$ и $\ln P_2$ линейны. Связь между P_1 и P_2 оказывается такой же, как и для свободного двумерного ротатора в вязкой среде:

$$P_2 = P_1^4 \quad (14)$$

В области температуры перехода и более низких температур релаксация P_1 и P_2 неэкспоненциальная, что отражает наличие двух механизмов движения: малых смещений внутри потенциальных ям и переходов через барьер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Сидорович А. В., Зубков В. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1235.
2. Зубков В. А., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 1543.
3. Kolynsky A., Skolnick J., Yaris R. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 2550.
4. Luckhurst G., Simpson P., Zannoni C. // Liquid Cryst. 1987. V. 2. № 3. P. 313.
5. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М., 1947.
6. Даринский А. А., Неелов И. М. Исследование молекулярного движения в полимерах методом броуновской динамики. Пущино, 1981. № 95.
7. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986.
8. Хуанг К. Статистическая механика. М., 1966. Гл. 17.
9. Займан Дж. Модели беспорядка. М., 1982. Гл. 5.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
05.01.89

Yu. Ya. Gotlib, A. A. Darinskii, A. V. Lyulin, I. M. Neelov

DYNAMICS OF LAYERED POLYMER STRUCTURES

Summary

The motion of the two-dimensional model of rotators simulating properties of layered structures existing in some types of polyimides, smectic LC, polycarbonates has been simulated with computer by the Brownian dynamics method and equilibrium and dynamic characteristics of a system have been determined. Decrease of temperature results in the transition (phase transition of the second kind) of a system from the nonordered state into the ordered one having the «parquet» packing of rotators. Rotational diffusion of rotators has been studied in the wide temperature range. Below T_g mainly the torsion-vibrational motions of rotators near the equilibrium values are observed. Near T_g the small-angle displacements near the equilibrium positions and jumps through the effective potential barrier dependent on the interaction with mobile environment proceed. From the numerical experiment the dependence of the average potential energy of a rotator on the orientation angle is obtained. The motion of the some particular rotator in the simulated multiparticle system is close to the motion of a single rotator in this average potential.