

УДК 541.64:539.199

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ
МЕТОДОМ БРОУНОВСКОЙ ДИНАМИКИ¹

© 1996 г. И. М. Неелов*, К. Биндер**

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31** Институт физики, Университет Майнца им. И. Гутенберга
Штаудингервег 7 D-55099 Майнц, Германия

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Методом броуновской динамики исследованы структура и динамика полимерного слоя, пришитого к плоскости, и пары одинаковых слоев, пришитых к двум параллельным плоскостям. Получены зависимости средней высоты слоя, среднеквадратичного радиуса инерции цепей, входящих в слой, от густоты пришивки s и расстояния между плоскостями D . Вычислены профиль плотности звеньев и функции распределения расстояний до плоскости пришивки для различных мономеров вдоль цепи при разных значениях s и D . Рассчитана зависимость давления P слоев друг на друга от расстояния между ними D . Показано, что все эти зависимости неплохо описываются теорией самосогласованного поля. Полученная зависимость времен релаксации корреляционных функций для среднеквадратичных радиусов инерции и расстояния между концами цепи близка к зависимости, предсказываемой скейлинговой теорией. Приведены предварительные результаты моделирования двух взаимодействующих слоев под действием деформации сдвига. Показано, что увеличение скорости сдвига приводит к уменьшению высоты полимерного слоя.

Полимерным слоям, пришитым к поверхности, посвящено большое число как теоретических работ (см. например, [1–12] и обзоры [13, 14]), так и работ по математическому моделированию [15–26]. В теоретических работах исследовалось в основном поведение таких характеристик, как высота слоя, радиус инерции цепи, входящей в слой, и профиль плотности в направлении, перпендикулярном плоскости пришивки. Для двух слоев, пришитых к параллельным плоскостям, находящимся на разном расстоянии D друг от друга, получен профиль плотности и давление на плоскость как функция расстояния D . В некоторых теоретических работах [11, 12] рассмотрено также динамическое поведение цепей в полимерных слоях и получены характерные времена временных корреляционных функций размеров цепи.

В работах по математическому моделированию полимерных слоев методами Монте-Карло [16–21], молекулярной динамики [22–24] и броуновской динамики [25] основное внимание обращалось на изучение статистических характеристик и проверку скейлинговых зависимостей для них. Существенно меньшее внимание уделялось

исследованию динамического поведения полимерных слоев [17, 22, 26].

В данной работе методом броуновской динамики исследованы как статистические, так и динамические свойства полимерных цепей в слое. Результаты сопоставлены с результатами теоретических расчетов, а также с данными, полученными методами численного моделирования, Монте-Карло и молекулярной динамики.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Мы используем модель полимерного слоя, в которой M одинаковых линейных полимерных цепей жестко прикреплены одним концом к плоскости. Точки прикрепления цепей на плоскости образуют квадратную решетку с шагом a . Таким образом, густота пришивки цепей $s = 1/a^2$. Каждая цепь состоит из N частиц – центров вязкого трения, соединенных в линейную цепь упругими связями, которые задаются потенциалом

$$U_{\text{ca}}(k) = K(\mathbf{r}_{k+1} - \mathbf{r}_k)^2, \quad (1)$$

где $k = 1, \dots, N-1$ – номер частицы и \mathbf{r}_k – ее радиус-вектор. Взаимодействия всех частиц в системе (как внутри-, так и межмолекулярные, включая взаимодействия ближайших по цепи соседей)

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5797), фонда Сороса (грант NT 9300) и Bundesministerium für Forschung und Technologie (грант № 03M4076A3). И.М. Неелов выражает благодарность Институту полимерных исследований им. Макса Планка (Майнц, Германия) за предоставление стипендии им. Макса Планка.

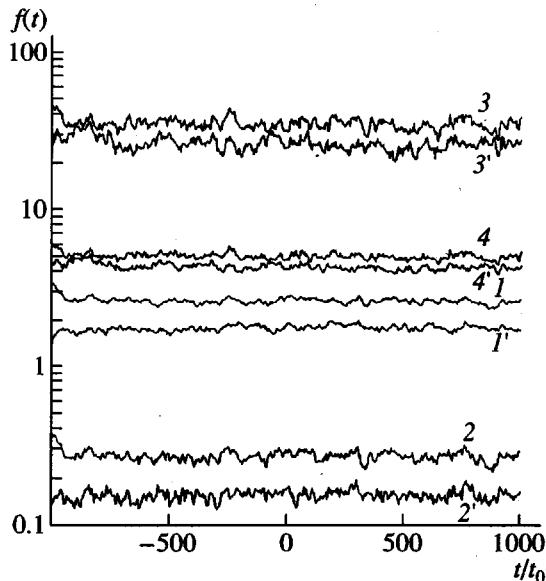


Рис. 1. Изменение со временем t значений функций $f(t)$ среднего (по всем мономерам) расстояния от мономера до плоскости ($1, 1'$), среднего (по всем связям) косинуса угла между вектором, направленным вдоль связи и направлением z , перпендикулярным к плоскости пришивки ($2, 2'$), среднего (по всем цепям) квадрата расстояния между концами цепи ($3, 3'$), среднего (по всем цепям) квадрата радиуса инерции ($4, 4'$). Густота пришивки $s = 0.025$. Кривые $1-4$ относятся к одному полимерному слою, кривые $1'-4'$ – к двум взаимодействующим полимерным слоям, находящимся на расстоянии $D = 6.50$. Область $t < 0$ использована для установления равновесия, а $t > 0$ – для вычисления равновесных свойств системы.

описываются модифицированным парным потенциалом Ленарда-Джонса 6-12:

$$U_{\text{ЛД}}(r_{ij}) = 4\varepsilon[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6 + 1/4] \quad (2)$$

для $r_{ij} < r_0$ $U_{\text{ЛД}}(r_{ij}) = 0$ для $r_{ij} > r_0$

Здесь r_{ij} – расстояние между частицами i и j , σ – расстояние, на котором потенциал обращается в нуль, ε – глубина потенциальной ямы. Расстояние $r_0 = 2^{1/6}\sigma$, т.е. обычный потенциал Ленарда-Джонса обрезается в минимуме и поднимается на ε вверх, чтобы $U_{\text{ЛД}}$ был непрерывен в точке r_0 . Этот чисто отталкивательный потенциал, который часто используется в работах по молекулярной динамике, был дополнительно модифицирован: наклон $U_{\text{ЛД}}(r_{ij})$ при $r_{ij} < r_{\min} = 0.6\sigma$ был принят равным наклону $U_{\text{ЛД}}$ при r_{\min} . Последняя модификация практически не влияет на получаемые результаты, поскольку такие расстояния встречаются очень редко, но позволяет увеличить шаг интегрирования. Потенциал взаимодействия всех частиц цепей с плоскостями описывался таким же обрезанным и сдвинутым вверх потенциалом Ленарда-Джонса

$$U_{\text{пл}}(z_i) = 4\varepsilon[(\sigma/z_i)^{12} - (\sigma/z_i)^6 + 1/4] \quad \text{для } z_i < r_0$$

для $z_i > r_0$, (3)

где z_i – расстояние между i -й частицей и плоскостью. Наклон $U_{\text{пл}}(z_i)$ при $z_i < z_{\min} = 0.6\sigma$, как и для взаимодействий между частицами цепей, был принят равным наклону $U_{\text{пл}}$ при z_{\min} .

Метод броуновской динамики заключается в численном решении на ЭВМ уравнений движения для всех частиц всех цепей в сплошной вязкой среде. Уравнение движения для i -й частицы m -й цепи в пределе высокой вязкости (уравнение Ланжевена) имеет вид [27]

$$\zeta \dot{\mathbf{r}}_{im} = \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_{im}} + \mathbf{F}_{im} \quad (4)$$

Здесь ζ – коэффициент трения частиц цепи, \mathbf{r}_{im} – радиус-вектор i -й частицы m -й цепи, U – суммарный потенциал, действующий на эту частицу ($U = U_{\text{св}} + U_{\text{ЛД}} + U_{\text{пл}}$) и \mathbf{F}_{im} – случайная броуновская сила (белый шум) со средним значением $\langle \mathbf{F}_{im} \rangle = 0$ и средним квадратом $\langle F_{im}^2 \rangle = 6k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана и T – температура.

Число цепей в одном слое M и число частиц в одной цепи N были равны 16. Густота пришивки s изменялась от 0.025 до 0.2 для одиночного слоя и от 0.025 до 0.1 для системы из двух слоев, пришипных к параллельным плоскостям, находящимся на расстоянии D . Характерный масштаб длины в системе σ и характерное время – $\tau_0 = \zeta l^2/\varepsilon$ приняты за единичные, и все результаты далее даны в соответствующих приведенных единицах. Расстояние D изменялось от 6.5 до 32.0. При этом сами плоскости имели координаты $z = -0.5$ и $z = D + 0.5$, центры пришипных к первой плоскости концевых частиц цепей первого слоя – $z = 0$ и пришипные ко второй плоскости концевые частицы цепей второго слоя – $z = D$. В двух направлениях (x и y), параллельных плоскости, на систему были наложены периодические граничные условия. Значение $K = 40$ использовано в потенциале связи звеньев в цепь $U_{\text{св}}(k)$ для того, чтобы получить среднеквадратичную длину связи l , близкую к σ . Для интегрирования уравнений движения (4) использовали метод второго порядка с шагом интегрирования 0.0005.

УСТАНОВЛЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ

Уравнения движения интегрировали обычно в течение 4×10^6 шагов. Первую половину (значения времен $t < 0$ по оси абсцисс на рис. 1) каждой траектории использовали для установления равновесия, а вторую – для вычисления средних значений, функций распределения и корреляционных функций. В процессе установления равновесия для контроля вычисляли среднее расстояние $\langle z \rangle$ мономера от плоскости пришивки, усредненное по всем мономерам всех цепей, средний косинус $\langle \cos \theta \rangle$ ориентации мономерного звена, сред-

ние квадраты расстояний между концами цепи $\langle R^2 \rangle$ и средний квадрат радиусов инерции $\langle R_g^2 \rangle$ цепи в слое, а также проекции двух последних величин на направление z , перпендикулярное плоскости пришивки, и на оси x и y , параллельные этой плоскости. На рис. 1 приведены результаты, полученные в процессе установления равновесия для одного слоя при густоте пришивки $s = 0.025$ и для двух взаимодействующих слоев с тем же значением s и расстоянием между плоскостями $D = 6.5$. Видно, что установление равновесия для всех величин происходит за время значительно меньшее полного времени, в течение которого мы наблюдаем этот процесс. В дальнейшем все величины флюктуируют вокруг своих средних значений, которые не меняются со временем.

ОДИН ПОЛИМЕРНЫЙ СЛОЙ. СТАТИСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В настоящее время хорошо известно, что полимерные цепи, прикрепленные одним концом к жесткой непроницаемой плоскости, при увеличении густоты пришивки s вытягиваются вдоль направления z , перпендикулярного плоскости. Это показано теоретически [1–8] и экспериментально [28], а также путем математического моделирования методами Монте-Карло [17] и молекулярной динамики [22]. В качестве меры высоты слоя в численном моделировании часто используют такие характеристики, как среднее расстояние $\langle z \rangle$ мономера до плоскости пришивки или среднеквадратичную z компоненту радиуса инерции $\langle R_{gz}^2 \rangle^{1/2}$. Для рассмотренного нами случая (атермическая цепь в хорошем растворителе) как скейлинг, так и теория самосогласованного поля дают для достаточно длинных цепей $\langle z \rangle \sim \langle R_{gz}^2 \rangle^{1/2} \sim Ns^{1/3}$.

В настоящей работе цепи были не очень длинными ($N = 16$) и их длина N не варьировалась; изменилась только густота пришивки s . На рис. 2 полученные нами величины $\langle z \rangle$ и $\langle R_{gz}^2 \rangle^{1/2}$ представлены как функции $Ns^{1/3}$. Каждая из этих зависимостей близка к линейной. Это означает, что показатель зависимостей $\langle z \rangle$ и $\langle R_{gz}^2 \rangle^{1/2}$ от s близок к $1/3$. Более точный анализ дает значение показателя 0.3 ± 0.05 . На этом же графике для сравнения представлены прямые, которые наилучшим образом описывают данные, полученные методом Монте-Карло на решеточной модели с флюктуирующей длиной связи [17]. Видно, что наши точки лежат несколько выше этих прямых. Такое различие может быть связано как с различными численными множителями в различных моде-

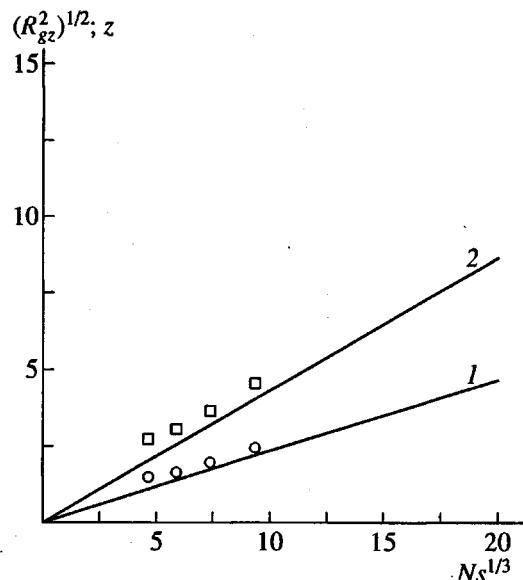


Рис. 2. z -Компонента среднеквадратичного радиуса инерции цепи в слое (1) и среднее расстояние от мономера до плоскости пришивки (2) как функция $Ns^{1/3}$. Точки – результаты броуновской динамики, прямые – данные Биндера и Лэя [17].

лях, так и с недостаточно точным пересчетом масштаба длины (средняя длина связи в модели [17] в анизотропном слое может быть больше длины связи в обычных изотропных условиях, которую мы использовали для пересчета). Таким образом, данные метода броуновской динамики, так же как и данные методов Монте-Карло и молекулярной динамики, подтверждают теоретическую зависимость высоты слоя цепей в хорошем растворителе от густоты пришивки.

Теория самосогласованного поля предсказывает также параболический вид профиля плотности звеньев для цепей в слое в направлении z , перпендикулярном плоскости пришивки. Профили плотности близкие к параболическим, за исключением областей, прилегающих к обоим концам цепи, были получены и в численных расчетах методами Монте-Карло [17] и молекулярной динамики [22]. На рис. 3 представлены профили плотности (точнее функции распределения плотности $\rho(z)$, нормированные на 1), вычисленные нами при значениях густоты пришивки $s = 0.025$ и 0.1 . Полученные в численном эксперименте точки неплохо укладываются на единую кривую в координатах $\rho(z)Ns^{1/3}$ от $z/Ns^{1/3}$ (заметим, что в работах [17, 22] скейлинговые зависимости профиля плотности $\phi(z)$ строились в координатах $\phi(z)/s^{2/3}$ от $z/Ns^{1/3}$, что связано с различной нормировкой $\phi(z)$ и $\rho(z)$). Таким образом, и в этом отношении данные, полученные методом броуновской динамики для довольно коротких цепей, неплохо согласуются как с теоретическими представлениями

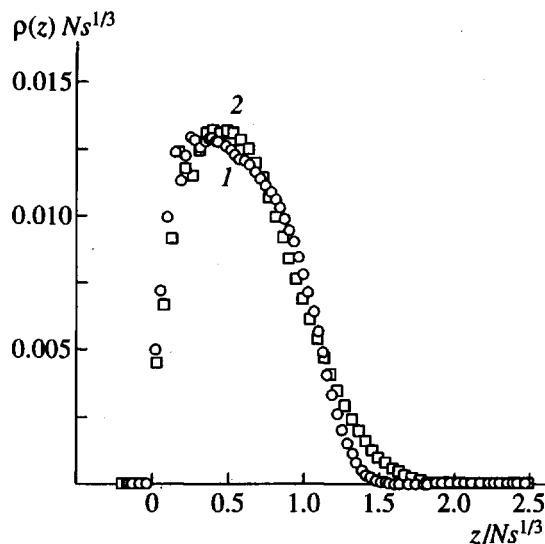


Рис. 3. Приведенная функция распределения плотности $\rho(z)Ns^{1/3}$ при густоте пришивки $s = 0.1$ (1) и 0.025 (2).

ми, так и с результатами моделирования на ЭВМ другими динамическими методами.

Более детальную информацию о структуре цепей в слое можно получить, например, рассчитывая средние расстояния $\langle z_i \rangle$ от плоскости до мономеров с разными номерами i вдоль цепи (i отсчитывается от точки пришивки) или вычисляя средние косинусы угла ориентации i -го звена цепи с осью z . Такого рода информация, полученная методами Монте-Карло [17], молекулярной динамики [22] и броуновской динамики [25], свидетельствует о том, что близкие (по цепи) к точке пришивки участки цепей растянуты и ориентированы сильнее, а близкие к свободному концу цепи – слабее. Данные о неоднородности растяжения цепей внутри слоя были получены [17, 25] также из анализа распределения плотности мономеров с разными номерами i вдоль цепи.

ДВА ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЯ. СТАТИСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Статистические свойства системы, состоящей из двух одинаковых полимерных слоев, пришитых к параллельным плоскостям, моделировались ранее методами Монте-Карло (Торал, Чакрабарти и Дикман) и молекулярной динамики (Мюрат и Грест). При этом основное внимание уделялось получению профиля плотности и вычислению сил взаимодействия между плоскостями. В данной работе эти и другие характеристики получены методом броуновской динамики.

На рис. 4 приведены зависимости средних размеров цепи в направлении z , перпендикулярном плоскости, и в направлениях x , y , параллельных

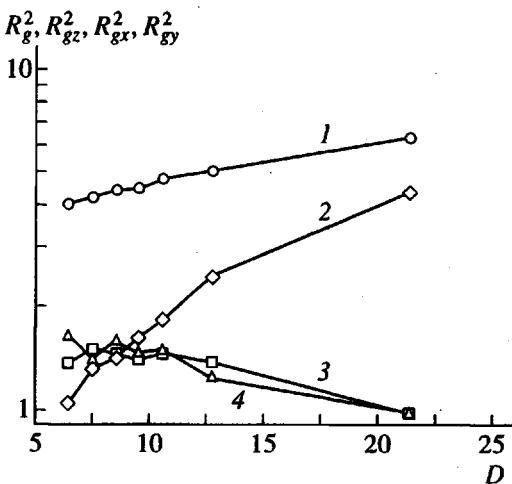


Рис. 4. Средний квадрат радиуса инерции цепи в слое (1) и его проекции на оси z (2), x (3), y (4) как функции расстояния между плоскостями D . $s = 0.1$.

плоскости, от расстояния между плоскостями D . В том случае, когда D достаточно велико, $D > 2h^*$, где h^* – “максимальная” высота отдельного слоя, слои практически не взаимодействуют и их размеры и профиль плотности слабо отличаются от соответствующих характеристик для отдельных слоев (величину h^* можно получить путем подбора параболы, наилучшим образом описывающей рассчитанный в численном эксперименте профиль плотности). При расстояниях D между плоскостями, меньших $2h^*$, слои начинают поджиматься. Из рис. 4 видно, что слои при этом сплющиваются, т.е. сжимаются в направлении z и расширяются в направлениях x и y , параллельных плоскостям. Согласно теории самосогласованного поля, сжатие в направлении z происходит без значительного проникновения слоев друг в друга. Однако данные численных расчетов, проведенных методами Монте-Карло и молекулярной динамики, свидетельствуют о заметном взаимопроникновении слоев. Наличие взаимопроникновения слоев следует также из наших данных, полученных методом броуновской динамики.

На рис. 5 представлены функции распределения $\rho(z)$ положений мономеров одного слоя вдоль оси z (нормированные профили плотности) при разных расстояниях между плоскостями D . Хорошо видно, что только для $D = 21.35$ вероятность появления мономеров на расстояниях $z > D/2$ от плоскости пришивки близка к нулю. Однако при таком значении D слои только приходят в соприкосновение и еще практически не взаимодействуют. При всех остальных значениях D противоположные слои с уменьшением D все глубже проникают друг в друга, т.е. функции $\rho(z)$ имеют

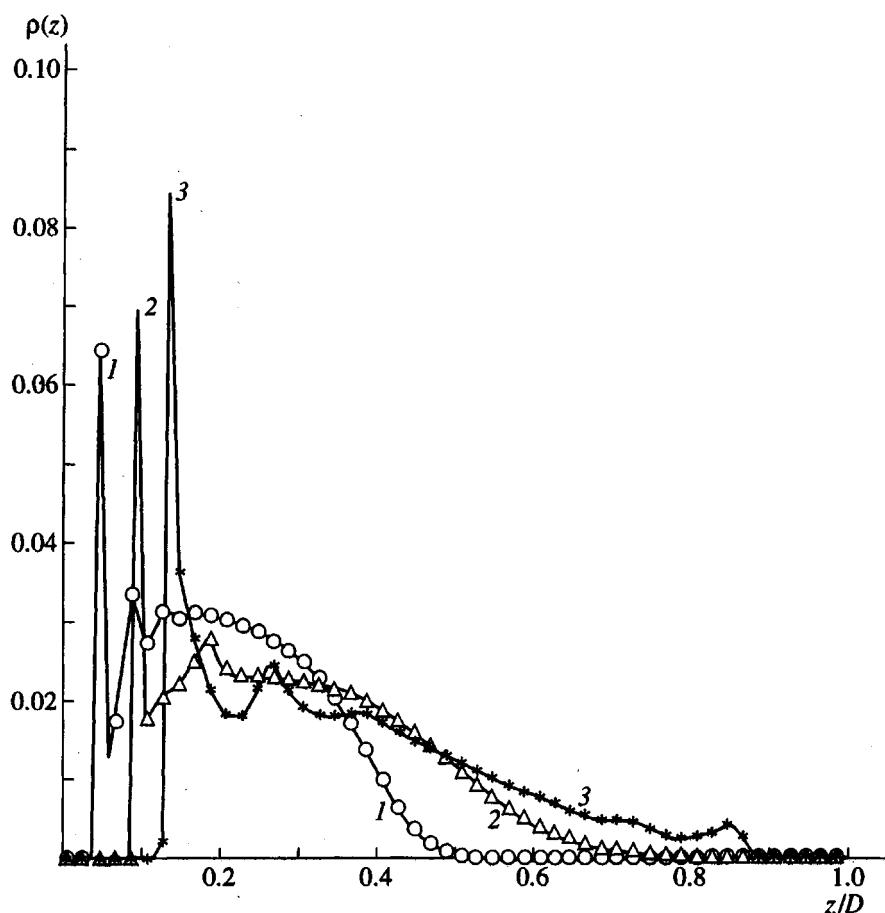


Рис. 5. Функция распределения плотности мономеров $\rho(z)$ при $D = 21.35$ (1), 10.60 (2) и 7.50 (3). $s = 0.1$.

ненулевые значения при все больших расстояниях $z > D/2$ от своей плоскости пришивки.

Более детальную информацию о взаимопроникновении слоев дают функции распределения мономеров, находящихся в различных местах вдоль цепи. На рис. 6 представлена функция распределения свободных концов цепи $\rho_{end}(z)$. При $D = 21.35$, когда слои приходят в соприкосновение, эта функция имеет один максимум, примерно при $z = 0.38D$ и монотонно спадает до нуля ($\rho_{end}(z) = 0$ при $z < 0.05D$ и $z > 0.5D$). При уменьшении расстояния D максимум распределения $\rho_{end}(z)$ вначале понижается и сдвигается к $z = 0.50D$, а само распределение размывается (в координатах z/D) и становится более равномерным. При дальнейшем уменьшении D появляются дополнительные максимумы $\rho_{end}(z)$ вблизи обеих плоскостей. Таким образом, при малых D (начиная с $D < h^*$) цепи могут проникать в противоположный слой на большую глубину.

Теория самосогласованного поля [5–8] дает для силы взаимодействия (давления P на плоскость) между одинаковыми полимерными слоями находящимися на расстоянии D выражение

$$P/s^{4/3} = K(u^2 - 1/u)^2, \quad (5)$$

где K — константа, не зависящая от D и s , $u = D/2h^*$. Торал, Чакрабарти и Дикман получили зависимость давления от расстояния методом Монте-Карло и показали, что выражение (5) неплохо описывает данные численного моделирования, если использовать K в качестве подгоночного параметра. Полученные нами методом броуновской динамики величины давления P при разных расстояниях D между плоскостями приведены на рис. 7. Кривая, рассчитанная по уравнению (5), неплохо согласуется с данными нашего численного эксперимента. Таким образом, метод броуновской динамики дает разумные результаты и для сил взаимодействия между полимерными слоями.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЛЯ ОДНОГО И ДВУХ СЛОЕВ

Динамические характеристики полимерных слоев в отличие от статистических исследованы гораздо менее детально. В работах [11, 12] предложено скейлинговое описание крупномасштабных движений полимерной цепи в слое в направлении z , перпендикулярном плоскости пришивки, и было показано, что в хорошем растворителе

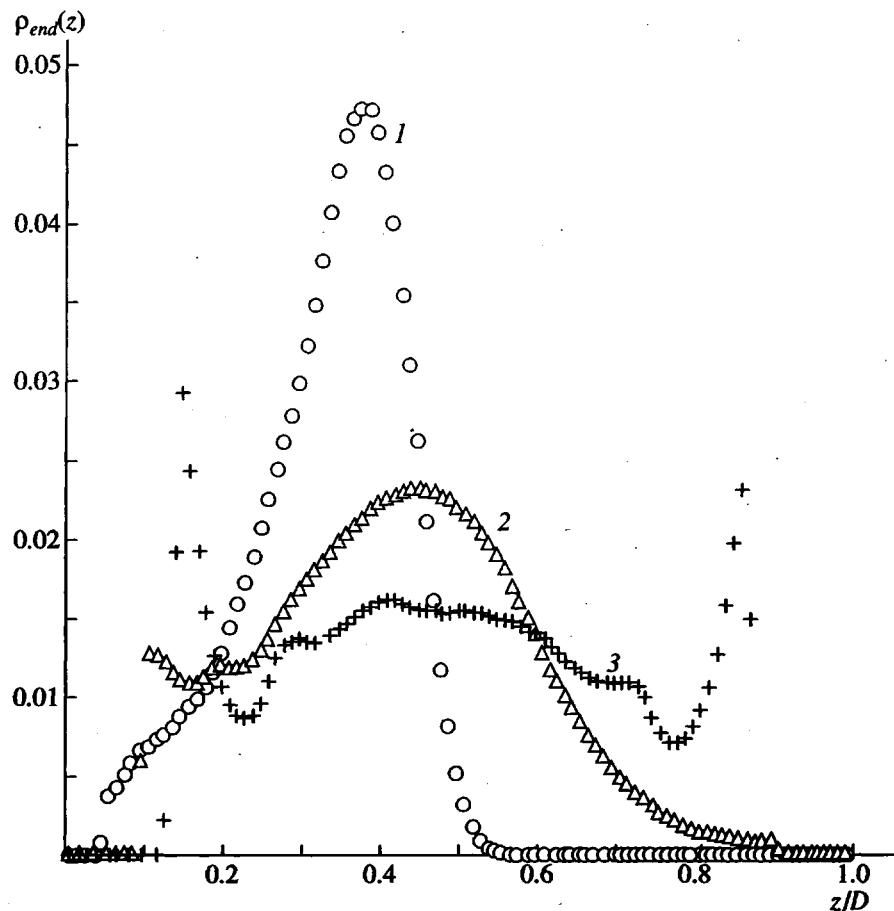


Рис. 6. Функция распределения плотности концевых мономеров $\rho_{end}(z)$ при $D = 21.35$ (1), 10.60 (2) и 7.50 (3). $s = 0.1$.

времена таких движений цепи $\sim N^3 s^{2/3}$. В работе [12] также показано, что данные численного моделирования методом молекулярной динамики [22] лучше описываются этой зависимостью, чем использованной в работе [22] зависимостью $N^2 s^{-1/6}$. В работе [17] методом Монте-Карло также были проведены расчеты характерных времен крупномасштабных флуктуаций в направлении z и показано, что они неплохо описываются зависимостью $N^3 s^{2/3}$.

В данной работе методом броуновской динамики исследованы как крупномасштабные, так и локальные движения. Рассчитаны корреляционные функции

$$C_f(t) = (f(t)f(0) - \langle f \rangle^2)/(\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2), \quad (6)$$

где f – символически обозначает различные функции, для которых определялись корреляторы (6). Для характеристики крупномасштабных флуктуаций рассчитывали корреляторы для радиуса инерции цепи R_g , расстояния между концами цепи R , для компонент R_{gz} и R_z этих функций в направлении z , перпендикулярном плоскости пришивки и для компонент R_{gx} и R_x , в направлениях, лежащих в этой плоскости. Локальную ориен-

тационную подвижность звеньев цепей в слое описывали с помощью корреляционных функций для первого и второго полиномов Лежандра от угла θ между направлением i -й связи и осью z

$$P_{1z} = \cos \theta_i \quad (7a)$$

$$P_{2z} = 3/2(\cos^2 \theta_i - 1/3) \quad (7b)$$

рассчитывали также корреляторы для аналогичных полиномов от угла β_i между i -й связью и одной из осей, лежащих в плоскости пришивки,

$$P_{1x} = \cos \beta_i \quad (8a)$$

$$P_{2x} = 3/2(\cos^2 \beta_i - 1/3) \quad (8b)$$

Для получения характерных времен релаксации t_f коррелятора (6) для некоторой функции f мы использовали два алгоритма: в первом – за t_f выбирали время спада величины $C_f(t)$ до $1/e$ от начального значения (т.е. время спада величины $\ln C_f(t)$ до -1), а во втором – спад корреляционной функции (6) описывался эмпирической функцией

$$C_f(t) = \exp(-t/t_0)^{\gamma} \quad (9)$$

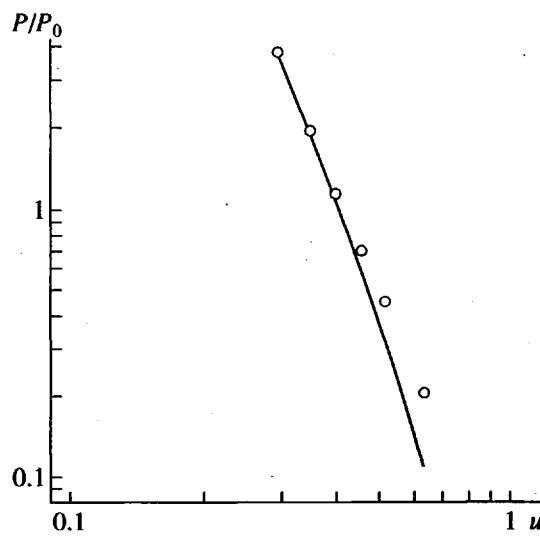


Рис. 7. Зависимость давления P между взаимодействующими плоскостями от приведенного расстояния $u = D/2h^*$. $s = 0.1$. Точки – результаты, полученные методом броуновской динамики. Сплошная линия – теоретическая зависимость (5).

Здесь t_0 – характерное время релаксации, а параметр γ характеризует кривизну зависимости $\ln C_f(t)$ и может принимать значения от 0 до 1 ($\gamma = 1$ соответствует линейной зависимости, уменьшение γ – увеличению кривизны). Для крупномасштабных движений характерные времена, полученные этими двумя способами, были близки между собой. Для локальных движений они различались несколько больше. В данной работе обычно использовали второй способ определения характерных времен.

На рис. 8 представлены примеры полученных корреляционных функций для глобальных и локальных (для звена в середине цепи) характеристик цепи. Хорошо видно, что зависимости для локальных характеристик (кривые 4, 5) являются существенно более криволинейными, чем для глобальных (кривые 1–3). Действительно, параметр γ близок к 0.3 для локальных характеристик средних звеньев цепи и к 0.6 для размеров цепи как целого.

Характерные времена релаксации крупномасштабных движений в направлении z , перпендикулярном плоскости, как показано на рис. 9, растут в соответствии с теоретическими предсказаниями [11, 12] при увеличении густоты пришивки s . На этом же графике приведена теоретическая зависимость (прямая с наклоном 2/3 в логарифмических координатах). Наклон зависимости, полученной в численном эксперименте, близок к наклону этой прямой, особенно при значениях $s > 0.1$. В то же время средний наклон во всем рассмотренном интервале изменения s (от 0.025 до 0.2) составляет

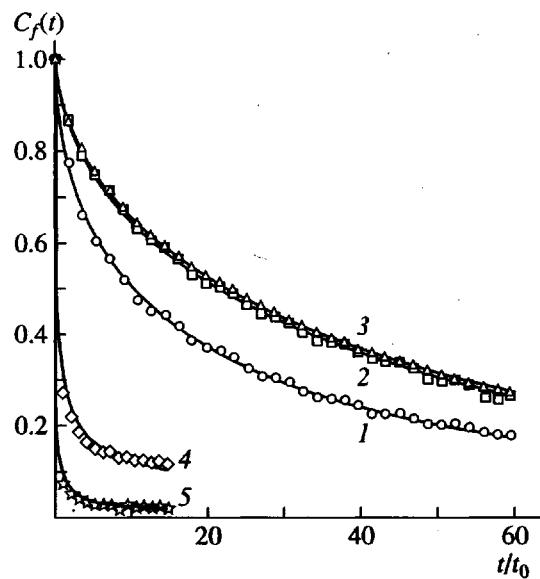


Рис. 8. Временные автокорреляционные функции $C_f(t)$ различных величин $f(t)$: R_{gx} (1), R_{gz} (2), R_z (3), $\cos\theta$ (4), $1.5\cos^2\theta - 0.5$ (5). $s = 0.1$. Точки – результаты, полученные методом броуновской динамики, сплошные кривые – их аппроксимация формулой (9).

0.5 ± 0.1 , что несколько меньше теоретического значения. По-видимому, это связано с недостаточно большой длиной цепи в наших расчетах. Например, в работе [17] на другой модели методом Монте-Карло наклон 0.6 был получен только для цепей с длиной $N > 40$, а для меньших значений N , для цепей от 10 до 30 звеньев, он составлял от 0.3 до 0.5. С учетом этого замечания можно

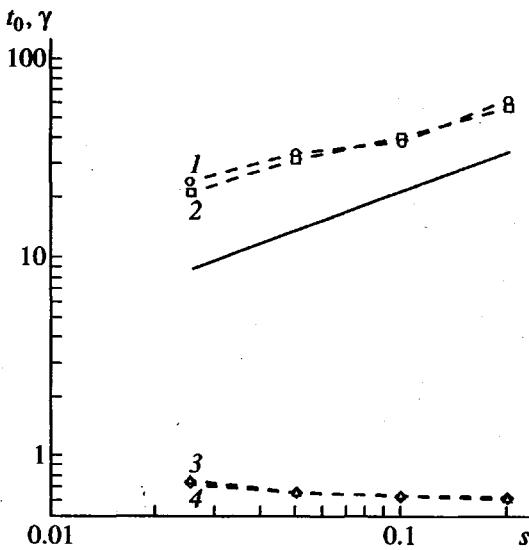


Рис. 9. Характерные времена релаксации t_0 (1, 2) и параметры γ (3, 4), полученные из аппроксимации данных методом броуновской динамики формулой (9) для R_{gz} (1, 3) и R_z (2, 4) в зависимости от s . Сплошная прямая иллюстрирует теоретический наклон 2/3 [11, 12] (в логарифмических координатах).

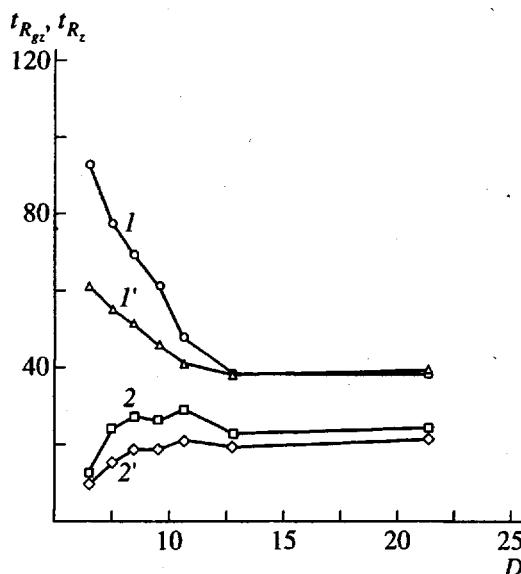


Рис. 10. Характерные времена релаксации $t_{R_{gz}}$ (1, 2) и t_{R_z} ($1', 2'$) автокорреляционных функций для z -компонент радиуса инерции R_{gz} и расстояния между концами цепи R_z в слое как функции расстояния D между плоскостями. Густота пришивки $s = 0.1$ (1, $1'$) и 0.025 (2, $2'$).

считать, что данные, полученные нами методом броуновской динамики, неплохо согласуются с известными теоретическими результатами и данными моделирования динамики крупномасштабных флюктуаций высоты цепи в слое.

На рис. 10 представлены зависимости характерных времен флюктуаций высоты цепей в слоях от расстояния между слоями D . Во всех случаях характерные времена практически не зависят от D при D , больших некоторого значения, равного для нашей системы 13. При таких расстояниях между слоями характерные времена примерно равны временам для отдельных невзаимодействующих слоев. Интересно отметить, что при этих значениях уже наблюдается некоторое перекрывание слоев, однако на временах крупномасштабной релаксации это еще не отражается. При уменьшении расстояния между слоями времена для различной густоты пришивки ведут себя по-разному: при больших s они заметно увеличиваются, а при малых – несколько уменьшаются. Вероятно, это связано с наличием двух противоположных факторов: с уменьшением амплитуды флюктуаций [26] (знаменателя в формуле (6)) при сжатии слоя, которое приводит к уменьшению характерного времени (при прочих равных условиях) и с увеличением объемной плотности. Последний фактор является более существенным для слоев с густой пришивкой ($s = 0.1$), что и приводит к увеличению характерных времен при ма-

лых D , в то время как для слоев с меньшей густотой пришивки более важен первый фактор.

Данные о локальной ориентационной и постепенной подвижности звеньев цепи в слое и в двух взаимодействующих слоях содержатся в работе [26]. Отметим только, что характерные времена различных функций, характеризующих локальные движения, например, полиномов Лежандра первого (формула (7)) и второго (формула (8)) порядков, по-разному зависят как от густоты пришивки s , так и от расстояния между плоскостями D .

Из приведенных выше данных и их сопоставления с существующими теоретическими представлениями и с данными других работ по математическому моделированию полимерных слоев в хорошем растворителе можно сделать вывод, что метод броуновской динамики неплохо воспроизводит основные статические и динамические характеристики цепей в слое. Это дает основание для применения его к более сложной системе, в которой два взаимодействующих полимерных слоя, пришитых к параллельным плоскостям, сдвигаются друг относительно друга с постоянной скоростью.

ДВА ВЗАЙМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ

В этой части изложены предварительные результаты моделирования методом броуновской динамики сдвига двух взаимодействующих слоев (или, более точно, плоскостей, к которым пришиты эти слои). Сдвиг производился по оси x , параллельной плоскостям пришивки, симметричным образом, так что полная скорость сдвига dx/dt складывалась из двух равных по величине, но противоположных по направлению скоростей сдвига первой и второй плоскостей пришивки. В процессе сдвига, как и в предыдущей части работы, расстояние D между плоскостями было фиксировано. Как и ранее, первая половина расчета (2×10^6 шагов) использовалась для установления равновесия, а усреднение производилось для установившегося режима в течение оставшихся 2×10^6 шагов. Скорость сдвига dx/dt в рамках каждого расчета была постоянна и варьировалась между расчетами от 0.04 до 2.5 (в приведенных единицах).

Теоретическое описание полимерного слоя под действием сдвиговой деформации предложено в работах Рабина и Александера [29] и Баррата [30]. Показано, что толщина полимерного слоя h , находящегося в сжатом (в направлении z , перпендикулярном плоскости пришивки) состоянии и одновременно подвергающегося деформации сдвига, увеличивается с повышением скорости

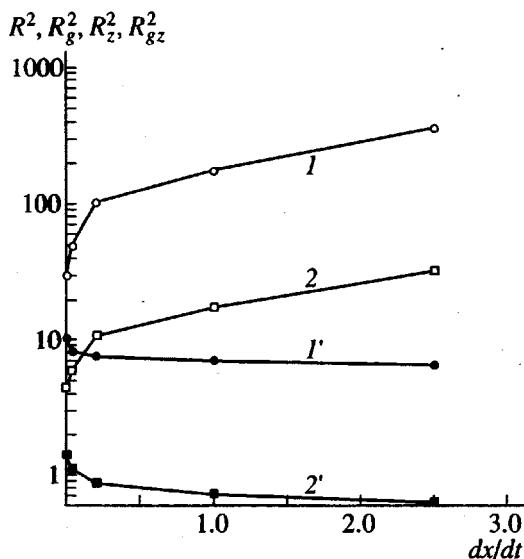


Рис. 11. Средний квадрат расстояния между концами цепи в слое и его z -компоненты ($1, 1'$), средний квадрат радиуса инерции цепи и его z -компоненты ($2, 2'$) как функции скорости сдвига dx/dt . $s = 0.1, D = 8.45$.

сдвига dx/dt , достигая при больших dx/dt своей невозмущенной величины h_0 .

Математическое моделирование отдельной пришитой к плоской поверхности цепи в сдвигово-

вом потоке проводилось в работах [17, 31, 32]. В работе [17] предложен неравновесный вариант метода Монте-Карло и проведены расчеты для одного полимерного слоя в сдвиговом потоке. Во всех этих работах увеличение скорости сдвига приводило к уменьшению толщины слоя.

Нами методом броуновской динамики было проведено моделирование сдвиговой деформации в системе двух взаимодействующих полимерных слоев при несколько отличных граничных условиях по сравнению с работой [29] (как и в предшествующей части данной работы расстояние между плоскостями пришивки D было фиксировано). Из данных численного эксперимента рассчитаны зависимости расстояния между концами цепи в слое и ее z -компоненты (толщины слоя), а также зависимости радиуса инерции цепи и его z -компоненты (пропорциональной толщине слоя) от величины скорости сдвига dx/dt (рис. 11). Полученные результаты свидетельствуют о том, что увеличение скорости сдвига приводит к уменьшению толщины слоя (зависимости $1'$ и $2'$) в соответствии с данными других работ по математическому моделированию [17, 31, 32]. При этом цепи разворачиваются в направлении сдвига, что приводит к увеличению общих размеров цепи (зависимости 1 и 2). Рост размеров цепей в направлении сдвига и некоторое уменьшение толщины слоя вызывают

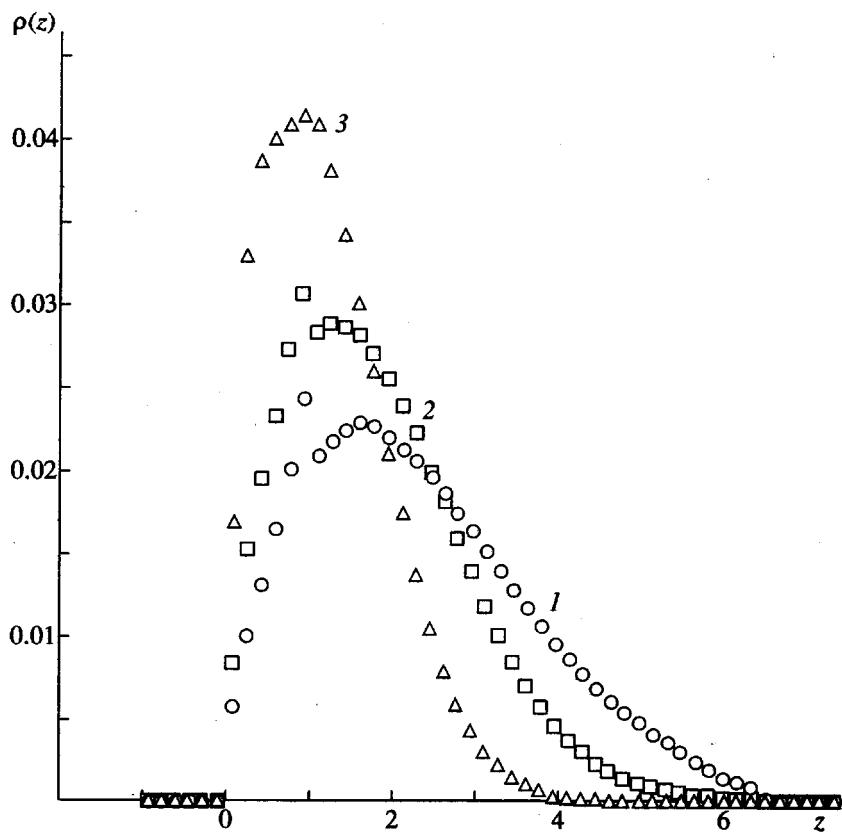


Рис. 12. Функция распределения плотности мономеров $\rho(z)$ при $dx/dt = 0$ (1), 0.10 (2) и 1.00 (3). $s = 0.025, D = 8.45$.

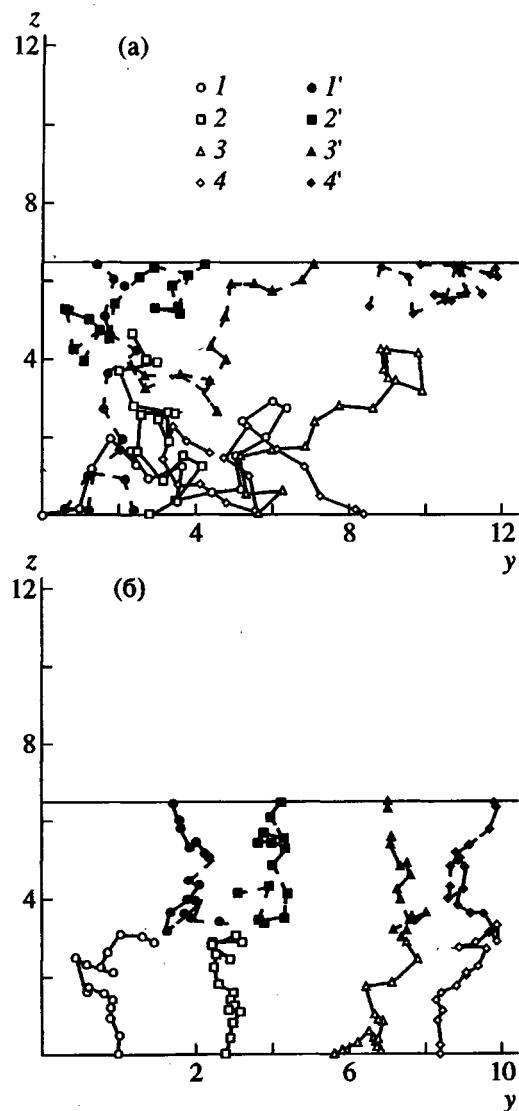


Рис. 13. Проекции мгновенных конформаций четырех цепей в первом (I – 4) и во втором (I' – $4'$) слоях при $dx/dt = 0$ (а) и 1.0 (б).

уменьшение угла наклона цепей по отношению к плоскости, а при больших градиентах к выкладыванию цепей на плоскость, как отмечалось ранее в работе [17].

На рис. 12 приведены нормированные профили плотности слоев в направлении z , перпендикулярном плоскости пришивки, при различных скоростях сдвига слоев dx/dt . Из этих данных также следует, что увеличение dx/dt приводит к поджатию слоев в перпендикулярном направлении, а при больших скоростях сдвига (кривая 3) и к выкладыванию цепей на поверхность. Аналогичную информацию можно получить и из сопоставления мгновенных конформаций цепей в отсутствие деформации сдвига ($dx/dt = 0$) и при ее наличии ($dx/dt = 1$). Видно, что в отсутствие сдвига цепи могут быть как сильно вытянутыми перпендику-

лярно плоскости пришивки, так и напротив сплющенными (рис. 13а, цепи I' и $4'$). В то же время уже при скоростях сдвига $dx/dt = 1$ концы всех цепей близки к плоскости, расположенной посередине между плоскостями пришивки (рис. 13б). Таким образом, сдвиг приводит к тому, что структура различных цепей в полимерном слое становится более однородной.

Проведенные расчеты показывают, что метод броуновской динамики позволяет описать основные статические и динамические закономерности для полимерных слоев. Несмотря на то, что в данной работе использованы довольно короткие цепи, полученные результаты для полимерных слоев в хорошем растворителе находятся в согласии с соответствующими результатами, полученными другими численными методами (Монте-Карло и молекулярной динамики). Средние толщины слоя, профиль плотности и времена крупномасштабных флюктуаций для высоты одного слоя, а также зависимость сил взаимодействия между двумя одинаковыми полимерными слоями от расстояния между ними оказываются близкими к соответствующим теоретическим зависимостям. В то же время показано, что ряд результатов (возможность значительного взаимопроникновения взаимодействующих полимерных слоев в отсутствие деформации сдвига и уменьшение высоты слоя при увеличении деформации сдвига) не вполне согласуются с некоторыми теоретическими результатами (но находятся в соответствии с результатами других работ по математическому моделированию).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alexander S. // J. Phys. 1977. V. 38. P. 983.
2. De Gennes P.G. // Macromolecules. 1980. V. 13. 1069; Adv. Colloid and Interface Sci. 1988. V. 27. P. 189.
3. Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1862.
4. Семенов А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. С. 1242.
5. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. // Europhys. Lett. 1988. V. 5. P. 413; Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2610.
6. Скворцов А.М., Павлушков И.В., Горбунов А.А., Жулина Е.Б., Борисов О.В., Прянишников В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1515.
7. Zhulina E.B., Borisov O.V., Priamitsyn V.A. // J. Colloid and Interface Sci. 1990. V. 137. № 2. P. 495.
8. Жулина Е.Б., Прянишников В.А., Борисов О.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 185.
9. Cosgrove T., Heath T., van Lent B., Leemakers F., Chevallier J. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 7. P. 1692.
10. Marques C., Joanny J., Leibler L. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 4. P. 1051.
11. Halperin A., Alexander S. // Europhys. Lett. 1988. V. 6. P. 329.

12. Скворцов А.М., Клушин Л.И., Гомлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1647.
13. Halperin A., Tirell M., Lodge T.P. // Adv. Polym. Sci. 1991. V. 100. P. 31.
14. Milner S.T. // Science. 1991. V. 251. P. 905.
15. Grest G.S., Murat M. // Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulation in Polymer Science / Ed. by K. Binder. Oxford: Univ. Press, 1994. CH. 9.
16. Бирштейн Т.М., Караваев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1882.
17. Lai P.Y., Binder K. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 9288; 1992. V. 97. P. 586; 1993. V. 98. P. 2366.
18. Haas F.M., Lai P.Y., Binder K. // Makromol. Chem., Theory Simul. 1993. V. 2. P. 889.
19. Chakrabarti A., Toral R. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 7. P. 2016.
20. Dickman R., Hong D.C. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 4650.
21. Marko J.F., Chakrabarti A. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 48. P. 2739.
22. Murat M., Grest G.S. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 10. P. 4054; Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. P. 1074; Macromolecules. 1993. V. 28. № 6. P. 3108.
23. Khalatur P.G., Balabaev N.K., Pavlov S.A. // Mol. Phys. 1986. V. 59. P. 753.
24. Khalatur P.G. // Macromol. Symp. 1991. V. 44. P. 23.
25. Neelov I.M., Binder K. // Makromol. Chem., Theory Simul. 1995. V. 4. P. 119.
26. Neelov I.M., Binder K. // Makromol. Chem., Theory Simul. (in press).
27. Даринский А.А., Неелов И.М. // Исследование молекулярного движения в полимерах методом броуновской динамики. Препринт НЦБИ АН ССР. Пущино, 1981.
28. Auroy P., Auray L., Leger L. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 6. P. 719.
29. Rabin Y., Alexander S. // Europhys. Lett. 1990. V. 13. P. 49.
30. Barat J.-L. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 12. P. 3704.
31. Di Marzio E.A., Rubin R.J. // J. Polym. Sci. 1978. V. 16. P. 457.
32. Parnas R.S., Cohen Y. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 12. P. 4646.

Mathematical Modeling of Polymer Layers by Methods of Brownian Dynamics

I. M. Neelov and K. Binder

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

*Institute of Physics, Gutenberg University
Staudingerweg 7, D-55099 Mainz, Germany*

Abstract—The structure and dynamics of (i) a polymer layer grafted to a plane and (ii) a pair of like layers grafted to two parallel planes was studied by methods of Brownian dynamics. The average layer height and the root-mean-square radius of gyration of polymer chains in the layer are studied as functions of the grafting density s and the distance between the planes D . Profiles of the chain density and the distribution functions for distances to the graft planes along the chain are calculated for various monomers and variable s and D values. The mutual pressure of the layers P is determined for various layer spacings D . All these functions are well described within the framework of the self-consistent field theory. The dependences of relaxation times of the correlation functions for the mean-square radius of gyration and the distance between chain ends on the D value are close to those predicted by the scaling theory. The behavior of two interacting layers under the conditions of shear strain was modeled and the preliminary results are presented. An increase in the shear velocity decreases the height of the grafted polymer layer.