

УДК 541.64:539.199

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ДВУМЕРНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СЕТКИ. СТРУКТУРА И РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА<sup>1</sup>

© 1998 г. И. М. Неелов\*, А. А. Даринский\*, Н. К. Балабаев\*\*, F. Sundholm\*\*\*

\*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\*Институт математических проблем биологии Российской академии наук  
142292 Пущино, пр. Науки, 4

\*\*\*Laboratory of Polymer Chemistry, University of Helsinki PB55,  
A.I. Virtasen Aukio 1, FIN-00014, Helsinki, Finland

Поступила в редакцию 29.10.97 г.  
Принята в печать 05.03.98 г.

Методом молекулярной динамики исследована структура и равновесные свойства двумерной регулярной полимерной сетки. Разработан алгоритм для моделирования полимерной сетки как в *NVT*, так и *NPT*-ансамблях. Описана процедура построения начальной конфигурации сетки. Рассчитаны среднеквадратичные размеры цепей в сетке и их флуктуации, функции распределения цепей по расстояниям между концами, а также бинарные функции распределения узлов и центральных звеньев цепей в сетке. С целью выделения эффекта сетки проведены расчеты для системы, состоящей из таких же, но не связанных в сетку цепей, при тех же условиях. При достаточно высокой плотности дальний порядок в сетке сохраняется только для узлов, а для центральных звеньев исчезает после релаксации начальной ориентации.

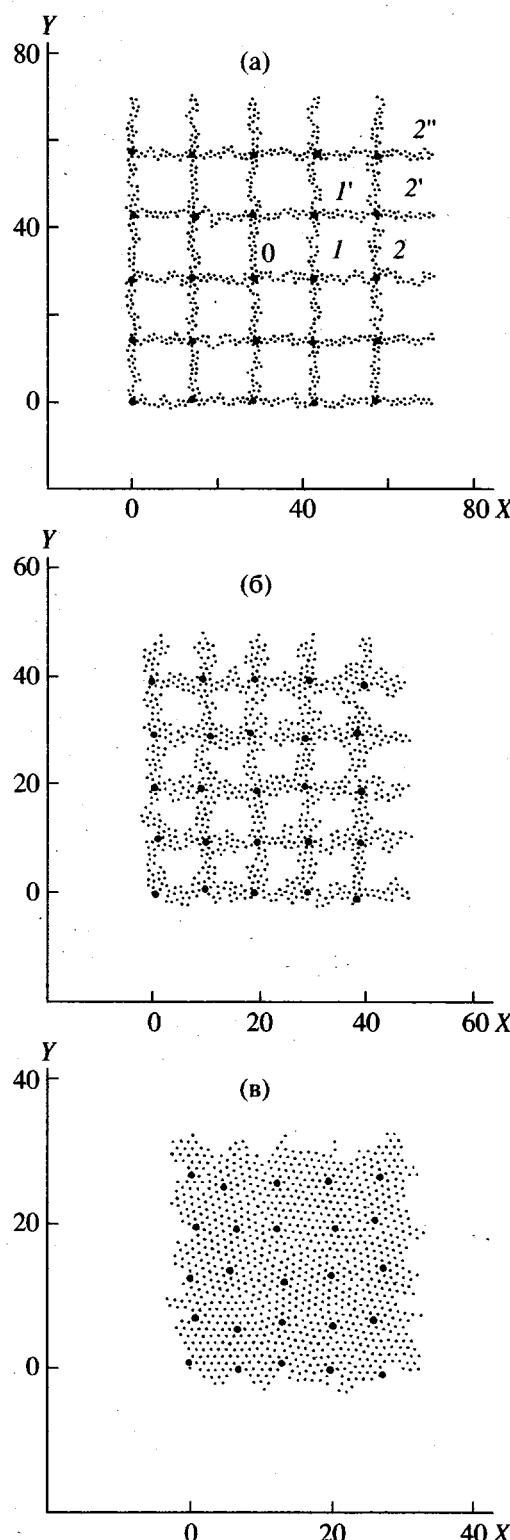
### ВВЕДЕНИЕ

Проблема микроскопического описания равновесных и динамических свойств полимерных сеток возникла уже довольно давно [1–4]. Существует целый ряд моделей, связывающих структуру и топологию сетки с ее механическими, диэлектрическими, оптическими свойствами. Однако эти модели построены как правило для идеальных регулярных сеток. Синтез таких сеток представляет собой довольно сложную задачу, что затрудняет экспериментальную проверку предсказаний теории. В последнее время в связи с развитием методов компьютерного моделирования для проверки теоретических предсказаний все чаще используют численный эксперимент [5–14]. Для этой цели применяются как метод Монте-

Карло [5], так и метод молекулярной динамики [6–14].

В настоящей работе метод молекулярной динамики впервые применен для моделирования поведения двумерной регулярной полимерной сетки, состоящей из сшитых за концы линейных полимерных цепей одинаковой длины. Методы синтеза двумерных полимерных систем описаны, например, в работах [15, 16]. Двумерные полимерные сетки могут быть получены на поверхности жидкостей, в узких щелевидных порах [17]. Существует ряд теоретических работ и работ по компьютерному моделированию, предсказывающих особенности структуры и динамики несшитых линейных полимерных цепей на плоскости по сравнению с их поведением в пространстве (см., например, работы [17, 18] и ссылки в них). В настоящей работе нас главным образом интересовали отличия в структуре и равновесных свойствах двумерной полимерной сетки и системы,

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-33833) и фонда INTAS (грант 93-2503ext).



**Рис. 1.** Конфигурации сетки на различных этапах установления равновесной структуры ( $\rho = 0.78$ ): а – близкая к начальной конфигурация ( $t = 2$ ); б – промежуточная конфигурация при  $t = 4$ ; в – конфигурация, близкая к равновесной ( $t = 16$ ); 0 – “центральный” узел;  $1, 1'$  – первые соседние узлы;  $2, 2'$  и  $2''$  – вторые соседние узлы на квадратной решетке.

состоящей из таких же, но не сшитых в сетку, линейных полимерных цепей на плоскости.

## МОДЕЛЬ

Изучали двумерную полимерную сетку на плоскости, в исходном состоянии образующую простую квадратную решетку (рис. 1), в которой имеется  $N_1 = n \times n$  узлов и  $2N_1 = 2n \times n$  полностью вытянутых цепей между ними. Межузловые цепи состояли из одинакового числа частиц  $N_c$ . Частицы узлов не отличались от частиц цепей. Все частицы, независимо от того, являются ли они соседями или нет, взаимодействовали друг с другом по закону

$$U_{nb}(r) = U_{LJ}(r) - U_{LJ}(R), \quad r \leq R \\ 0, \quad r > R, \quad (1)$$

где  $r$  – расстояние между частицами, а  $U_{LJ}(r)$  – потенциал Леннарда–Джонса

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (2)$$

В настоящей работе мы выбрали  $R = 2^{1/6}\sigma$ , что отвечало отсутствию притяжения между несоседними частицами и физически соответствовало помещению полимерной сетки в хороший растворитель. Для задания связей между соседними частицами внутри цепей и между узлами и частицами цепей дополнительно вводили потенциал, отвечающий френкелевской пружине

$$U_b = 0.5K_b(r - \sigma)^2 \quad (3)$$

В расчетах было использовано значение  $K_b = 20\epsilon/\sigma^2$ . Частицы цепей имели двух соседей, а узловые частицы – четырех. Для сравнения проводили также моделирование двумерной полимерной системы, состоящей из таких же полимерных цепей, но не связанных в сетку, и отдельных частиц, эквивалентных узлам сетки. Эту систему получали из сетки путем “разрезания” связей, соединяющих узловые частицы с частицами цепей.

На системы были наложены периодические граничные условия (длина стороны периодической ячейки  $H$ ) и, кроме этого, сама сеточная система была периодической, т.е. для каждого направления на квадратной решетке конец последней  $n$ -й цепи сетки связан с первым узлом первой цепи такой же связью, как и все остальные. Поэтому в сетке при уменьшении плотности (увеличении  $H$ ) увеличивается среднее расстояние между узлами  $H/n$ , а следовательно, и степень деформации цепей между узлами. Таким образом, в

расчетной ячейке находился либо фрагмент бесконечной полимерной сетки, имеющий  $N_1 = n \times n$  узлов и  $N_2 = 2 \times N_1 \times N_c$  атомов межузловых цепей, всего  $N = N_1 + N_2$  различных атомов, либо линейный полимер, состоящий из  $2 \times N_1$  цепей длиной  $N_c$  каждая и  $N_1$  отдельных частиц.

Динамическое поведение полимерной цепи описывается с помощью классических уравнений Ньютона

$$\frac{dr_i}{dt} = v_i \quad (4)$$

$$\frac{m_i dv_i}{dt} = F_i, \quad i = 1, \dots, N, \quad (5)$$

где  $m_i$  – масса,  $r_i = (X_i, Y_i)$  – радиус-вектор  $i$ -й частицы,  $v_i = (v_{X_i}, v_{Y_i})$  – ее скорость,  $F_i = (F_{X_i}, F_{Y_i})$  и  $F_i = -dU/dr_i$  – соответствующая компонента силы,  $U = U_b + U_{nb}$ .

Температуру  $T$  определяли через кинетическую энергию всей системы  $E_{kin}$ , приходящуюся в среднем на одну степень свободы

$$1/2k_B T = E_{kin}/(2N - 2) \quad (6)$$

Здесь  $k_B$  – постоянная Больцмана. Температуру системы находили путем усреднения мгновенной температуры по расчетному участку траектории.

Для описания молекулярной системы при заданном внешнем давлении  $P_{xx}^{ref} = P_{yy}^{ref} = P_{ref}$  (переменном объеме) и температуре термостата  $T_{ref}$  мы использовали модифицированную форму уравнений движения (4), предложенную Вегенденсен и др. [19] для  $NPT$ -ансамбля

$$\frac{dr_{i,a}}{dt} = v_{i,a} + \beta_{P_{aa}}(P_{aa} - P_{ref})r_{i,a} \quad (7)$$

$$\frac{m_i dv_i}{dt} = F_{i,a} + m_i \beta_T (T_{ref}/T - 1) v_{i,a}, \quad (8)$$

где  $i = 1, \dots, N$ ;  $a = X$  или  $Y$ ,  $T$  – мгновенная температура, вычисляемая по формуле (6),  $P_{aa}$  – компонента тензора мгновенного давления в системе, вычисляемая по вириалу сил с учетом периодических граничных условий

$$P_{aa} = (2E_{kin,a} + \sum (r_{ij,a}F_{ij,a})) / S \quad (9)$$

Здесь  $S$  – площадь расчетной ячейки; суммирование в уравнении (9) ведется по всем парам частиц, причем для каждой частицы берется ближайший из образов другой частицы. При моделировании систем при постоянном объеме и температуре ( $NVT$ -ансамбль) в уравнениях движения (7), (8)  $\beta_{P_{xx}}$  и  $\beta_{P_{yy}}$  равны нулю.

Численное интегрирование уравнений движения (7), (8) осуществляли по разностной схеме, близкой к скоростному алгоритму Верле [20], обеспечивающей аппроксимацию на шаге  $O(h^4)$  для координат и  $O(h^3)$  для скоростей частиц. При выводе расчетных формул предполагали, что “мгновенные” температура и давление в системе изменяются более медленно, чем динамические переменные (координаты и скорости частиц). В расчетных формулах также вместо “мгновенных” значений температуры и давления, вычисленных по формулам (6) и (9), брали их значения, усредненные по последним 20 шагам. Такая процедура улучшала аппроксимацию уравнений движения полимерной системы при постоянном давлении и температуре.

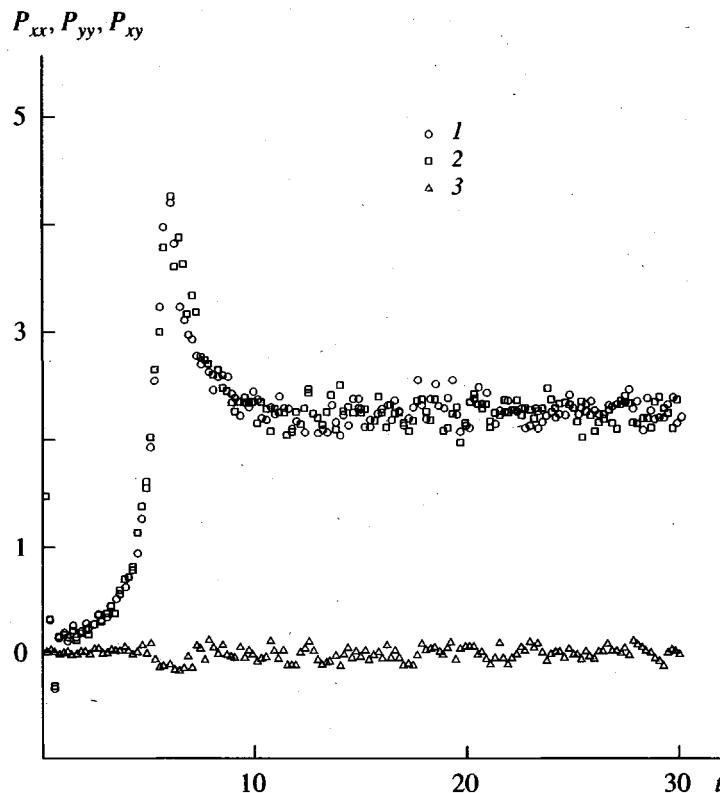
Для вычисления сил парных взаимодействий нами реализован алгоритм сканирования пространства, использующий метод присоединенных списков ([20], с. 149). Этот алгоритм дает близкую к линейной зависимость трудоемкости нахождения сил от числа частиц в системе. Линейно от числа частиц растет также требуемая для расчетов память. Данный алгоритм оказывается очень эффективным для периодической сеточной системы.

В качестве единиц длины и энергии использовали параметры потенциала Леннарда–Джонса  $\sigma$  и  $\epsilon$ . Единицей времени, как обычно, служило характерное для этого потенциала время  $\tau_0 = \sigma \sqrt{\frac{m}{\epsilon}}$ .

Основные расчеты проводили для  $N_1 = 5 \times 5$  и  $N_2 = 1000$  (что соответствует длине цепи между узлами  $N_c = 20$ ) при плотностях  $\rho = 0.26, 0.39, 0.52, 0.65$  и  $0.78$  ( $\rho$  – число частиц в единице объема). Для контроля влияния размеров периодической системы на результаты некоторые расчеты проводили также для системы, содержащей  $N_1 = 10 \times 10$  узлов. Все расчеты выполнены при одной и той же температуре  $T_{ref} = 0.5/k_B$ .

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ СИСТЕМЫ

Мы использовали следующую стратегию расчетов. Первоначально задавали регулярную структуру: все узлы сети занимали положения вершин квадратной решетки, а межузловые цепи



**Рис. 2.** Изменения компонент тензора давления  $P_{xx}$  (1),  $P_{yy}$  (2) и  $P_{xy}$  (3) в полимерной сетке в процессе приготовления равновесной конфигурации ( $\rho = 0.78$ ).

были вытянуты вдоль ее ребер. Размеры решетки выбирали таким образом, чтобы расстояния между соседними частицами соответствовали равновесным значениям длины связей в цепях полимерной сетки. Такая структура отвечала полностью растянутой сетке. Начальную скорость всех частиц задавали случайным образом с максвелловским распределением, отвечающим заданной температуре  $T_{ref}$ . Для получения более компактной системы с заданной плотностью  $\rho$  к ней прикладывали внешнее давление  $P_{ref}$  и на основе уравнений движения (7), (8) с  $\beta_{P_{xx}} = \beta_{P_{yy}} = 0.1$  и  $\beta_T = 1.0$  проводили расчет ее эволюции до тех пор, пока плотность системы  $\rho$  не достигала предписанного значения, после чего линейный размер расчетной ячейки  $H(\rho)$  фиксировали. Аналогичную процедуру применяли для получения несшитой полимерной системы с заданной плотностью и температурой.

Характеристики полученных полимерных систем рассчитывали при постоянной температуре и объеме (*NVT*-ансамбль). Каждый расчет включал в себя две стадии: предварительную дополнительную релаксацию структуры и расчетный участок траектории. Релаксация первоначальной струк-

туры была необходима для приведения полимерной системы к равновесному состоянию и обычно занимала несколько тысяч  $\tau_0$ . Следует заметить, что не существует однозначного критерия того, что система достигла равновесного состояния. Косвенным указанием об этом для нас являлась неизменность характеристик полимерной сети при увеличении интервала интегрирования уравнений движения. Расчетный участок траектории, по которому проводили усреднение характеристик системы, обычно включал в себя несколько десятков тысяч  $\tau_0$ .

Рисунки 1 и 2 демонстрируют изменения структуры и давления полимерной системы в процессе ее приготовления на примере сетки с заданной конечной плотностью  $\rho = 0.78$ . На рис. 1 показано, как происходит изменение начальной структуры двумерной сетки, заданной на регулярной квадратной решетке, при переходе к равновесному состоянию. Видно, что порядок в расположении узлов несколько уменьшается, а распределение положений частиц цепей на плоскости становится существенно более гомогенным. Изменение давления в процессе приготовления той же сетчатой системы показано на рис. 2. Для получения более компактных систем на первом этапе всегда

прикладывали постоянное сжимающее внешнее давление  $P_{ref} = 10$ , что приводило к монотонному росту плотности от начального значения, близкого к 0.1, до заданного значения. Заданная плотность достигалась при  $t_1^{eq}$  (для системы с плотностью 0.78 значение  $t_1^{eq} = 6$ ). Внутреннее давление за это время также возрастило, но не успевало достичнуть заданного значения внешнего давления  $P_{ref}$ . Диагональные компоненты тензора внутреннего давления оставались равными друг другу, а недиагональная компонента  $P_{xy}$  была близка к нулю. Температура вначале возрастила, поскольку внешнее давление совершило работу над системой (начальное увеличение было очень резким из-за специфической линейной конформации цепей на решетке, которое приводит к сильному перекрыванию соседних частиц цепей в начале сжатия), затем падала за счет взаимодействия с термостатом, однако также не успевала достичнуть заданного значения  $T_{ref}$ . Рисунок 2 при  $t < t_1^{eq}$  описывает поведение системы при постоянном внешнем давлении, а при  $t > t_1^{eq}$  – при постоянном объеме (*NVT*-ансамбль). Равновесные значения температуры и давления устанавливались за интервал времени порядка 5–10 $\tau_0$ . Это время намного меньше, чем время 2000–4000 $\tau_0$ , выделенное на дополнительную эквилибрацию структуры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Зависимость давления от плотности

На рис. 3 показано, как меняется равновесное давление при изменении плотности для сетки и линейного полимера. В обоих случаях давление растет с увеличением плотности, причем этот рост невелик вначале, а затем резко ускоряется с повышением плотности при плотностях, больших 0.4. “Сеточный эффект”, т.е. разность между давлениями в сетке и в линейном полимере, растет с увеличением плотности. На первый взгляд, этот результат может показаться неожиданным, поскольку при уменьшении плотности деформация цепей в сетке возрастает. Следует, однако, учесть, что при уменьшении плотности в рассмотренных системах уменьшается вклад в давление взаимодействий частиц, не являющихся соседями по цепи. Поэтому при малых плотностях как в сетке, так и в линейном полимере основной вклад в давление вносят взаимодействия соседних по цепям частиц, соединенных упругими связями. Как было показано, степень деформации этих связей примерно одинакова в сетке и в линейном полимере той же плотности.

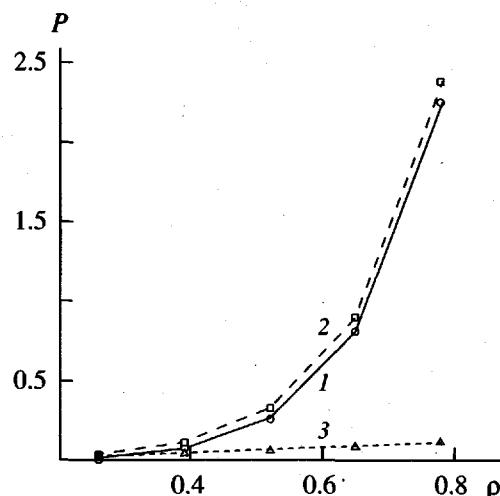


Рис. 3. Зависимость давления от плотности системы: 1 – линейный полимер, 2 – сетка, 3 – разность между ними.

### Равновесные характеристики сетки

Начальная конфигурация сетки задана на квадратной решетке, где половина цепей (цепи A) полностью вытянута вдоль оси  $x$ , а другая половина (цепи B) – вдоль оси  $y$  (осей периодической ячейки). Хотя цепи сокращаются в процессе установления равновесия (при переходе к заданной плотности  $\rho$ ), даже в самой плотной сетке сохраняется их ориентация по отношению к направлению первоначальной вытяжки. Таким образом, во всех рассмотренных сеточных системах цепи A сохраняют среднюю ориентацию вдоль оси  $x$ , а цепи B – вдоль оси  $y$ .

Это связано с топологией системы и способом задания периодических граничных условий. Для характеристики ориентации цепей сетки были рассчитаны отношения:  $\langle h_{par} \rangle / \sqrt{\langle h^2 \rangle}$ ,  $\sqrt{\langle h_{par}^2 \rangle} / \sqrt{\langle h^2 \rangle}$  и  $\langle h_{per} \rangle / \sqrt{\langle h^2 \rangle}$ ,  $\sqrt{\langle h_{per}^2 \rangle} / \sqrt{\langle h^2 \rangle}$ , где средние проекции векторов расстояний между концами цепей на направление ориентации (ось  $x$  для цепей A и ось  $y$  для цепей B) и на перпендикулярное направление соответственно.

$$\langle h_{par} \rangle = \left( \sum_A \langle h_x \rangle + \sum_B \langle h_y \rangle \right) / 2N_1 \quad (10)$$

$$\langle h_{per} \rangle = \left( \sum_A \langle h_y \rangle + \sum_B \langle h_x \rangle \right) / 2N_1 \quad (11)$$

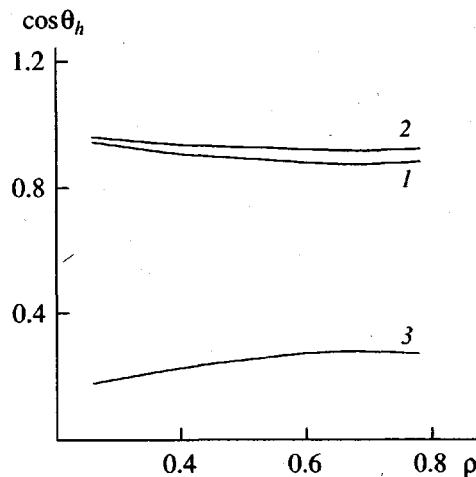


Рис. 4. Зависимость ориентации  $\cos \theta_h$  цепей между узлами от плотности сетки. 1 –  $\langle h_{par} \rangle / \sqrt{\langle h^2 \rangle}$ , 2 –  $\sqrt{\langle h^2 \rangle} / \sqrt{\langle h^2 \rangle}$  и 3 – относительная флюктуация  $\sqrt{(\langle \delta^2 \rangle)}$ .

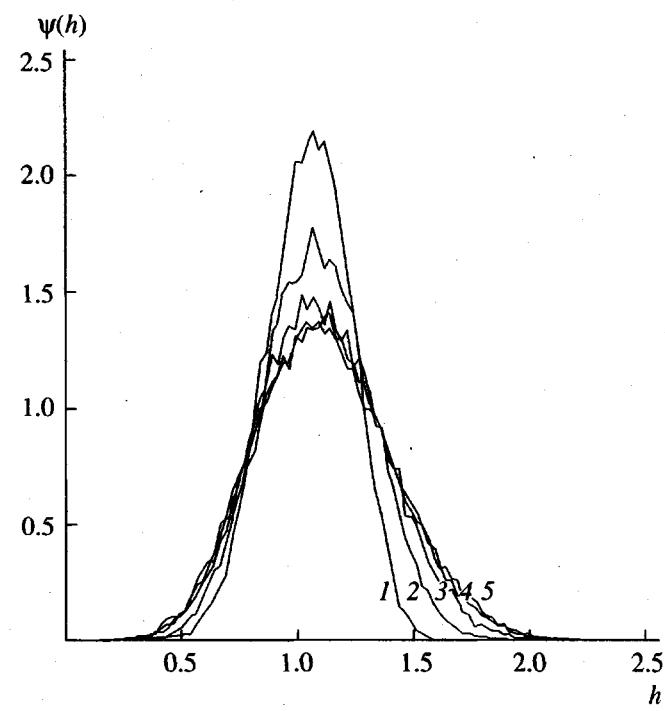


Рис. 5. Функция распределения расстояний между концами цепей в сетке при  $\rho = 0.26$  (1),  $0.39$  (2),  $0.52$  (3),  $0.65$  (4) и  $0.78$  (5).

а среднеквадратичные проекции этих векторов и  $\sqrt{\langle h^2 \rangle}$  – полная среднеквадратичная длина цепи

$$\sqrt{\langle h_{par}^2 \rangle} = \sqrt{\left( \sum_A \langle h_x^2 \rangle + \sum_B \langle h_y^2 \rangle \right) / 2N_1} \quad (12)$$

$$\sqrt{\langle h_{per}^2 \rangle} = \sqrt{\left( \sum_A \langle h_y^2 \rangle + \sum_B \langle h_x^2 \rangle \right) / 2N_1} \quad (13)$$

Здесь и в дальнейшем угловые скобки обозначают усреднение по траектории системы.

Для оценки относительных флюктуаций были рассчитаны также

$$\sqrt{(\langle \delta_{par}^2 \rangle)} = \frac{\sqrt{(\langle h_{par}^2 \rangle) - \langle h_{par} \rangle^2}}{\sqrt{\langle h^2 \rangle}} \quad (14)$$

$$\sqrt{(\langle \delta_{per}^2 \rangle)} = \frac{\sqrt{(\langle h_{per}^2 \rangle) - \langle h_{per} \rangle^2}}{\sqrt{\langle h^2 \rangle}} \quad (15)$$

Величины  $\langle h_{par} \rangle / \sqrt{\langle h^2 \rangle}$ ,  $\sqrt{\langle h_{par}^2 \rangle} / \sqrt{\langle h^2 \rangle}$  несколько уменьшаются с ростом плотности системы (рис. 4). Заметим, что значения  $\langle h_{par} \rangle$  равны периоду квазирешетки  $d = H(\rho)/n$ , соответствующей данной плотности. Значения  $\langle h_{per} \rangle$  равны нулю.

Относительные флюктуации  $\sqrt{(\langle \delta_{par}^2 \rangle)}$  и  $\sqrt{(\langle \delta_{per}^2 \rangle)}$  с повышением плотности несколько возрастают, что отражает ослабление ограничений, накладываемых соседними узлами на смещения данного узла при компактизации системы. Дополнительную информацию можно получить из вида функции распределения  $\psi(h)$  (рис. 5). Удобно сопоставлять эти функции для сеток с разной плотностью в приведенных переменных  $h' = h/d$ . Для всех исследованных плотностей функция  $\psi(h')$  имеет максимум при  $h' = 1$ . С ростом плотности величина максимума убывает, а ширина распределения увеличивается, что также указывает на рост относительных флюктуаций расстояний между концами цепей в сетке.

## ЛОКАЛЬНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ ЗВЕНЬЕВ

Кроме полученных выше характеристик глобальной ориентации цепей в сетке представляют интерес и характеристики локальной ориентации их звеньев. Для вычисления локальных ориентационных характеристик необходимо предварительно определить среднеквадратичные значения длин связей  $\sqrt{\langle b^2 \rangle}$ . Потенциал взаимодействия, определяющий расстояние между соседними по цепи частицами, равен сумме потенциалов (2) и (3). Минимуму потенциала соответствует расстояние  $r_{min} = 1.10$ . Он несимметричен: его

крутизна при  $r > r_{\min}$  меньше, чем при  $r < r_{\min}$ . Поэтому среднеквадратичное расстояние  $\langle r_b^2 \rangle^{1/2}$ , отвечающее расчетной температуре  $T = 0.5$ , оказывается несколько большим, чем  $r_{\min}$  и равно 1.15.

Среднеквадратичные значения длины связей  $\langle b^2 \rangle^{1/2}$ , полученные в результате моделирования, убывают с повышением плотности. Эта убыль связана с увеличением роли объемных взаимодействий для более плотных систем. Значения  $\langle b^2 \rangle^{1/2}$  оказываются близкими в обеих системах при одинаковых плотностях. Таким образом, включение цепей в сетку не приводит к заметному дополнительному растяжению связей.

Мы рассчитали следующие характеристики локальной ориентации: отношения  $\langle b_{par} \rangle / \sqrt{\langle b^2 \rangle}$ ,  $\sqrt{\langle b_{par}^2 \rangle} / \sqrt{\langle b^2 \rangle}$  и  $\langle b_{per} \rangle / \sqrt{\langle b^2 \rangle}$ ,  $\sqrt{\langle b_{per}^2 \rangle} / \sqrt{\langle b^2 \rangle}$ , где средние проекции векторов звеньев полимерной цепи на направление ее ориентации (ось  $x$  для цепей  $A$  и ось  $y$  для цепей  $B$ ) и на перпендикулярное направление соответственно

$$\langle b_{par} \rangle = \left( \sum_A \langle b_x \rangle + \sum_B \langle b_y \rangle \right) / 2N_1 \quad (16)$$

$$\langle b_{per} \rangle = \left( \sum_A \langle b_y \rangle + \sum_B \langle b_x \rangle \right) / 2N_1 \quad (17)$$

среднеквадратичные проекции этих векторов

$$\sqrt{\langle b_{par}^2 \rangle} = \sqrt{\left( \sum_A \langle b_x^2 \rangle + \sum_B \langle b_y^2 \rangle \right)} / 2N_1 \quad (18)$$

$$\sqrt{\langle b_{per}^2 \rangle} = \sqrt{\left( \sum_A \langle b_y^2 \rangle + \sum_B \langle b_x^2 \rangle \right)} / 2N_1 \quad (19)$$

и  $\sqrt{\langle b^2 \rangle}$  – полная среднеквадратичная длина звена. Для оценки относительных флуктуаций были рассчитаны также

$$\sqrt{(\langle \delta_{par}^2 \rangle)} = \frac{\sqrt{(\langle b_{par}^2 \rangle - \langle b_{par} \rangle^2)}}{\sqrt{\langle b^2 \rangle}} \quad (20)$$

$$\sqrt{(\langle \delta_{per}^2 \rangle)} = \frac{\sqrt{(\langle b_{per}^2 \rangle - \langle b_{per} \rangle^2)}}{\sqrt{\langle b^2 \rangle}} \quad (21)$$

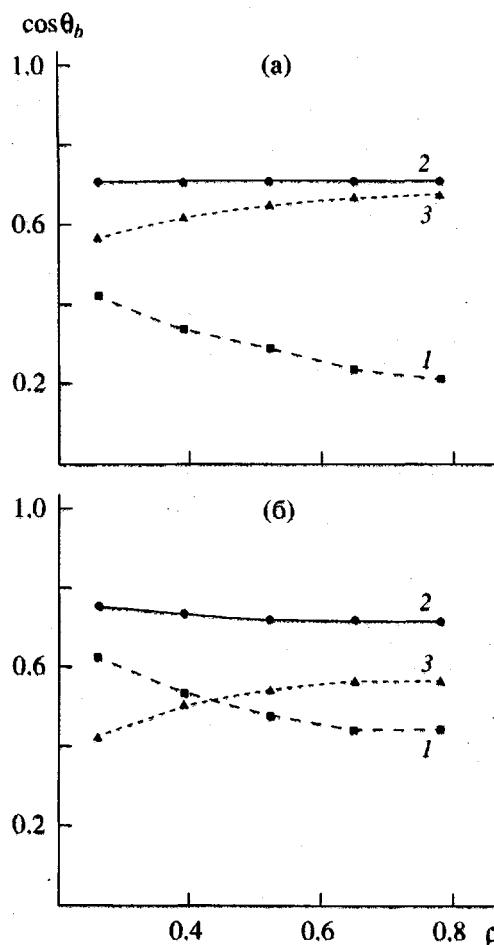


Рис. 6. Зависимости ориентационных характеристик звеньев цепей  $\cos \theta_b$  от плотности сетки:  
1 –  $\langle b_{par} \rangle / \sqrt{\langle b^2 \rangle}$ , 2 –  $\sqrt{\langle b_{par}^2 \rangle} / \sqrt{\langle b^2 \rangle}$ , 3 – относительная флуктуация  $\sqrt{(\langle \delta_{par}^2 \rangle)}$ ; а – центральное звено цепи между узлами, б – звено, соседнее с узлом.

Эти величины вычисляли отдельно для звеньев, соединяющих первую и вторую частицы каждой цепи, считая от узла (узел считается нулевой частицей) и для центральных звеньев цепей. Расчет характеристик ориентаций звеньев цепей обнаруживает некоторые различия между сеткой и линейным полимером. Зависимости этих характеристик от плотности изображены на рис. 6. В линейном полимере, как и следовало ожидать, при всех плотностях звенья оказываются неориентированными:  $\langle \cos \theta \rangle = 0$ , а  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.5$  (квадратичный параметр порядка для двумерного случая  $S = 0.5 (2\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) = 0$ ). В то же время в сетке как для примыкающих к узлу, так и для центральных звеньев значения  $\langle \cos \theta \rangle$  отличны от нуля

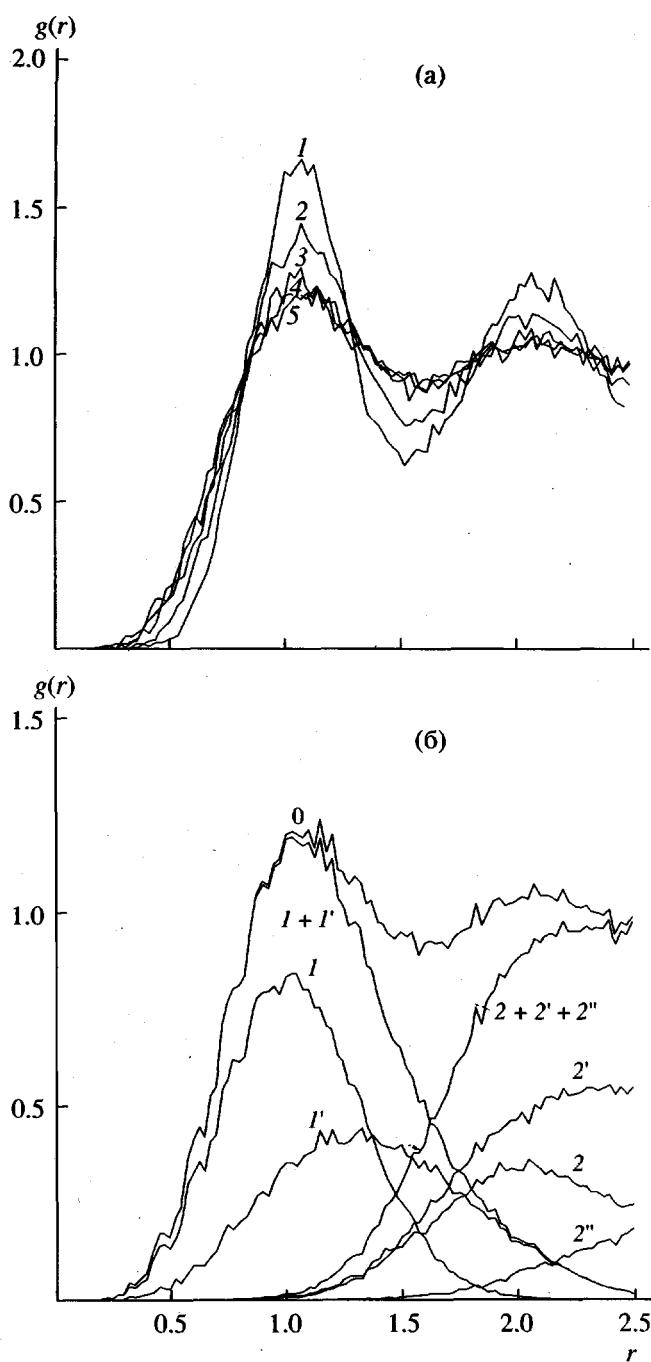


Рис. 7. Бинарная функция распределения для узлов сетки (а) при  $\rho = 0.26$  (1), 0.39 (2), 0.52 (3), 0.65 (4) и 0.78 (5) и вклады в нее от различных соседних узлов (б): 1, 1' – вклады первых соседей; 2, 2' и 2'' – вклады вторых соседей на квадратной решетке (см. рис. 1) при  $\rho = 0.78$ .

(относительно собственных осей цепей A и B). При этом звенья, примыкающие к узлу, ориентированы сильнее, чем центральные. С ростом плотности ориентация тех и других звеньев падает (с 0.62 до 0.44 для звеньев соседних с узлом и с 0.42 до 0.21 для центральных звеньев), что отра-

жает уменьшение степени деформации цепей. Заметим, что значения квадратичных нормированных к ориентации  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  для звеньев, примыкающих к узлу сетки, меняются не слишком сильно (слабо убывают от 0.57 до 0.50) при увеличении плотности системы, а для центральных звеньев при всех плотностях близки к значениям 0.50 для неориентированного линейного полимера.

Таким образом, квадратичные функции, характеризующие ориентацию, оказываются мало чувствительными к изменению ориентации звеньев (особенно центральных) при изменении плотности. Следовательно, для обнаружения ориентации звеньев в сетке недостаточно рассчитывать только эти характеристики локальной ориентации. Как и для глобальной ориентации, относительные флуктуации локальной ориентации увеличиваются с повышением плотности сетки. Для звеньев, примыкающих к узлу, этот рост более заметен (от 0.42 до 0.56), чем для центральных звеньев (от 0.57 до 0.67).

#### Структура сетки

Для характеристики структуры сетки были рассчитаны бинарные функции распределения

$$g(r) = \frac{n(r)}{2\pi r \Delta r \rho} \quad (22)$$

для узлов и центральных звеньев цепей. Здесь  $n(r)$  – число узлов (или центральных звеньев), находящихся на расстояниях от  $r$  до  $r + \Delta r$  от данного узла (или звена). Поскольку каждой сетке соответствует свой характерный масштаб (период решетки  $d$ ) удобно сопоставлять бинарные функции (22) для разных плотностей в приведенных координатах  $r' = r/d$ .

Рассмотрим сначала  $g(r')$  для узлов сетки (рис. 7а). Фурье-образ этой функции может быть получен экспериментально методом рассеяния нейтронов, если узлы каким-либо образом помечены (например, дейтерированы). Для всех сеток наблюдаются два максимума. Положения максимумов, а также минимума между ними в приведенных координатах практически не зависят от плотности. Основной вклад в первый пик (см., например, рис. 7б) вносят узлы, индексы которых отличаются от его индексов не более, чем на единицу (первые соседи), а во второй – узлы с разницей индексов, равной двум, хотя бы по одной из осей (вторые соседи). Иногда второй сосед, как следует из рис. 7б, может оказаться ближе к выделенному узлу, чем первый, хотя вклад таких

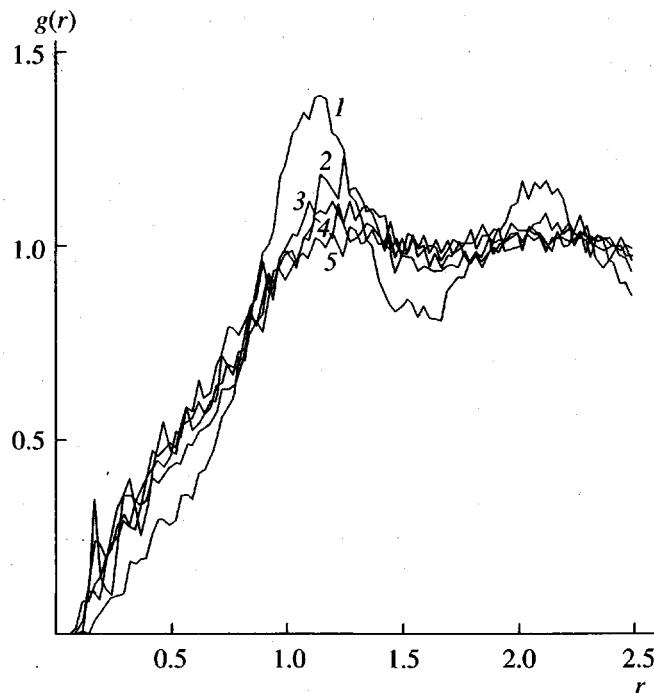


Рис. 8. Бинарная функция распределения для центральных звеньев при  $\rho = 0.26$  (1),  $0.39$  (2),  $0.52$  (3),  $0.65$  (4) и  $0.78$  (5).

замещений в общую  $g(r)$  невелик. Отметим, что для трехмерной сетки, полученной из расплава путем случайного сшивания концов цепей, основной вклад в первый пик вносят узлы, более удаленные по сетке, чем первые соседи. Этот эффект связан с возможностью взаимопереплетений в случайной сетке, которые отсутствуют в нашей двумерной сетке, полученной путем сжатия из набухшего состояния. С ростом плотности и уменьшением деформации цепей пик  $g(r')$  уширяется и его высота уменьшается, т.е. "решеточность" в распределении узлов ослабевает.

Для  $g(r')$  центральных мономеров (рис. 8) выраженные максимумы вблизи  $r' = 1$  и  $r' = 2$ , отвечающие дальнему порядку, наблюдаются только для сетки с минимальной плотностью. Для всех других сеток дальний порядок в расположении центральных мономеров отсутствует.

Таким образом, в настоящей работе разработан алгоритм моделирования на ЭВМ двумерной регулярной полимерной сетки методом молекулярной динамики и выделен сеточный эффект в зависимости давления от плотности системы. Показано, что в регулярной сетке сохраняются преимущественная ориентация цепей и локальные ориентации звеньев, связанные с топологией двумерной сетки на квадратной решетке. Ориентации ослабевают

с ростом плотности (уменьшением набухания) сетки. Дальний порядок сохраняется только для расположения узлов. Для центральных звеньев цепей между узлами заданный начальный порядок исчезает после релаксации системы и их взаимное расположение оказывается качественно сходным с расположением этих звеньев в линейном полимере с той же плотностью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика макромолекул. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
2. Gotlib Yu.Ya. // Pure Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 1531.
3. Polymer Networks / Ed. by Dusek K. Berlin: Springer-Verlag, 1982.
4. Erman B., Flory P. // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 800, 806.
5. Adolf D.B., Curro J.B. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 1646.
6. Неелов И.М., Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Балабаев Н.К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1761.
7. Gotlib Yu.Ya., Balabaev N.K., Darinskii A.A., Neelov I.M. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 602.
8. Grest G., Kremer K., Duering E. // Physica. A. 1993. V. 194. P. 330.
9. Duering E., Kremer K., Grest G. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 8169.
10. Everaers R., Kremer K. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 7291.
11. Gao J., Weiner J.H. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 2525.
12. Sonnenburg J., Gao J., Weiner J.H. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 4653.
13. Gao J., Weiner J.H. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 1519.
14. Escobedo F., de Pablo J. // Molec. Phys. 1997. V. 90. P. 437.
15. Stupp S.I. // Science. 1997. V. 276. P. 384.
16. Stupp S.I., Soh S., Li L.S., Lin H.C., Keser M. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 5212.
17. Milchev A., Binder K. // J. Phys. France II. 1996. V. 6. P. 21.
18. Birstein T.M., Buldyrev S.V. // Polymer. 1994. V. 32. P. 3387.
19. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684.
20. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987.

## Molecular Dynamics of a Two-dimensional Polymer Network: Structure and Equilibrium Properties

I. M. Neelov\*, A. A. Darinskii\*, N. K. Balabaev\*\*, and F. Sundholm\*\*\*

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

\*\**Institute of Mathematical Problems of Biology, Russian Academy of Sciences,  
pr. Nauki 4, Pushchino, Moscow oblast, 142292 Russia*

\*\*\**Laboratory of Polymer Chemistry, University of Helsinki, PB55,  
A.I. Virtasen Aukio 1, FIN-00014, Helsinki, Finland*

**Abstract**—The structure and equilibrium properties of a two-dimensional regular polymer network were studied by the method of molecular dynamics. An algorithm for simulating a polymer network in both the constant-*NVT* and constant-*NPT* ensembles was developed. A procedure for constructing the initial network configuration is described. The root-mean-square sizes of chains in the network and their fluctuations were calculated and the distribution functions of the chain end-to-end distances determined. The binary distribution functions of junctions and central segments of network chains were obtained. To reveal the network effect, the calculations were also performed for a system consisting of the same but non-cross-linked chains under similar conditions. At sufficiently high density, the long-range order in the network is retained only for junctions. For central segments, the long-range order vanishes after relaxation of the initial orientation.