

УДК 541.64:539(199+3)

# МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРЫВА МАКРОМОЛЕКУЛЫ ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ<sup>1</sup>

© 2003 г. Т. Ю. Астахова\*, Г. А. Виноградов\*, В. А. Дмитриева\*, Л. С. Зархин\*\*

\* Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\* Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 27.03.2003 г.  
Принята в печать 01.07.2003 г.

Исследован процесс механического растяжения и механизмы разрыва макромолекулы ПЭ методами молекулярной динамики с использованием потенциалов Бреннера и Морзе. Численное моделирование проведено в широком диапазоне скоростей деформации (10–1000 м/с) и температур (100–700 К). Установлено, что имеются два предельных режима поведения цепи перед разрывом: квазивесенний (высокие температуры и низкие скорости деформации) и динамический (низкие температуры и высокие скорости деформации). Особенности разрыва объясняются изменением рельефа поверхности потенциальной энергии при деформациях, когда с увеличением межатомного расстояния на поверхности потенциальной энергии появляется изоэнергетическая долина, соответствующая согласованному изменению длины связей. Подробно описана методика численного эксперимента.

## ВВЕДЕНИЕ

История численного моделирования одномерных (1D) нелинейных систем началась с работы Ферми, Паста и Улама 1955 г. [1, 2], которая повлекла за собой развитие аналитических и численных исследований в этой области. Для некоторых модельных потенциалов получены точные аналитические решения, однако отклонения от типов потенциалов, усложнения моделируемых систем, переход к квази-1D системам приводят к необходимости использовать численные методы для изучения особенностей их поведения. В настоящее время происходит интенсивное развитие вычислительных возможностей с одновременным созданием все более точных потенциалов межатомного взаимодействия (эмпирических, полуэмпирических и построенных из первых принципов), что создает надежную основу для получения более достоверных результатов. Динамика

линейных полимеров и, в частности, проблема их разрушения как раз и относятся к классу нелинейных 1D задач.

Элементарным актом механического разрушения полимеров является разрыв отдельной макромолекулы. Этот процесс протекает в диапазоне времен 10–500 фс и в настоящее время трудно доступен для экспериментального исследования. Единственным эффективным методом анализа внутри- и межмолекулярных процессов в указанном диапазоне времен пока остается теоретическое исследование методами молекулярной динамики.

Процесс механического разрыва одномерной цепочки атомов методом молекулярной динамики впервые исследовали Toda с соавторами [3]. Взаимодействие между соседними атомами задавалось потенциалом специального вида (потенциал Тода):

$$U(r) = \begin{cases} \frac{a}{b} e^{-br} + ar + \text{const}, & r < r_{kp} \\ \text{const}, & r > r_{kp}, \end{cases} \quad (1)$$

где  $r$  – отклонение от положения равновесия атома,  $a$  и  $b$  – некоторые константы ( $ab > 0$ ). Особен-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-02-16205), фонда INTAS (грант 00-237) и Программы Президиума РАН “Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов”.

E-mail: dmiver@pochta.mt.ru (Дмитриева Вера Александровна).

ностью этого потенциала является существование решений в виде уединенных волн специального типа – солитонов. Механический разрыв цепочки атомов не ограничивался разрывом одной связи, а приводил к массовому дроблению. Аналогичный эффект разрыва с дроблением равномерно растянутой одномерной цепочки с использованием потенциала Морзе был обнаружен в работах [4, 5]. В работе [6] выявлено наличие в растянутой цепочке низкочастотных колебаний, обусловленных “двуихъямностью” потенциала для растянутых связей [7]. Этим авторы объясняют существование устойчивых удлиненных связей, способных мигрировать вдоль цепи, и предлагаю рассматривать их как квазичастицы – дилатоны. При этом разрыв растянутой цепочки интерпретируют как результат аннигиляции дилатонов [8]. Изучению механизма разрыва межатомной связи в одномерных моделях линейных полимеров были посвящены также работы [9–11].

В работе [12] исследовали долговечность полимерной цепи под нагрузкой при фиксированной температуре. После разрыва наблюдали возникновение двух областей сжатия (предположительно решеточных солитонов), распространяющихся в обе стороны от места разрыва со сверхзвуковыми скоростями.

Растяжение вплоть до разрыва, а также последующую деструкцию одномерной цепочки с параметрами потенциала Морзе, характерными для связи С–С в ПЭ изучали в работах [13, 14]. В результате анализа всех наблюдавшихся разрывов установлены два фактора, влияющие на разрыв связей. Во-первых, важную роль играет переход поверхности потенциальной энергии для напряженного состояния цепи к форме с двумя минимумами и, во-вторых, отмечается ведущая роль солитонов сжатия в процессах деструкции.

Наряду с выяснением механизма деструкции исследовали поведение системы после первого разрыва цепи. Оказалось, что в течение длительного времени порядка 1 пс после разрыва растянутой цепи существенной термализации запасенной в ней упругой энергии не происходит и никаких тепловых флуктуаций в общепринятом смысле [15] не наблюдается. Предполагается, что обнаруженные экспериментально в работах [16, 17] высокоэнергетические молекулярные продукты механодеструкции могут образовываться

только на начальной стадии деструкции разорванной полимерной цепи в диапазоне времен 10 фс–1 пс после ее первого разрыва.

Несмотря на некоторое совпадение результатов расчетов методом молекулярной динамики [13, 14] с экспериментальными данными [16, 17], необходимы дальнейшие исследования как процесса разрыва полимерной цепи, так и последующих механохимических реакций. Это связано со следующим. Одномерность рассмотренных моделей полимерной цепи не позволила выяснить роль деформаций валентных углов и конформационных перестроек, движения боковых атомов и групп, а также межмолекулярных взаимодействий. Использованные граничные условия приводили к нереалистичной изолированности цепи от ее окружения; при этом отражения от закрепленных концов волн нагружения, в том числе и солитонов, завышало энергетический уровень всего процесса. Рассмотрение макромолекулы только в рамках классической механики не позволяет выявить возможные квантово-химические каналы изменения ее структуры. На существование подобных механизмов при механическом разрыве макромолекул указывают результаты экспериментальной работы [18].

Цель настоящей работы – исследование процесса разрыва линейной полимерной цепи численным методом молекулярной динамики для трехмерной модели макромолекулы, построенной с помощью потенциалов Бреннера [19] и Морзе.

## МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

### *Потенциал Бреннера*

В настоящей работе использован эмпирический потенциал Бреннера [19], который хорошо зарекомендовал себя для описания свойств углеводородов как в основном состоянии, так и в химических реакциях, когда изменяются координационные числа и гибридизация атомов углерода [20–22]. Полная энергия системы записывается как сумма энергий связей между атомами

$$E = \sum_{i,j>i} U_R(r_{ij}) - B_{ij} U_A(r_{ij}) \quad (2)$$

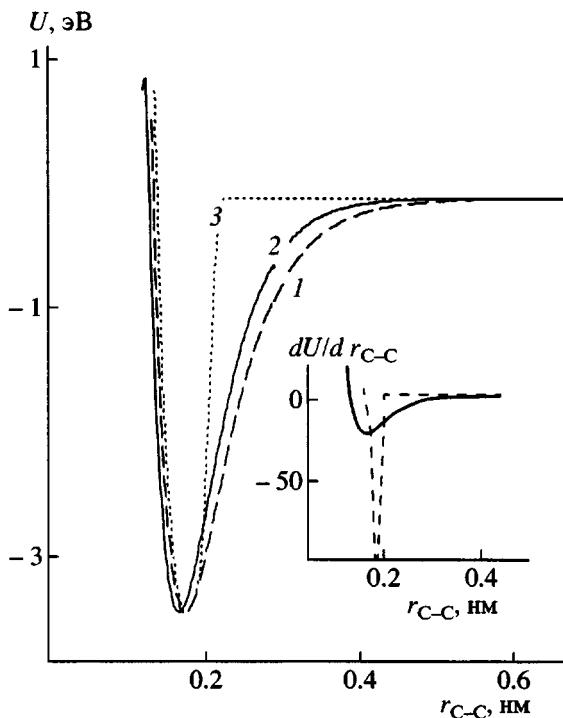


Рис. 1. Вид потенциалов Морзе (1), Бреннера без обрезания (2) и с обрезанием (3). На вставке показана зависимость силы от длины связи для кривых (2) и (3).

Здесь  $U_R(r_{ij})$  и  $U_A(r_{ij})$  – члены, описывающие экспоненциальное отталкивание и притяжение атомов  $i$  и  $j$ , находящихся на расстоянии  $r_{ij}$ , и имеющие вид

$$\begin{aligned} U_R(r_{ij}) &= P_R^{\alpha\beta} \exp[Q_R^{\alpha\beta}(r_0^{\alpha\beta} - r_{ij})] \\ U_A(r_{ij}) &= P_A^{\alpha\beta} \exp[Q_A^{\alpha\beta}(r_0^{\alpha\beta} - r_{ij})] \end{aligned} \quad (3)$$

$P$  и  $Q$  – численные константы, отличающиеся для отталкивающего  $U_R$  и притягивающего  $U_A$  членов и зависящие от природы атомов  $i$  и  $j$  ( $\alpha, \beta = C, H$ );  $r_0^{\alpha\beta}$  – равновесное расстояние для связи между атомами типов  $\alpha$  и  $\beta$ . Особенности потенциала Бреннера содержатся в корректирующем члене  $B_{ij}$ , который учитывает угловой вклад в энергию, природу связи между атомами и дальнодействие

$$B_{ij} = \frac{1}{2}[b_{ij} + b_{ji} + F(N'_i, N'_j, N_{ij}^{conj})], \quad (4)$$

где  $F(N'_i, N'_j, N_{ij}^{conj})$  – трехмерный сплайн, зависящий от полного числа соседей атомов  $i$  и  $j$  ( $N'_i$ ,

$N'_j$ ) и сопряжения между этими атомами  $N_{ij}^{conj}$ . Член  $b_{ij}$  представляет собой

$$b_{ij} = \left[ 1 + \sum_{k(\neq i, j)} G_i(\theta_{ijk}) e^{4[(r_{ji} - r_0^{\alpha\beta}) - (r_{ik} - r_0^{\alpha\beta})]} + H_{ij}(N_i^{(H)}, N_i^{(C)}) \right]^{-0.5} \quad (5)$$

( $H_{ij}(N_i^{(H)}, N_i^{(C)})$  – двумерный сплайн, зависящий от числа атомов С и Н, являющихся соседями атома  $i$ , а  $G_i(\theta_{ijk})$  – поправочный член, зависящий от угла между направлениями связей  $i-j$  и  $i-k$ ).

Обрезание потенциала осуществляется функцией, обеспечивающей гладкость как потенциала, так и его первых производных (сил)

$$f_{ij}(r) = \begin{cases} 1, & r < R_{ij}^{(\min)\alpha\beta} \\ \frac{1}{2} \left\{ 1 + \cos \left[ \frac{\pi(r - R_{ij}^{(\min)\alpha\beta})}{R_{ij}^{(\max)\alpha\beta} - R_{ij}^{(\min)\alpha\beta}} \right] \right\}, & R_{ij}^{(\min)\alpha\beta} < r < R_{ij}^{(\max)\alpha\beta} \\ 0, & r > R_{ij}^{(\max)\alpha\beta} \end{cases}, \quad (6)$$

где  $R_{ij}^{(\min)\alpha\beta}$  и  $R_{ij}^{(\max)\alpha\beta}$  – минимальная и максимальная длина связей области обрезания потенциала для атомов типов  $\alpha$  и  $\beta$ . Для связей С–С и С–Н потенциал обрезается на расстояниях ( $R_{ij}^{(\max)\alpha\beta}$ ), равных 0.2 и 0.18 нм соответственно.

Различие используемых потенциалов Морзе, Бреннера без обрезания и с обрезанием показано на рис. 1. Обрезание потенциала взаимодействия приводит к ненормальной зависимости сил от расстояний, что и показано на вставке рис. 1, и это является общим свойством всех потенциалов с обрезанием [23]. Обрезание потенциала не должно сказываться на поведении системы вблизи равновесия (при не слишком больших температурах и деформациях), а также на термодинамических свойствах, поскольку в выражения для термодинамических потенциалов силы явным образом не входят. Эффекты, связанные с обрезанием, могут выявиться только в более тонких деталях поведения системы на больших расстояниях и найти

свое отражение, например, в некоторых типах пространственных корреляционных функций. Вид потенциала допускает аналитическое вычисление сил, что значительно увеличивает точность и скорость вычислений.

### Потенциал Морзе

Наряду с потенциалом Бреннера использовали потенциал Морзе. При этом рассчитывали только углеродную цепочку  $C_N$  и без атомов водорода. Это позволило описать динамику углеродной цепи, не осложненную влиянием водородной подсистемы. Потенциал имеет следующий вид:

$$E = \sum_{i=1}^{N-1} E_i^{str} + \sum_{i=2}^{N-1} E_i^{ang} \quad (7)$$

Здесь  $E_i^{str}$  – энергия деформации связи между  $i$ -м и  $(i+1)$ -м атомами,  $E_i^{ang}$  – энергия деформации валентного угла при  $i$ -м атome, и угловой потенциал является суммой квадратичного потенциала и потенциала шестой степени

$$\begin{aligned} E_i^{str} &= D_s \{ [1 - e^{-\beta(r - r_0)}]^2 - 1 \} \\ E_i^{ang} &= \frac{1}{2} k_2 (\theta - \theta_0)^2 [1 + k_4 (\theta - \theta_0)^4] \end{aligned} \quad (8)$$

( $D_s = 3.5$  эВ,  $r_0 = 0.154$  нм,  $\beta = 1.91$  нм $^{-1}$ ,  $k_2 = 5.616$  эВ/рад $^2$ ,  $k_4 = 0.754$  рад $^{-4}$ ,  $\theta_0 = 1.9111$  рад). Результаты вычислений с использованием потенциалов Бреннера и Морзе качественно совпадают и имеют лишь незначительные количественные расхождения. По этой причине ниже специально не оговаривается, с помощью какого потенциала был получен тот или иной результат.

### Молекулярная динамика

Метод молекулярной динамики состоит в интегрировании классических уравнений Ньютона с силами, вычисляемыми для каждой конфигурации цепи на каждом шаге интегрирования. Шаг интегрирования выбирали равным  $\sim 1/50$  от периода высокочастотного колебания С–Н; он равен 0.18 фс. Осуществляли интегрирование двух обыкновенных дифференциальных уравнений движения первого порядка для каждой степени свободы каждого атома:

$$\frac{dv_i^\xi}{dt} = -\frac{1}{M_\alpha} \frac{\partial U}{\partial \xi_i}; \quad \frac{d\xi_i}{dt} = v_i^\xi, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (9)$$

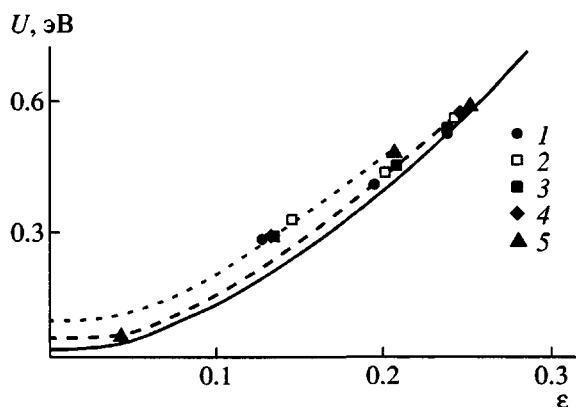
где  $M_\alpha$  – масса атома ( $\alpha = C, H$ ),  $v_i^\xi$  – одна из декартовых компонент скорости, а  $\xi_i$  – декартовые координаты  $i$ -го атома ( $\xi = x, y, z$ ),  $N$  – общее число атомов в системе. Интегрирование проводили по схеме предиктор-корректор

$$\begin{aligned} \xi_i^{k+1} &= \xi_i^k + h v_i^k + \frac{2}{3} h^2 F_i^k - \frac{1}{6} h^2 F_i^{k-1} \\ v_i^{k+1} &= v_i^k + \frac{1}{3} h F_i^{k+1} + \frac{5}{6} h F_i^k - \frac{1}{6} h F_i^{k-1} \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь верхний индекс  $k$  – номер шага интегрирования,  $h$  – шаг интегрирования по времени, а  $F$  – действующие силы. К преимуществам этого метода относятся высокая точность и хорошая устойчивость, при этом силы вычисляются только один раз за один шаг интегрирования. Некоторым недостатком используемой схемы является необходимость хранения в машинной памяти массива значений сил на предыдущем шаге интегрирования. Последнее обстоятельство определяет тот факт, что этот алгоритм не “самостартующий”: первый шаг интегрирования осуществлялся по схеме Рунге–Кутта того же порядка точности, где на один шаг интегрирования приходится 4 раза обращаться к подпрограмме вычисления сил – самой затратной по машинному времени части вычислений.

### Постановка численного эксперимента. Начальные и граничные условия

Модель макромолекулы ПЭ представляла собой нормальный парафин  $C_{100}H_{202}$  при моделировании с потенциалом Бреннера и  $C_{100}$  в случае потенциала Морзе. Температуру цепочки в начальный момент времени  $T_0$  задавали по следующей схеме. Генератор случайных чисел выдавал случайное число  $\chi$ , равномерно распределенное на интервале  $[0, 1]$ . Это случайное число симметризовывалось согласно правилу  $2A(\chi - 0.5) \rightarrow \chi'$ . Если  $A$  выбрать равным  $\sqrt{2k_B T_0 / M_C}$  и значения случайных чисел  $\chi'$ , равномерно распределенных на интервале  $[-A, +A]$ , присвоить декартовым компонентам скоростей атомов углерода, то средняя кинетическая энергия углеродной подси-



**Рис. 2.** Зависимость потенциальной энергии цепи, усредненной по С-атомам, от относительного удлинения  $\varepsilon$  при различных температурах и режимах нагружения. Скорость растяжения цепи 10 (1), 50 (2), 100 (3), 500 (4) и 1000 м/с (5). Точки – моменты разрыва цепи. Сплошная линия – 100 К, штриховая – 300 К и пунктирная – 500 К.

стемы соответствует температуре  $2T_0$ . Чтобы средняя кинетическая энергия водородной подсистемы также соответствовала той же температуре, значения скоростей для атомов водорода надо умножать на  $\sqrt{12}$  ( $M_C/M_H = 12$ ). Если начальные условия таковы, что координаты атомов соответствуют положениям равновесия, то по теореме вириала [24] кинетическая энергия распределится приблизительно поровну между потенциальной и кинетической энергией, и в итоге система с хорошей точностью получает требуемую температуру  $T_0$ .

Перенормированием скоростей цепочку ПЭ приводили к состоянию с нулевыми значениями импульса и момента импульса и последующим поворотом ориентировали к положению, когда ось молекулы совпадала с осью  $x$  декартовой системы координат.

Цепь растягивали за крайние атомы углерода в противоположные стороны вдоль оси  $x$  по следующей схеме. На каждом шаге интегрирования значения  $x$ -координат и  $x$ -компонент скоростей первого и  $N$ -го атомов углерода переопределялись следующим образом:

$$\begin{aligned} x^k(1) &= x^{k-1}(1) - \Delta x, & v_x^k(1) &= -\Delta x/h \\ x^k(100) &= x^{k-1}(100) + \Delta x, & v_x^k(100) &= \Delta x/h, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $k$  – номер шага интегрирования, а значения смещений  $\Delta x$  задают скорость перемещений левого и правого концов цепи ПЭ и в конечном итоге определяют скорость деформации цепи. Все остальные степени свободы атомов углерода и водорода подчиняются законам внутренней динамики.

#### Изотермические условия проведения численного эксперимента

При растяжении цепочки ПЭ подвергается внешним воздействиям, увеличивающим общую энергию системы, и, следовательно, температуру. В реальном эксперименте цепочка находится в тепловом контакте со своим окружением. Поэтому и в численном эксперименте необходимо поддерживать температуру на заданном уровне вблизи  $T_0$ . Подобных методик довольно много [25]. Использовали простой способ поддержания заданной температуры, заключающийся в перенормировании значений скоростей (на каждом шаге интегрирования или же через несколько шагов интегрирования):

$$\begin{aligned} v^k &= (1 - \gamma)v^{k-1}, & T > T_0 \\ v^k &= (1 + \gamma)v^{k-1}, & T < T_0 \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь имеется единственный параметр  $\gamma$ , имитирующий взаимодействие с тепловым резервуаром, и в общем случае он подбирается опытным путем. Были использованы значения  $\gamma$  в диапазоне 0.001–0.01, и перенормирование скоростей осуществляли на каждом шаге интегрирования. В использованной схеме углеродную и водородную подсистемы нужно приводить к заданной температуре по отдельности. Заметим, что получивший широкое распространение метод термализации Nosé–Hoover [26, 27], для которого функция распределения в точности является равновесной функцией распределения для канонического ансамбля, в настоящей задаче применять нет смысла, так как изучаемый процесс существенно неравновесный.

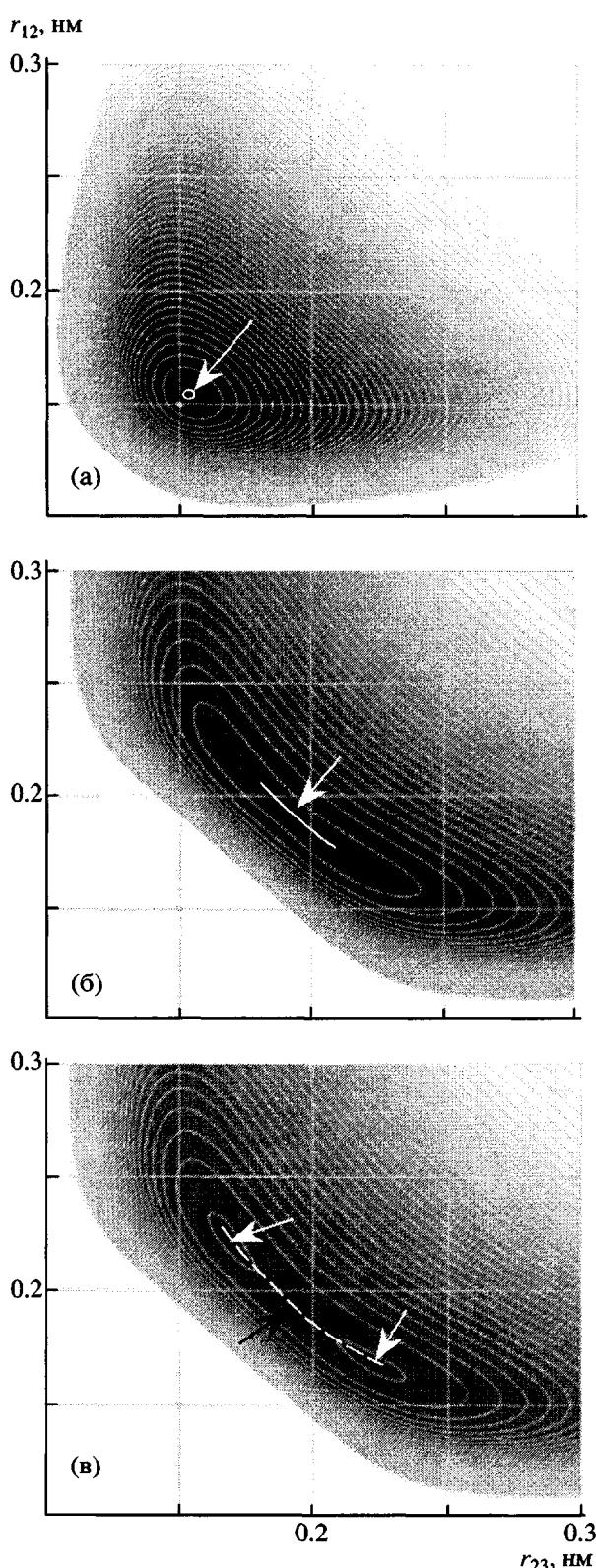
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

##### Общие закономерности процесса

В ходе численного моделирования был исследован широкий диапазон температур ( $T_0 = 300, 500, 700$  К), скоростей деформаций (10, 50, 100, 500, 1000 м/с) и длины цепи ПЭ ( $N = 100, 500$ ,

1000). Представление об общей картине разрушения цепи ПЭ при различных режимах показано на рис. 2. Видно, что разрыв первой связи в цепи ПЭ происходит при относительных удлинениях  $\epsilon$ , за-

висящих как от температуры, так и от скорости нагружения ( $\epsilon = (L - L_0)/L_0$ ,  $L_0$  и  $L$  – начальная и текущая длина цепи). Как правило, повышение температуры приводит к уменьшению критического значения относительной деформации  $\epsilon_{kp}$ , при которой происходит разрыв. Зависимость условий разрушения при постоянной температуре от скорости деформации менее выражена, однако тенденция такова, что увеличение скорости деформации вызывает рост  $\epsilon_{kp}$ .



Динамика 1D систем и, в частности, полимерной цепи, определяется несколькими основными факторами: потенциалом парного взаимодействия, температурой и граничными условиями. Рассмотрим сначала строение поверхности потенциальной энергии при деформациях (рис. 3). Она строилась следующим образом. Для фрагмента цепи, состоящего из трех атомов, изменяли расстояние между двумя крайними атомами и строили зависимость энергии центрального атома от длины связей  $r_{12}$  и  $r_{23}$  до соседних атомов. Рельеф поверхности потенциальной энергии качественно изменяется по мере растяжения цепи от состояния с одним минимумом ( $\epsilon = 0$ ) с последующим возникновением долины приблизительно постоянной энергии (при  $\epsilon = 0.35$ ) к состоянию с двумя минимумами ( $\epsilon = 0.37$ ). Дно долины при достаточно больших значениях  $\epsilon$  приближенно представляет собой прямую линию  $r_{12} + r_{23} = \text{const}$ . Поскольку каждый атом связан потенциалом взаимодействия с двумя соседями, изменение одной длины связи неизбежно приводит к соответствующему изменению длины этих соседних связей, а траектория движения атома в потенциальном поле соседей представляет собой часть дуги эллипса, соответствующей отрезку на дне долины на поверхности потенциальной энергии между точками поворота.

**Рис. 3.** Топографии поверхностей потенциальных энергий в зависимости от длины связей с соседними атомами при  $\epsilon = 0$  (а), 0.35 (б) и 0.37 (в) для потенциала Морзе. Изолинии проведены через 0.1 эВ. Белыми стрелками показаны точки минимумов потенциалов:  $U = -3.5$  эВ,  $r_{C-C} = 0.154$  нм (а);  $U = -2.49$  эВ,  $r_{12} + r_{23} \approx 0.154$  нм (б);  $U = -3.5$  эВ,  $r_{12} = 0.261 r_{23} = 0.16$  нм (в). Черная стрелка – локальный максимум  $U = -2.43$  эВ,  $r_{C-C} = 0.198$  нм (в). Сплошная линия соответствует долине минимумов (б), пунктирная – соединяет точки экстремумов (в).

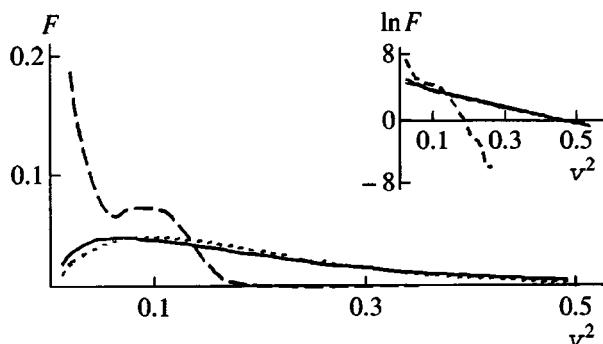


Рис. 4. Функция распределения Максвелла (формула (13)) для скоростей растяжения  $10^2$  м/с при 100 К (штриховая линия) и 10 м/с при 500 К (сплошная). Сплошная линия – эксперимент, пунктирующая – теория. На вставке – линейные аноморфозы функций распределения.

Однако очевидно, что согласованная динамика соседних атомов с большим радиусом корреляции может иметь место только при относительно невысоких температурах, когда флуктуации не разрушают когерентное поведение. В противоположном случае высоких температур должна проявляться стохастическая динамика, как правило, с экспоненциальным убыванием пространственных и временных корреляций.

Обычно, имея в виду выполнимость эргодической гипотезы для определения средних значений наблюдаемых величин и других характеристик, средние по ансамблю считают эквивалентными средним по молекулярнодинамическим траекториям. Однако в нестационарном случае изучение динамики нелинейных систем дополнительно усложняется трудностью реализации этой процедуры из-за принципиальной несохраняемости средних значений.

Итак, в зависимости от условий проведения численного эксперимента и значений используемых параметров доминирующим может оказаться любой из перечисленных факторов, и динамика цепи при растягивающих нагрузках может меняться от существенно неравновесной, определяемой в основном граничными условиями, до почти равновесной.

Среди широкого набора использованных параметров по температурам и скорости растяжения действительно были обнаружены такие, которые приводили как к упорядоченной динамике цепи, так и к почти равновесному поведению. В первом

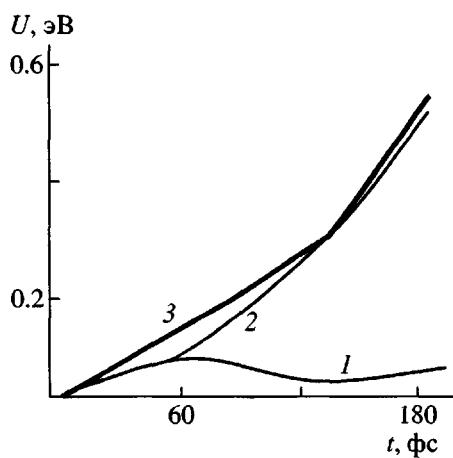
случае (низкие температуры и высокие скорости деформации), названном динамическим режимом, происходят достаточно согласованные колебательные движения атомов с большим радиусом корреляции. Второй, квазиравновесный режим (высокие температуры и малые скорости деформации), характеризуется отсутствием заметных пространственных и временных корреляций. В качестве примеров были выбраны условия  $T_0 = 100$  К и скорость нагружения  $10^2$  м/с (далее для краткости – динамический режим 100\_2) и 500 К и 10 м/с (квазиравновесный режим 500\_1).

Растяжение цепи ПЭ сводит задачу в общем случае к неоднородной, нестационарной и неравновесной, что определяет необходимость использования численных методов. Первые два понятия очевидны: граничные условия не могут быть заменены на циклические, а средние наблюдаемые значения зависят от времени. Что касается равновесности, то строго доказать это свойство при численном моделировании довольно трудно. Однако есть необходимые признаки равновесности. Простейшим признаком нахождения системы в состоянии теплового равновесия считается равнораспределение по степеням свободы. По данному признаку динамический режим 100\_2 относится к существенно неравновесному.

Более точным критерием установления равновесия является подчинение закону Максвелла для распределения по скоростям атомов. У системы с тремя степенями свободы для каждой частицы, как в нашей модели, распределение Максвелла имеет вид

$$F(v) = B v^2 \exp(-K v^2/T), \quad (13)$$

где  $B$  и  $K$  – константы, содержащие постоянную Больцмана, массу частиц и т.д. Прямая линия в координатах зависимости  $\ln[F(v)/v^2]$  от  $v^2$  указывает на подчинение распределению Максвелла по скоростям. Для режима 500\_1 на рис. 4 видно довольно хорошее подчинение этому закону, тогда как для режима 100\_2 распределение Максвелла не выполняется. Небольшое отклонение от распределения Максвелла в области малых значений скоростей для режима 500\_1 естественно, поскольку на тепловые движения накладываются регулярно-динамические движения под действием внешних сил.

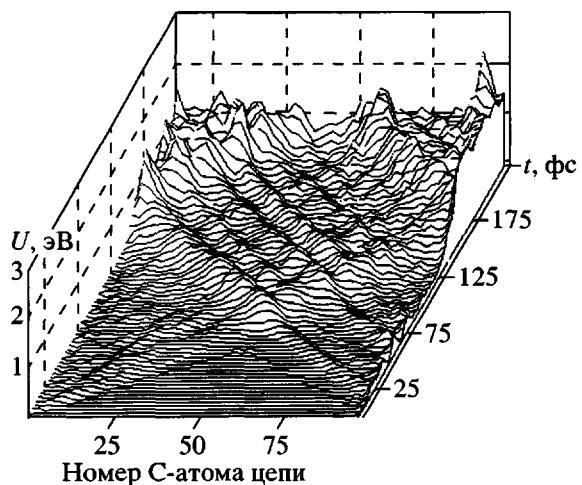


**Рис. 5.** Зависимости кинетической (1), потенциальной энергии (2) и работы внешних сил (3), усредненных по С-атомам, от времени (эксперимент при 100 К и 100 м/с).

Общую энергетику процесса иллюстрирует рис. 5. Суммарное изменение потенциальной и кинетической энергий равно работе внешних сил, приближенное выражение для которой в методе молекулярной динамики имеет вид

$$A(m) = \sum_{k=1}^m (F_i^k \Delta x_1 + F_{100}^k \Delta x_{100}), \quad (14)$$

где  $A(m)$  – работа, совершенная за  $m$  шагов интегрирования, суммирование ведется по шагам интегрирования  $k$ , и  $F_i^k$  – внешняя сила, действующая на  $i$ -й атом на  $k$ -м шаге интегрирования. Для режима 100\_2 на рис. 5 можно выделить три стадии. Первая стадия заканчивается при  $t_1 \sim 50$  фс и характеризуется увеличением кинетической и потенциальной энергии, обусловленных работой внешних сил, причем кинетическая энергия распределяется преимущественно вследствие увеличения поступательной энергии движения атомов, когда с ростом времени последовательно все большее количество атомов вовлекается в упорядоченное движение под действием растягивающих сил, действующих на левый и правый концы цепи ПЭ. На второй стадии от  $t_1$  до  $t_2 \sim 130$  фс происходит уменьшение кинетической энергии. Эта стадия проявляется для обоих использованных потенциалов (Морзе и Бреннера) и потому не связана с участием водородной подсистемы, а определяется внутренней динамикой углеродной цепи. Уменьшение кинетической энергии, ранее на-



**Рис. 6.** Эволюция потенциальной энергии атомов цепи во времени до момента разрыва для динамического режима (эксперимент при 100 К и 100 м/с).

званное “вымораживанием” [13, 14], объясняется компенсациями скоростей упорядоченного движения атомов, когда встречаются и начинают “интерферировать” волны возбуждений, распространяющиеся от левого и правого концов цепи. На третьей стадии от  $t_2 \sim 130$  фс и до разрыва кинетическая и потенциальная энергия растут согласованно.

#### Динамика цепи при растяжении

Существование двух предельных режимов динамики цепи проявляется в некоторых деталях. Начнем с динамического режима 100\_2. На рис. 6 показана времененная эволюция потенциальной энергии цепи. Основные черты процесса легко объяснимы. В момент времени  $\sim 50$  фс встречаются передние фронты возбуждений от левого и правого концов цепи. Далее по ходу растяжения увеличивается среднее значение потенциальной энергии. При этом до определенного момента  $\sim 150$  фс сохраняется колебательный режим. После этого видимая упорядоченность теряется, и концентрация энергии (как правило, вблизи одного из концов цепи) провоцирует разрыв связи. Аналогичные зависимости для квазиравновесного режима 500\_1 демонстрируют хаотическое распределение по энергиям (как в пространстве, так и во времени) и здесь не приводятся. Разрыв связей в последнем случае происходит в случайных местах и определяется, видимо, термофлуктуационными причинами.

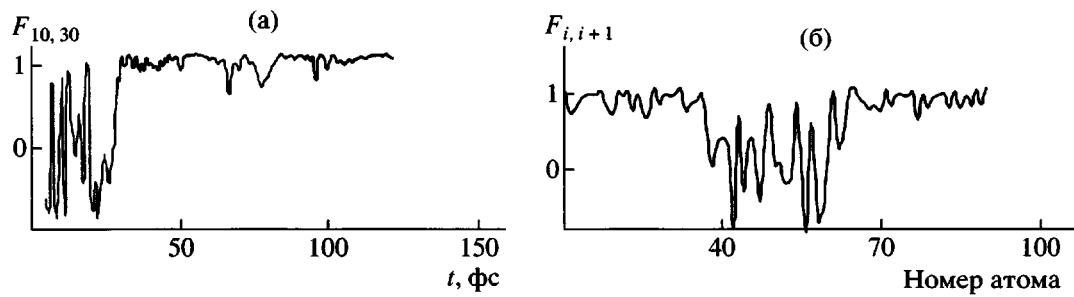


Рис. 7. Временная корреляционная функция для 10-го и 30-го атомов (а) и парная пространственная корреляционная функция  $F_{i,i+1}$  при  $t = 35$  фс (эксперимент при 100 К и 100 м/с) (б).

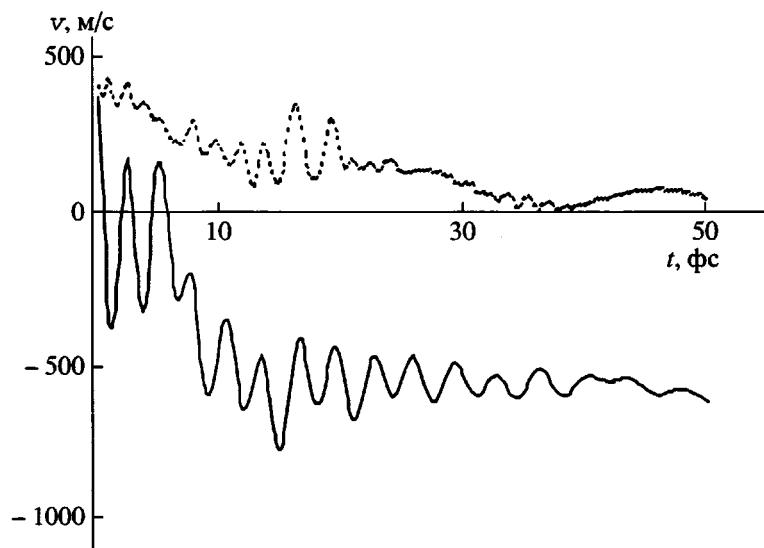


Рис. 8. Изменения продольной компоненты  $v_x$  (сплошная линия) и радиальной компоненты скорости  $v_r$  (пунктирная) во времени для 20-го атома.

Более детальную информацию о динамике цепи дают нормированные корреляционные функции вида

$$F_{ij}(t, t') = \frac{\zeta_i(t)\zeta_j(t')}{|\zeta_i(t)||\zeta_j(t')|}, \quad (15)$$

где  $\zeta_i(t)$  – значение некоторой динамической переменной  $i$ -го атома в момент времени  $t$ . Если в качестве  $\zeta$  выбрать вектор скорости, то  $F_{ij}(t, t')$  представляет собой косинус угла между направлениями скоростей атомов  $i$  и  $j$  в соответствующие моменты времени. Корреляционная функция скоростей 10-го и 30-го атомов в зависимости от времени  $F_{10,30}(t)$  показана на рис. 7а. Видно, что с момента  $t \sim 30$  фс начинается согласованная динамика этих атомов, обусловленная в основном их участием в поступательном движении под действием растягивающих напряжений. Парная корре-

ляционная функция  $F_{i,i+1}(t_0)$  при  $t_0 = 35$  фс представлена на рис. 7б и показывает упорядоченное движение левой и правой групп атомов, также обусловленное упорядоченным поступательным движением. Возмущения от сил, приложенных к концам цепи, к моменту времени  $t_0$  распространились за это время на  $\sim 35$  атомов. Приведенные данные также подтверждают, что режим 100\_2 является режимом регулярной динамики. Для режима 500\_1 наблюдается случайное поведение для всех вариантов функции (15). Коррелированное поведение скоростей для режима 100\_2, приведенное на рис. 7, свидетельствует одновременно и о согласованном поведении длины связей. Упорядоченность динамического поведения ярче всего проявляется при больших деформациях в предразрывном состоянии и, следовательно,

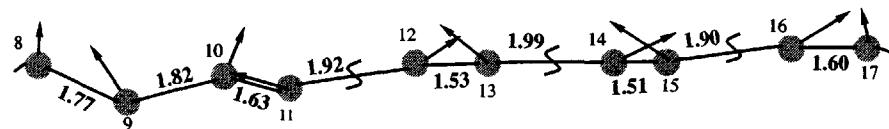


Рис. 9. Направления скоростей атомов в момент разрыва и длина связей (в Å) для атомов с восьмого по семнадцатый. Волнистыми линиями показаны рвущиеся связи (эксперимент при 100 К и 100 м/с).

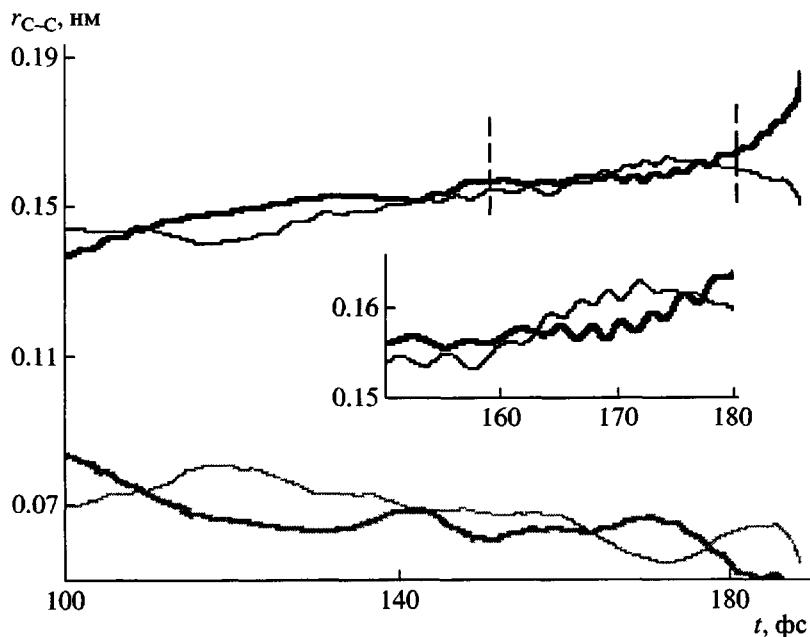


Рис. 10. Изменения осевых и радиальных компонент длины рвущейся и соседней связи во времени (эксперимент при 100 К и 100 м/с). Чёрные линии соответствуют продольным, серые – радиальным колебаниям; изменения для рвущейся связи показаны толстыми линиями, для соседней (не рвущейся) – тонкими. На вставке в увеличенном масштабе показан участок между штриховыми линиями.

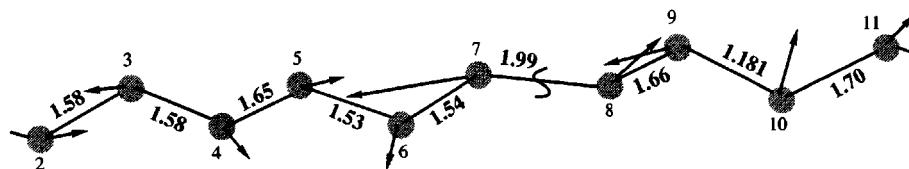
должна сказаться впоследствии на механизме разрыва.

На рис. 8 показаны продольные  $v_x$  и радиальные  $v_r = \sqrt{v_y^2 + v_z^2}$  компоненты скорости 20-го атома углерода. Видно, что радиальная компонента скорости флукутирует “тепловым” образом. При этом  $x$ -компоненты, начиная с момента времени  $t \sim 10$  фс (когда к этому атому подошел фронт нагружения), имеет в среднем отрицательное значение, соответствующее поступательному движению налево. Некоторое кажущееся уменьшение “температуры” (амплитуды радиальных колебаний) атома во времени связано с тем, что действительная температура определяется для всей цепи как  $\langle v^2 \rangle \sim T$ , где  $\langle v^2 \rangle$  – средняя кинетическая энергия системы, а именно значение  $T$  поддерживается постоянным. Для отдельных степеней свободы в сильно неравновесных условиях

возможно достаточно произвольное распределение энергии по степеням свободы.

#### Разрыв полимерной цепи

Особенности динамического поведения цепи усиливаются по мере увеличения деформаций. На рис. 9 показаны направления скоростей атомов и длины связей между атомами разываемого участка цепи (разрываемые связи пересечены волнистыми линиями) непосредственно перед разрывом цепи. Видно, что атомы разбиваются на пары, и в каждой паре скорость атомов направлена преимущественно в противоположные стороны вдоль связи, а сама длина связей сильно альтернирует. Область синхронизации охватывает несколько атомов, и можно говорить о когерентной динамике. Детализацию поведения рвущейся и соседней связи во времени иллюстрирует рис. 10.



**Рис. 11.** Направления скоростей атомов перед разрывом и длина связей (в  $\text{\AA}$ ) для атомов со второго по одиннадцатый (эксперимент при 500 К и 10 м/с).

Видно, что колебательная синхронизация усиливается по мере приближения к критической точке. Согласованная динамика предразрывного состояния характерна для динамического режима и менее выражена для квазиравновесного (рис. 11).

Как следует из рис. 2, разрыв цепи происходит при несильно отличающихся значениях относительных деформаций, тогда как условия (температура и скорость деформации) различаются в широких пределах. Это, видимо, означает, что определяющим является вид поверхности потенциальной энергии при деформациях, предшествующих разрыву.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное в настоящей работе численное моделирование механического разрыва полимерной цепи показало, что существенную роль в механизме разрыва играют два фактора. Первый из них заключается в качественном изменении рельефа поверхности потенциальной энергии, когда с ростом деформаций для основного состояния предпочтительной становится конформация цепи с альтернированием длины связей. Результатом этого при низких температурах является когерентная динамика цепи. Второй фактор – граничные условия. Если скорость деформации оказывается выше скоростей характерных релаксационных процессов, приводящих к равновесию, то такие граничные условия начинают определять внутреннюю динамику полимерной цепи. Во всех исследованных случаях роль температуры сводится к возникновению флюктуаций, ответственных в конечном итоге за преодоление активационного барьера реакции. Это может быть обычный термофлюктуационный механизм в квазиравновесном случае или же флюктуационно-динамический механизм для динамического режима. Альтернирование длины связей непосредственно перед разрывом полимерной цепи может помочь в объяснении деполимеризации, когда в

продуктах деструкции полимеров большую часть составляют мономеры.

Рассмотренные механизмы разрыва линейных полимеров носят, видимо, универсальный характер, так как мало зависят от типа используемых потенциалов. Однако эти подходы применимы только в тех случаях, когда реакции идут через основное состояние без участия электронно-возбужденных состояний.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fermi E., Pasta J., Ulam S. // Los Alamos Report. 1955. LA-1940.
2. Fermi E., Pasta J., Ulam S. // Lect. Appl. Math. 1974. V. 15. P. 143.
3. Toda M., Hirota R., Satsuma J. // Supplement of the Progress of Theoretical Physics. 1976. № 59. P. 148.
4. Мелькер А.И., Михайлин А.И., Кузнецова Т.Е. // Механика композит. материалов. 1979. № 4. С. 720.
5. Григорян Г.А., Зархин Л.С., Маневич Л.И. // Тез. докл. VIII Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. М.: Московский лесотехн. ин-т. 1981. С. 80.
6. Мелькер А.И., Кузнецова Т.Е. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 4. С. 1039.
7. Мелькер А.И., Кузнецова Т.Е. // Физика твердого тела. 1977. Т. 19. № 8. С. 1531.
8. Мелькер А.И., Кузнецова Т.Е., Владимиров А.Е. // Механика композит. материалов. 1980. № 3. С. 387.
9. Мелькер А.И., Михайлин А.И. // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. № 6. С. 1746.
10. Михайлин А.И., Мелькер А.И. // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 8. С. 2518.
11. Михайлин А.И., Мелькер А.И. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 1. С. 15.
12. Зайцев М.Г., Разумовская И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 6. С. 461.

13. Зархин Л.С., Шеберстов С.В., Панфилович Н.В., Маневич Л.И. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 4. С. 644.
14. Zarkhin L.S., Manevitch L.I., Enikolopian N.S. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 26. P. 431.
15. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. С. 540.
16. Enikolopian N.S., Zarkhin L.S., Prut E.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. P. 2291.
17. Dickinson J.T., Jensen L.C., Langford S.C., Dion R.P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 4. P. 779.
18. Зархин Л.С. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1550.
19. Brenner D.W. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 15. P. 9458.
20. Robertson D.H., Brenner D.H., White C.T. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 43. P. 15721.
21. Glosli J.N., Ree F.H. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. № 23. P. 4659.
22. Qi L., Sinnott S.B. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 55. № 11. P. 6883.
23. Belytschko T., Xiao S.P., Schatz G.C., Ruoff R.S. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 23. P. 235430.
24. Ландau Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. М.: Наука, 1965. С. 33.
25. Rapaport D.C. The Art of Molecular Dynamics Simulation, London: Cambridge Univ. Press, 1998.
26. Nosé S. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 2. P. 511.
27. Hoover W.G. // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. № 6. P. 1695.

## Simulation of Mechanical Rupture of a Polyethylene Macromolecule by Methods of Molecular Dynamics

**T. Yu. Astakhova\*, G. A. Vinogradov\*, V. A. Dmitrieva\*, and L. S. Zarkhin\*\***

\*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

\*\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—The mechanical extension and rupture mechanisms of a PE macromolecule were studied by methods of molecular dynamics using the Brenner and Morse potentials. A numerical simulation was performed in a wide range of strain rates (10–1000 m/s) and temperatures (100–700 K). The behavior of the chain prior to its rupture may be described by two limiting cases: quasi-equilibrium (high temperatures and low strain rates) and dynamic (low temperatures and high strain rates). The specific features of rupture are explained by a change in the potential energy surface geometry under deformations, when, with increasing interatomic distance, an isoenergy valley corresponding to a concordant change in the bond lengths appears on the potential energy surface. A detailed description of the numerical simulation procedure is presented.