

УДК 541.64:539.2

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В АНИЗОТРОПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЩЕТКАХ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ СФЕРИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ. МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ¹

© 2007 г. А. А. Даринский*, А. И. Тушицына**, М. Р. Allen***, I. Emri****

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

**Институт проблем машиноведения Российской академии наук
199178 Санкт-Петербург, Большой пр., 61

***Department of Physics, University of Warwick
Coventry CV4 7AL, United Kingdom

****Center of Experimental Mechanics
University of Ljubljana, Slovenia

Поступила в редакцию 09.11.2006 г.

Принята в печать 16.02.2007 г.

Методом молекулярной динамики исследовано изменение структуры полимерной щетки, цепи которой состоят из анизотропных мономеров, при заполнении объема системы свободными сферическими частицами. При некотором значении концентрации сферических частиц внутри щетки происходит микрофазное разделение. Вблизи стенки формируется микрофаза, содержащая малое количество изотропных частиц и характеризующаяся высокой плотностью и упорядоченностью мономеров. На периферии щетки локализована неупорядоченная микрофаза с низкой плотностью мономеров и высокой концентрацией сферических частиц. Микрофазы отделены друг от друга четкой границей. По мере дальнейшего увеличения концентрации изотропных частиц упорядоченная микрофаза расширяется до тех пор, пока не распространится на весь объем щетки. Обнаружено также, что в упорядоченном состоянии щетка образует ЖК-структуры различного типа, а именно: смектическую – при относительно низких значениях и нематическую – при более высоких значениях концентрации шаров.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные щетки – слои, образованные полимерными цепями, привитыми за один конец к непроницаемой поверхности и погруженными в растворитель, представляют собой характерный пример приповерхностныхnanoструктур. Их можно также рассматривать как сравнительно простые модели для теоретического и экспериментального изучения целого ряда неоднородных по составу систем на микроскопическом уровне [1–6]. Закономерности структурных переходов в щетках при изменении характера взаимодействия

между мономерами, качества растворителя, температуры, плотности прививки цепей могут быть распространены на множество технических и природных объектов, таких как полимерные смазки и покрытия, ПАВ, клеточные мембранны и т.п.

Специальный интерес представляют щетки, образованные цепями, частично или полностью состоящими из жестких мезогенных сегментов, характеризуемых ориентационной анизотропией взаимодействий или геометрической анизотропией. Геометрическая анизотропия определяется отношением длины сегмента l к его толщине a : $p = l/a$. Будем в дальнейшем называть такие щетки анизотропными. Анизотропные щетки способны к ЖК-упорядочению при уменьшении температуры (термотропный ЖК-переход) или при росте концентрации геометрически анизотроп-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32450), Программы Отделения химии и наук о материалах РАН и фонда INTAS (грант 05-1000004-7747).

E-mail: adar@imc.macro.ru (Даринский Анатолий Анатольевич).

ных мезогенных групп (лиотропный ЖК-переход).

Термотропные фазовые переходы в анизотропных щетках обусловлены увеличением энергии ориентационных взаимодействий по сравнению с тепловой энергией, т.е. термодинамическими причинами. Такие переходы были достаточно подробно изучены за последние несколько лет [7–10]. Было показано, что для анизотропной щетки возможны три состояния с различной степенью упорядоченности цепей – состояние обыкновенной набухшей щетки (СВ), жидкокристаллическое состояние (LC) и микросегрегированное (двухфазное) промежуточное состояние (MSB). Переход от неупорядоченного СВ-состояния щетки к упорядоченному LC-состоянию через MSB-состояние является фазовым переходом первого рода и происходит при определенной критической температуре.

Лиотропные ЖК-переходы в анизотропных щетках исследованы в значительно меньшей степени.

Хорошо известно [11–16], что растворы цепных молекул, состоящих из геометрически анизотропных мономеров, при повышении концентрации полимера способны образовывать нематическую и смектическую ЖК-фазы путем фазовых переходов. Однако возрастание концентрации цепей в анизотропной щетке при увеличении плотности приводит к фазовому переходу. В этом случае наблюдается лишь постепенный рост упорядоченности мономеров щетки, вызванный непрерывным увеличением растяжения цепей. Результатом теоретических исследований [17, 18] является вывод о том, что лиотропный фазовый переход в щетке, состоящей из цепей с мезогенными сегментами, возможен лишь при действии факторов, увеличивающих плотность звеньев в щетке и уменьшающих ее высоту и степень растяжения цепей. К таким факторам относится, например, сжатие щетки или ухудшение качества растворителя.

Представляет интерес вопрос о возможности лиотропных фазовых переходов в щетке, состоящей из цепей с чисто отталкивающим взаимодействием между сегментами. Очевидно, в данном случае состояние системы определяется геометрическими факторами: размерами и формой частиц и энтропийно наиболее выигрышным спосо-

бом их упаковки. В частности, нас интересовало поведение обыкновенной набухшей (СВ) щетки с цепями, состоящими из геометрически анизотропных сегментов, при добавлении в систему изотропных сферических частиц.

В ряде работ, опубликованных в течение последних десяти лет [19–23], исследовалась проблема разделения смесей, состоящих из жестких частиц различной формы. В частности, авторы [19] методом молекулярной динамики изучали смесь палочкообразных молекул с параметром $r = 8$ и жестких частиц, имеющих форму шара. Было показано, что фазовое состояние такой смеси определяется двумя факторами – степенью заполнения объема и соотношением концентраций частиц двух типов. При достаточно высокой общей плотности частиц ($>50\%$ от максимально возможной) и не слишком высокой доле шаров в смеси ($<60\%$) исследуемая совокупность частиц представляет собой двухфазную систему – упорядоченная ЖК-фаза отделена от изотропной фазы с высокой концентрацией жестких шаров. Интересно отметить, что смектическая ЖК-фаза, образуемая такой смесью, реализуется в виде последовательности упорядоченных ЖК-слоев палочковидных молекул, разделенных слоями, состоящими из шарообразных частиц. В работах [20–23] была развита энтропийная теория ЖК-фазовых переходов в бинарных смесях жестких сфероцилиндров различной длины. Сфероцилиндр – это цилиндр, к двум основаниям которого примыкают полусфера такого же диаметра. В качестве специального случая в работе [23] была рассмотрена смесь, состоящая из жестких сфероцилиндров с $h = 7D$ (h – высота цилиндра, D – диаметр сферы) и жестких шаров такого же диаметра. Фазовая диаграмма, полученная для указанной системы, показывает, что при достаточно высокой степени заполнения объема фазовое разделение наблюдается и при значительном преобладании шаров в смеси.

Эти результаты дают основание для предположения, что фазовое разделение анизотропных и изотропных по форме частиц возможно и в случае щетки из цепей с мезогенными сегментами при заполнении объема системы сферическими молекулами. Ранее подобные модели, насколько нам известно, теоретически и экспериментально не изучались.

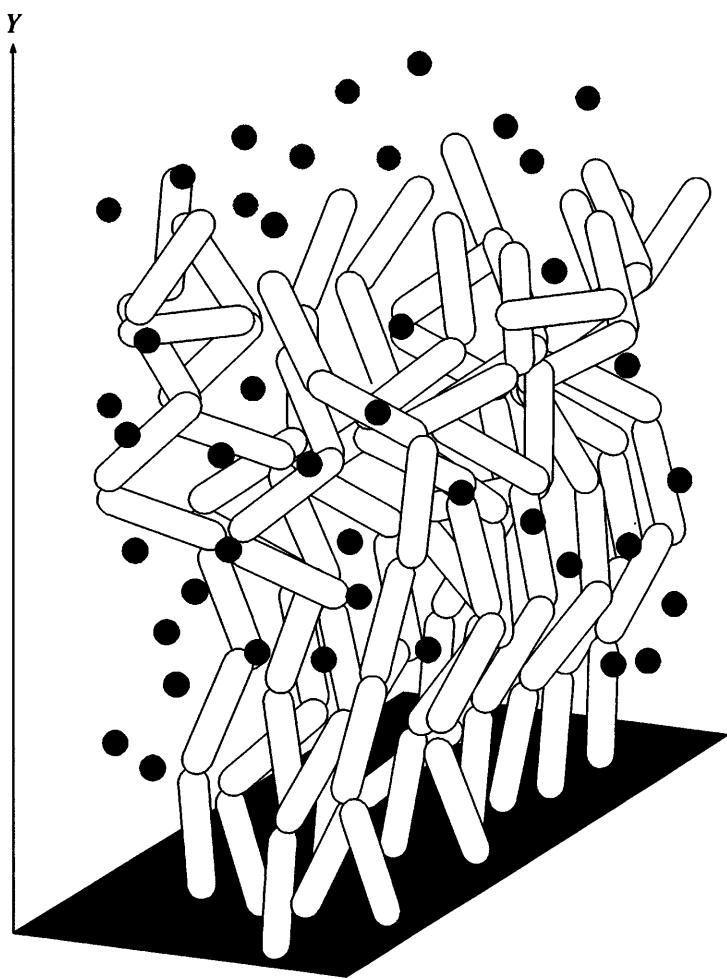


Рис. 1. Модель системы, образованной анизотропной полимерной щеткой и свободными изотропными частицами.

МОДЕЛЬ И МЕТОД

Исследовали геометрически анизотропную щетку из 16 цепей, каждая из которых состояла из 20 одинаковых сфероцилиндров, соединенных упругими связями. Высота цилиндра h равна $3D$, где D – диаметр основания цилиндра.

В качестве тестового объекта рассматривали изотропную щетку из 16 цепей, образованных сферическими частицами с диаметром D , соединенными такими же связями, что и сфероцилиндры в анизотропной щетке. Контурную длину цепи в изотропной щетке выбирали равной длине анизотропной щетки, т.е. каждая цепь содержала 80 сферических мономеров.

Щетку помещали в молекулярно-динамическую ячейку. Вдоль осей X и Z декартовой системы координат вводили периодические граничные

условия. Первый мономер каждой из цепей в щетках соединялся упругой связью с поверхностью $Y = 0$. Ячейку частично заполняли сферами, идентичными мономерам в изотропных цепях (рис. 1).

Парные взаимодействия между сферами описываются отталкивающим потенциалом Леннарда–Джонса

$$U_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 + 1/4) \quad \text{при } r \leq 2^{1/6}\sigma \\ U_{\text{LJ}}(r) = 0 \quad \text{при } r > 2^{1/6}\sigma \quad (1)$$

Здесь σ и ϵ – параметры Леннарда–Джонса, которые были приняты за единицы длины и энергии соответственно, r – расстояние между центрами

масс частиц. Значение D принимали равным единице длины: $D = \sigma \equiv 1$.

Для описания парных взаимодействий между сфероцилиндрическими мономерами использовали "мягкий" отталкивающий потенциал Kihara [24, 25]:

$$U_{sc}(c) = 4\epsilon((\sigma/c)^{12} - (\sigma/c)^6 + 1/4) \quad \text{при } c/\sigma < 2^{1/6}$$

$$U_{sc}(c) = 0 \quad \text{при } c/\sigma > 2^{1/6} \quad (2)$$

(c – кратчайшее из возможных расстояний между точками длинных осей цилиндров двух взаимодействующих сегментов).

Потенциал парного взаимодействия леннард-ジョンсовской частицы со сфероцилиндром $U_{LJsc}(c')$ определяется выражением вида (2), в котором c' – кратчайшее расстояние от центра сферы до длинной оси цилиндра мезогенного сегмента. На рис. 2а приведены графики функции $U_{sc}(r)$ при различных ориентациях \mathbf{e}_i и \mathbf{e}_j , где r – расстояние между центрами масс, а \mathbf{e}_i и \mathbf{e}_j – единичные векторы, направленные вдоль длинных осей сфероцилиндров i и j . На рис. 2б представлены аналогичные графики для функции $U_{LJsc}(r)$.

Валентные связи между соседними мономерами в цепях задавали упругим потенциалом

$$U_b = 0.5K_b(l - l_0) \quad (3)$$

Здесь l – расстояние между центрами концевых полусфер соседних сфероцилиндров или расстояние между центрами шаров (в случае изотропной щетки). Такой же потенциал связывает первое звено каждой цепи с точкой прививки на стенке.

В нашей модели $K_b = 400\epsilon/\sigma^2$, $l_0 = 1.12$. При таком выборе K_b величина $|l - l_0|/l_0$ обычно не превышала 0.10–0.15.

Для сферических частиц решаются уравнения Ньютона для поступательного движения центра масс каждой частицы в системе:

$$\partial \mathbf{r}_i / \partial t = \mathbf{v}_i \quad (4)$$

$$m_i \partial \mathbf{v}_i / \partial t = \mathbf{f}_i, \quad i = 1, \dots, N, \quad (5)$$

где \mathbf{r}_i – радиус-вектор центра масс i -й частицы, m_i – масса, \mathbf{v}_i – вектор скорости центра масс i -й ча-

стицы, $\mathbf{f}_i = \nabla U^{(i)}(\mathbf{r}_i)$, N – число частиц в системе, $U^{(i)}$ – суммарный потенциал взаимодействий данной частицы с другими частицами в системе.

Для сфероцилиндров наряду с решением уравнений, аналогичных (4) и (5) для поступательного движения центров масс, одновременно решаются уравнения, описывающие вращательное движение сфероцилиндров. Они имеют вид

$$\partial \mathbf{e}_i / \partial t = \mathbf{w}_i \quad (6)$$

$$M_i (\partial \mathbf{w}_i / \partial t)_{\perp} = [\mathbf{G}_i \mathbf{e}_i] \quad (7)$$

Здесь \mathbf{w}_i – вектор скорости вращательного движения i -й частицы, M_i – момент инерции i -го сфероцилиндра относительно центра масс, \mathbf{G}_i – момент внешней силы относительно центра масс i -й частицы, квадратные скобки означают векторное произведение, индекс \perp – компоненту вектора, нормальную к \mathbf{e}_i . Интегрирование уравнений движения (4)–(7) во время основного цикла моделирования осуществляли по ступенчатому алгоритму Верле для NVT-ансамбля, т.е. при постоянных числе частиц, объеме и температуре системы. В процессе приготовления заданной NVT-системы ячейку подвергали сжатию при постоянном давлении P , при этом применялся ступенчатый алгоритм для NPT-ансамбля. Постоянство температуры системы поддерживали с помощью процедуры термостатирования: после каждого шага интегрирования уравнений движения значения v_i приводили к виду: $v'_i = v_i (T_{fix}/T_{trans})^{1/2}$, $w'_i = w_i (T_{fix}/T_{rot})^{1/2}$, где T_{fix} – заданная температура, $T_{trans} = 2E_{trans}/(3k_B(N-1))$ – фактическая температура трансляционного движения частиц, $T_{rot} = E_{rot}/(k_B N_{sc})$ – фактическая температура вращательного движения сфероцилиндров, E_{trans} и E_{rot} – полная кинетическая энергия трансляционного и вращательного движения частиц соответственно, N_{sc} – общее число сфероцилиндров, k_B – постоянная Больцмана. Значения v'_i , w'_i являлись исходными для следующего шага молекулярной динамики.

Непроницаемая стенка задавалась следующим образом: на каждом шаге для всех частиц проверяли условия

$$\Delta_d \equiv (r_{yi} - 0.5\sigma) \geq \delta \quad (8)$$

$$\Delta_u \equiv (H_{box} - (r_{yi} + 0.5\sigma)) \geq \delta, \quad (8')$$

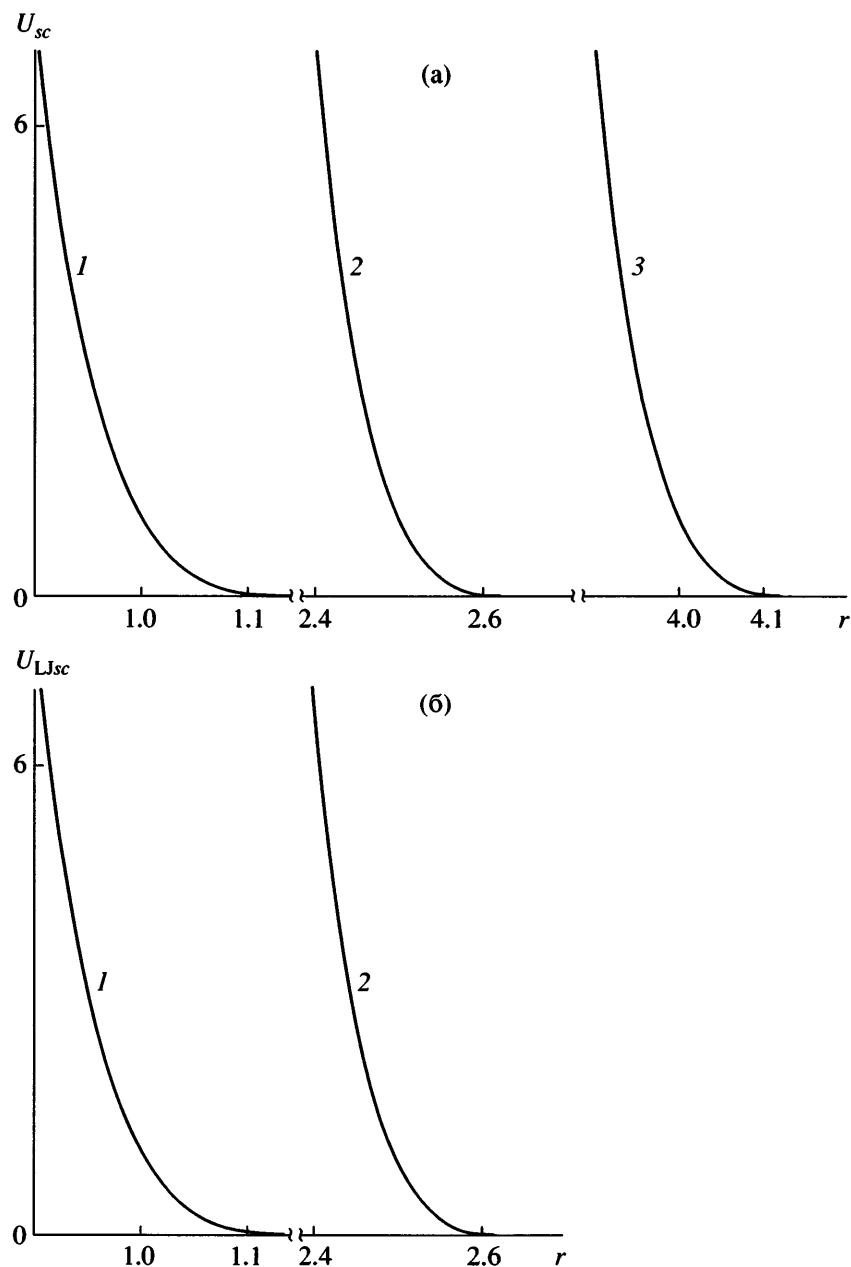


Рис. 2. Графики зависимости потенциала парных взаимодействий от расстояния между центрами масс частиц. а – Потенциал взаимодействия сфероцилиндров с радиусами-векторами центров масс \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j ; 1 – $[(\mathbf{e}_i \mathbf{e}_j)] = 1$, $(\mathbf{e}_i \mathbf{r}_{ij}) = 0$, где $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, круглые скобки обозначают скалярное произведение; 2 – $(\mathbf{e}_i \mathbf{e}_j) = 0$, $(\mathbf{e}_i \mathbf{r}_{ij}) = 0$; 3 – $[(\mathbf{e}_i \mathbf{e}_j)] = 1$, $(\mathbf{e}_i \mathbf{r}_{ij}) = |\mathbf{r}_{ij}|$. б – Потенциал взаимодействия сфероцилиндра с радиусом-вектором центра масс \mathbf{r}_i и сферы с радиусом-вектором центра \mathbf{r}_j : 1 – $(\mathbf{e}_i \mathbf{r}_{ij}) = 0$; 2 – $[(\mathbf{e}_i \mathbf{r}_{ij})] = |\mathbf{r}_{ij}|$.

где r_{yi} – у-координата центра изотропной частицы или у-координата центра ближайшей к стенке полусферы анизотропной частицы, H_{box} – высота молекулярно-динамической ячейки, $\delta = 0.01$. Если условие (8) не выполняется, частица “отскакивает” от нижней стенки, т.е.

$$\begin{aligned} v_{yi}^{\text{new}} &= |v_{yi}| \\ w_{yi}^{\text{new}} &= |w_{yi}| \\ r_{yi}^{\text{new}} &= r_{yi} + \Delta_d \end{aligned} \quad (9)$$

$(v_{yi}, v_{yi}^{\text{new}}, w_{yi}, w_{yi}^{\text{new}})$ – у-компоненты векторов скорости поступательного и вращательного (для

сфераоцилиндров) движения i -й частицы в момент соударения и после соударения со стенкой соответственно, r_{yi}^{new} – у-компоненты радиус-вектора центра частицы после соударения).

При нарушении условия (8') частица отскакивает от верхней стенки:

$$\begin{aligned} v_{yi}^{\text{new}} &= -|v_{yi}| \\ w_{yi}^{\text{new}} &= -|w_{yi}| \\ r_{yi}^{\text{new}} &= r_{yi} - \Delta_u \end{aligned} \quad (9')$$

Предварительным этапом исследования являлось моделирование поведения щетки в “пустой” молекулярно-динамической ячейке при различных значениях плотности прививки цепей d (число цепей на единицу площади). Горизонтальные размеры ячейки определялись выбранным значением плотности прививки d : минимальное и максимальное значения d составляли 0.02 и 0.37, что отвечает горизонтальным размерам ячейки 28×28 и 6.57×6.57 . Вертикальный размер (высота) ячейки устанавливался в зависимости от высоты щетки при данном d ; значение высоты ячейки при минимальной плотности прививки было равно 64, при максимальной – 80.2.

При моделировании поведения щетки в присутствии свободных частиц плотность прививки d выбирали равной 0.12, и размеры основания ячейки составляли 11.5×11.5 . При такой плотности прививки макромолекулы перекрываются, что приводит к вытягиванию цепей, но при этом степень упорядочения мономеров, обусловленная только растяжением цепей, еще не слишком высока.

Первоначальную конфигурацию анизотропной щетки создавали на простой кубической решетке с постоянной решетки σ следующим образом. На плоскости $Y = 0$ задавали точки прививки с координатами $(x, 0, z)$, где переменные x, z принимают значения 0, 7, 14, 21, что соответствует плотности прививки $d \approx 0.02$. Вдоль осей X и Z вводили периодические граничные условия. Конфигурацию каждой из 16 цепей задавали методом случайных блужданий без самопересечений на участке решетки, ограниченном параллелепипедом с высотой $H_{\text{box}} = 64$ (как правило, она превышала высоту щетки на 10–12). Основанием параллелепипеда являлся квадрат с вершинами в точ-

ках с координатами $(x + m, 0, z + m)$, где $(x, 0, z)$ – координаты точки прививки цепи; $m = \pm 3$. Каждый мономер занимает на решетке четыре последовательных узла в случайно выбранном направлении из пяти возможных $\pm X, +Y, \pm Z$, причем первый узел (начало) ($n + 1$)-го мономера ($n = 1, 2 \dots 20$) есть точка с координатами $x, y + 1, z$, где x, y, z – координаты конца (четвертого узла) предыдущего n -го мономера. После построения всех цепей свободные узлы решетки заполняли сферическими частицами с некоторым шагом h_x, h_y, h_z вдоль каждой из осей. Значения h_x, h_y, h_z подбирали для каждой стартовой конфигурации отдельно в зависимости от величины заданной концентрации частиц.

Исходную конфигурацию для изотропной щетки готовили по аналогичному алгоритму.

Массу всех частиц в наших расчетах принимали равной единице ($m_{\text{LJ}} = m_{\infty} = m = 1$). В качестве единицы времени использовали характерное время потенциала Леннарда–Джонса $\tau = \sigma(m/\epsilon)^{1/2}$. Шаг интегрирования для разных систем и для различных стадий моделирования варьировали в пределах $(4 \times 10^{-3}\tau) \dots (6 \times 10^{-3}\tau)$. Направления векторов скоростей поступательного движения частиц v_i задавали на решетке случайным образом, а их значения принимали равными $(3k_B T_{\text{in}}/m)^{1/2}$ для всех частиц. (T_{in} – некоторая начальная температура системы.) Значения начальных скоростей вращательного движения сфераоцилиндров $w = (2k_B T_{\text{in}}/M)^{1/2}$, где M – момент инерции сфераоцилиндра. Векторы w_i в исходной системе ориентировали вдоль направлений, перпендикулярных e_i .

На следующем этапе вводили потенциалы взаимодействия, запускали процесс моделирования, и для достижения значений $d > 0.02$ исходную систему сжимали вдоль осей X и Z при постоянном внешнем давлении P до необходимых размеров. В ряде случаев на этом этапе ячейку сжимали или расширяли вдоль оси Y . Периодичность распределения точек прививки в процессе деформации ячейки сохранялась. Постоянное давление при сжатии системы поддерживали с помощью баростата Нозе–Хувера. Величины P и T_{in} выбирали таким образом, чтобы обеспечить достаточно быстрое сжатие и при этом не допустить разрыва связей или возникновения сверхвысоких локальных плотностей в системе. После того, как

ячейка принимала заданные размеры, начиналось моделирование NVT-ансамбля. Полное время моделирования каждого ансамбля составляло $(40 \times 10^3\tau) - (45 \times 10^3\tau)$. Температура для большинства систем равна $1.5 \epsilon/k_B$. В некоторых случаях для ансамблей с высокой плотностью приходилось повышать температуру до $1.8 - 2.0 \epsilon/k_B$ из-за крайне медленного процесса ("замерзания" системы) при более низких T .

Средние по ячейке объемные доли мономеров $\langle \rho_{\text{mon}} \rangle$ и свободных частиц $\langle \rho_{\text{fr}} \rangle$ определяли следующим образом:

$$\langle \rho_{\text{mon}} \rangle = N_{\text{mon}} V_{\text{mon}} / V_{\text{box}}$$

$$\langle \rho_{\text{fr}} \rangle = N_{\text{fr}} V_{\text{fr}} / V_{\text{box}},$$

где N_{fr} , N_{mon} – общее число свободных частиц и общее число мономеров в молекулярно-динамической ячейке соответственно, V_{fr} , V_{mon} – объем одной свободной частицы и объем одного мономера, V_{box} – объем ячейки.

Первоначально были исследованы восемь анизотропных щеток с различными значениями N_{fr} при постоянном значении $V_{\text{box}} = 11.5 \times 11.5 \times 64$; величина $\langle \rho_{\text{fr}} \rangle$ для этих систем принимала значения 0, 0.27, 0.30, 0.33, 0.34, 0.36, 0.38 и 0.42.

Для проверки устойчивости результатов к способу приготовления начальной конфигурации были проведены расчеты четырех систем, где стартовые конфигурации создавали путем одностороннего сжатия ячейки, начиная с $\langle \rho_{\text{fr}} \rangle = 0.27$, до значений, соответствующих $\langle \rho_{\text{fr}} \rangle = 0.33, 0.34, 0.36$ и 0.37.

Для характеристики структуры щетки рассчитывали средние по времени профили объемных плотностей $\rho_{\text{mon}}(y)$ и $\rho_{\text{fr}}(y)$ мономеров и свободных частиц вдоль оси Y , профили параметра порядка $s(y)$ и y -компоненты директора $dr(y)$ (для анизотропной щетки), функцию распределения $g(y)$ свободных концов цепей вдоль оси Y . Для получения профилей все пространство ячейки разбивали на слои толщиной σ , ограниченные плоскостями XZ , и для каждого слоя находили свои характеристики. Объемную плотность частиц в слое $y = 1, 2, \dots, n$ вводили следующим образом: $\rho(y) = \sum_j V_j / V_y$ (V_j – объем, занимаемый частицей j в слое y , V_y – объем слоя).

Параметр порядка $s(y)$ в слое у анизотропной щетки принимали равным максимальному собственному числу матрицы с элементами $Q_{mn}(y) = 1/2 \langle (3e_m(y)e_n(y) - \delta_{mn}) \rangle$, где угловые скобки означают среднеарифметическое по всем частицам в слое, e_m , e_n – координаты единичного вектора мономера; δ_{mn} – символ Кронекера; $m, n = x, y, z$. Директор в каждом слое определяли как собственный вектор, соответствующий максимальному собственному значению матрицы $Q_{mn}(y)$.

Критерием стабилизации системы являлось постоянство во времени средних (средневзвешенных) по высоте щетки значений плотности ρ_{av} и параметра порядка s_{av} мономеров. Эти величины вычисляли следующим образом:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{av}} &= \sum \rho_{\text{mon}}(y)^2 / \sum \rho_{\text{mon}}(y) \\ s_{\text{av}} &= \sum s(y) \rho_{\text{mon}}(y) / \sum \rho_{\text{mon}}(y), \end{aligned} \quad (10)$$

где \sum означает суммирование по всем слоям y . Процессы сжатия щетки и упорядочения мономеров требуют максимальных затрат времени, поэтому являются определяющими для полного времени моделирования системы. Основной цикл моделирования завершали, если величины ρ_{av} и s_{av} оставались постоянными в пределах погрешности 5–7% в течение времени $\Delta t = 5 \times 10^3\tau$. Для получения средних по времени профилей плотности, параметра порядка и т.п. проводили дополнительный цикл моделирования стабильной системы в течение интервала $\Delta t = (4 \times 10^3\tau) - (5 \times 10^3\tau)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 и 4 представлены данные, характеризующие поведение анизотропной щетки в отсутствие сферических частиц при увеличении плотности прививки d . Видно, что по мере роста d щетка вытягивается вдоль оси Y (рис. 3а). При этом происходит постепенное увеличение параметра порядка для мономеров (рис. 3в, 3г, 4в), а также смещение y -координат свободных концов цепей к периферии щетки (рис. 3б).

Для щетки с низкой плотностью прививки ($d = 0.02$) профиль плотности хорошо аппроксимируется параболой

$$\rho_{\text{mon}}(z) = k(H^2 - z^2), \quad (11)$$

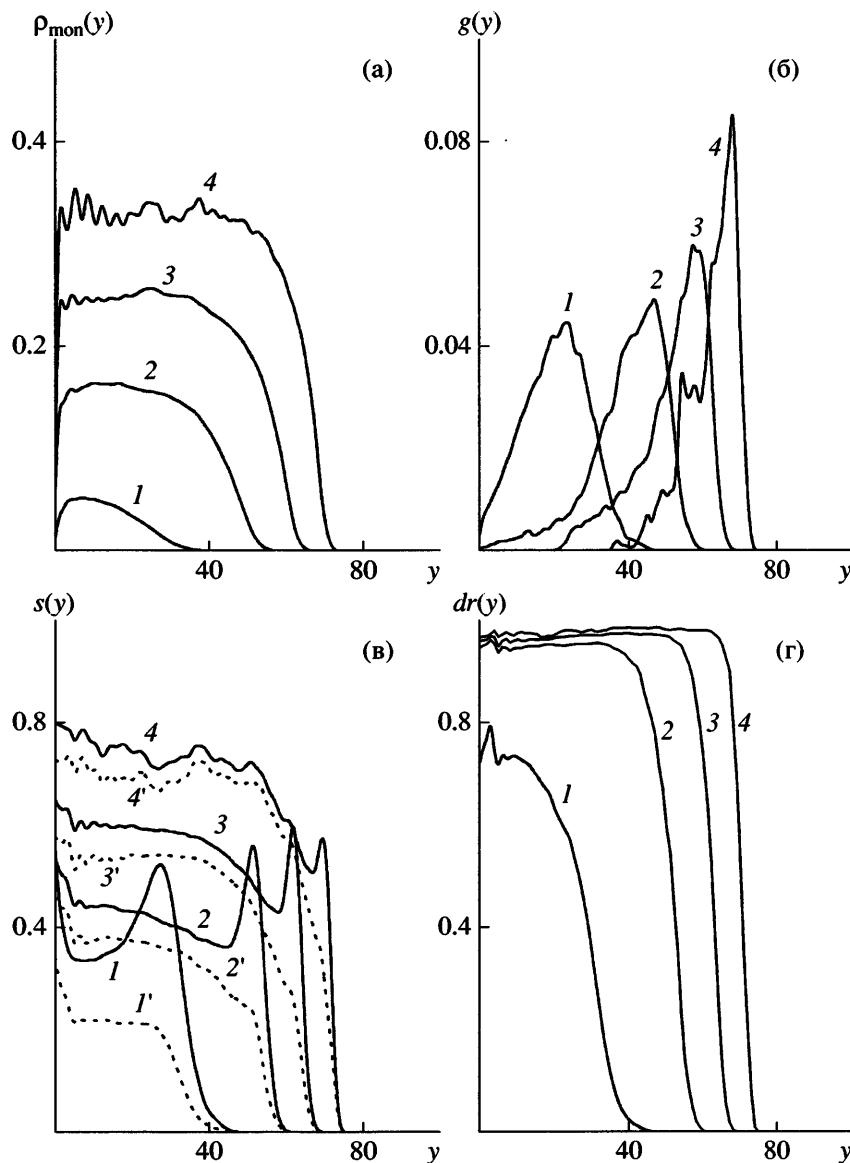


Рис. 3. Характеристики структуры анизотропной щетки в вакууме при значениях плотности прививки $d = 0.02$ (1), 0.12 (2), 0.24 (3) и 0.37 (4). а – Профили плотности мономеров $\rho_{\text{mon}}(y)$; б – функции распределения свободных концов цепей $g(y)$; в – профили параметра порядка $s(y)$; сплошные кривые соответствуют параметру порядка, определяемому как максимальное собственное число матрицы $Q_{mn}(y)$ (пояснения в тексте), штриховые – параметру порядка относительно директора, ориентированного вдоль оси Y ; г – профили y -компоненты директора $dr(y)$.

где $z = y/L$, $H = H/L$, H – высота щетки, L – контурная длина цепи, k – численный коэффициент. Высоту щетки в наших экспериментах определяли из хода зависимости $\rho_{\text{mon}}(y)$: она соответствовала значению y при $\rho_{\text{mon}}(y) \approx 0.001$.

Функция распределения свободных концов цепей $g(z)$ для щетки с $d = 0.02$ аппроксимируется формулой (рис. 4б)

$$g(z) = (3/H^3)z(H^2 - z^2)^{1/2} \quad (12)$$

Для щеток с более высокими значениями плотности прививки ($d = 0.12$ и выше) зависимости $\rho_{\text{mon}}(z)$ и $g(z)$ не соответствуют уравнениям (11), (12) (рис. 4а, 4б).

Выражения вида (11), (12) справедливы для изотропных щеток в хорошем растворителе (СВ-щеток) при не слишком сильном растяжении цепей. Такие щетки принято называть параболическими [9]. Известно, что изотропные щетки явля-

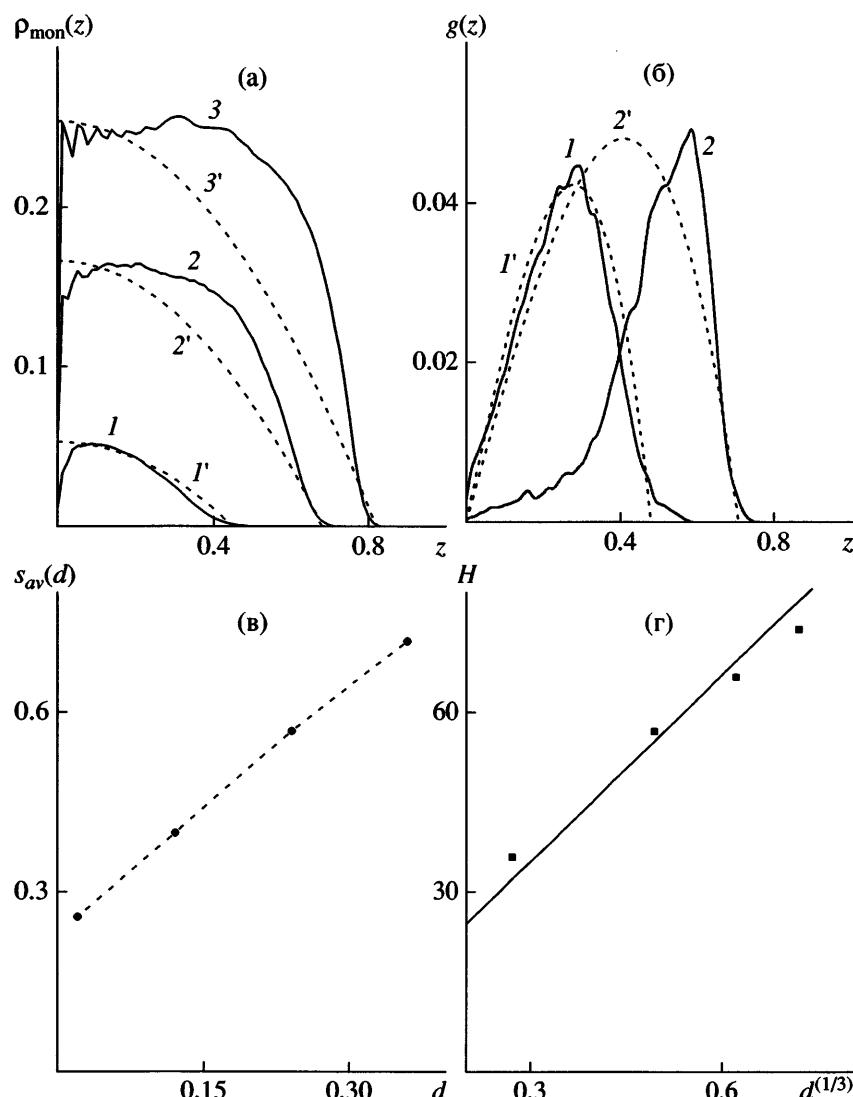


Рис. 4. а, б – Сравнение зависимостей $\rho_{\text{mon}}(z)$ и $g(z)$ для анизотропной щетки в вакууме с зависимостями, рассчитанными по формулам (11), (12) при разных значениях H ; $d = 0.02$ (1), 0.12 (2) и 0.24 (3). Аналитическим зависимостям соответствуют штриховые кривые ($I'-3'$); в – зависимость среднего параметра порядка s_{av} анизотропной щетки в вакууме от плотности прививки d ; г – зависимость высоты H анизотропной щетки в вакууме от $d^{1/3}$.

ются параболическими в достаточно широком диапазоне значений d . Так, для модели щетки на простой кубической решетке заметные отклонения от уравнений вида (11), (12) наблюдаются лишь при $d > 0.5$ [5–7]. Для щеток, состоящих из макромолекул с жесткими анизотропными сегментами, анизотропия мономеров является дополнительным фактором, определяющим растяжение цепей, поэтому область “параболичности” для таких щеток должна сдвигаться в сторону малых значений d , что и имеет место.

Зависимость H от $d^{1/3}$ – линейная (рис. 4г), что характерно для СВ-щеток в гауссовой области растяжения (гауссова область – область “упругих” растяжений цепей, при таких растяжениях $E \sim H^2$, где E – свободная энергия растяжения).

Таким образом, в рассматриваемом интервале плотностей прививки ($0.02 \leq d \leq 0.37$) анизотропная щетка с отталкивающими взаимодействиями между звеньями в вакууме существует в режиме СВ. Вакуум в этом случае является хорошим растворителем.

Для щетки с добавленными сферическими частицами моделирование проводили, как уже говорилось, при одном значении плотности прививки $d = 0.12$. На рис. 5 представлены данные, характеризующие зависимость средних значений параметров щетки ρ_{av} и s_{av} от общей концентрации свободных частиц в системе $\langle \rho_{fr} \rangle$. При $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.27$ ρ_{av} лишь незначительно увеличивается по сравнению с “пустой” щеткой, а степень упорядоченности щетки s_{av} остается практически неизменной. Резкий рост ρ_{av} и s_{av} наблюдается при изменении $\langle \rho_{fr} \rangle$ от 0.27 до 0.34. В диапазоне значений $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.34\text{--}0.38$ параметры ρ_{av} и s_{av} достигают максимальных значений, причем ρ_{av} меняется немонотонно: средняя плотность мономеров щетки несколько уменьшается на участке $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.34\text{--}0.36$ и снова увеличивается в области значений $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.36\text{--}0.38$. Отметим, что средние характеристики систем, отличающихся лишь начальными конфигурациями, достаточно близки (кривые 1 и 2).

Дальнейшее повышение концентрации сферических частиц до значения $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.42$ приводит к уменьшению параметров ρ_{av} и s_{av} .

Эти результаты показывают, что в области $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.27\text{--}0.34$ формируется новая структура щетки, характеризующаяся высокой плотностью и упорядоченностью мономеров. Новая структура не является устойчивой: при изменении концентрации свободных частиц в диапазоне $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.34\text{--}0.42$, видимо, происходят дальнейшие структурные превращения.

Более детальную картину дает анализ структурных характеристик щетки.

На рис. 6–9 приведены профили плотности, параметра порядка, у-компоненты директора, распределения свободных концов цепей, а также схематические изображения мгновенных конфигураций щетки в состоянии равновесия при различных концентрациях сферических частиц.

При $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.27$ (рис. 6а, 7а, 8а, 9а) щетка хорошо смешивается со сферическими частицами, профиль плотности мономеров (рис. 6а) мало отличается от профиля плотности для “пустой” щетки при той же плотности прививки. Наличие свободных частиц практически не влияет и на упорядоченность мономеров: параметр порядка во всем объеме щетки за исключением узкого

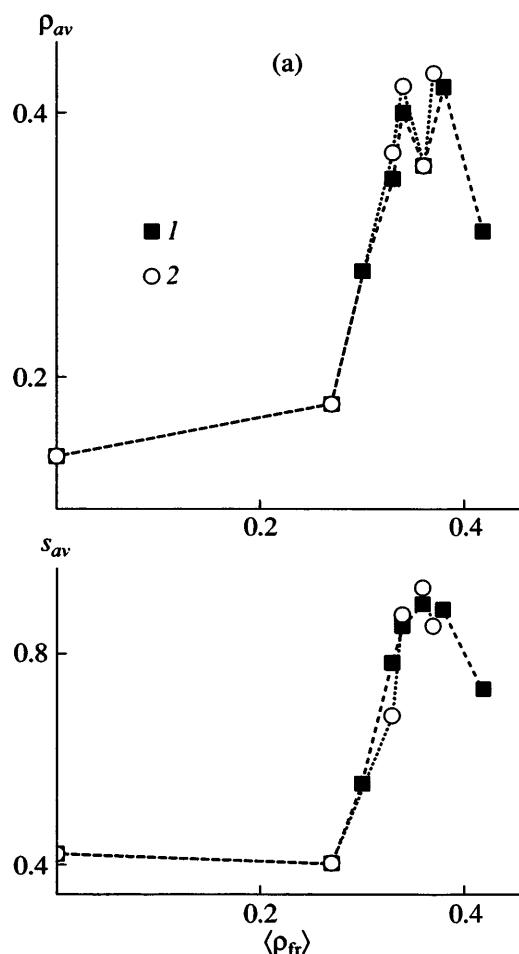


Рис. 5. Средние значения плотности мономеров анизотропной щетки ρ_{av} (а) и параметра порядка s_{av} (б) для систем с различными значениями концентрации свободных частиц $\langle \rho_{fr} \rangle$. Концентрацию свободных частиц увеличивали путем добавления частиц в систему с постоянным объемом (1) и путем сжатия системы с постоянным числом частиц (2).

пристенного слоя не превышает 0.4 (рис. 7а). (Максимум $s(y)$ в области малых $\rho_{mon}(y)$ является артефактом.) Директор ориентирован преимущественно вдоль нормали к поверхности прививки. Как и в пустой щетке, свободные концы цепей распределены вдоль всей высоты щетки, график функции распределения $g(y)$ представляет собой кривую с одним широким максимумом (горбом) (рис. 8а). Неупорядоченная структура цепей хорошо видна на рис. 9а, где схематически представлена одна из мгновенных равновесных конфигураций щетки (проекции длинных осей мономеров на плоскость yz).

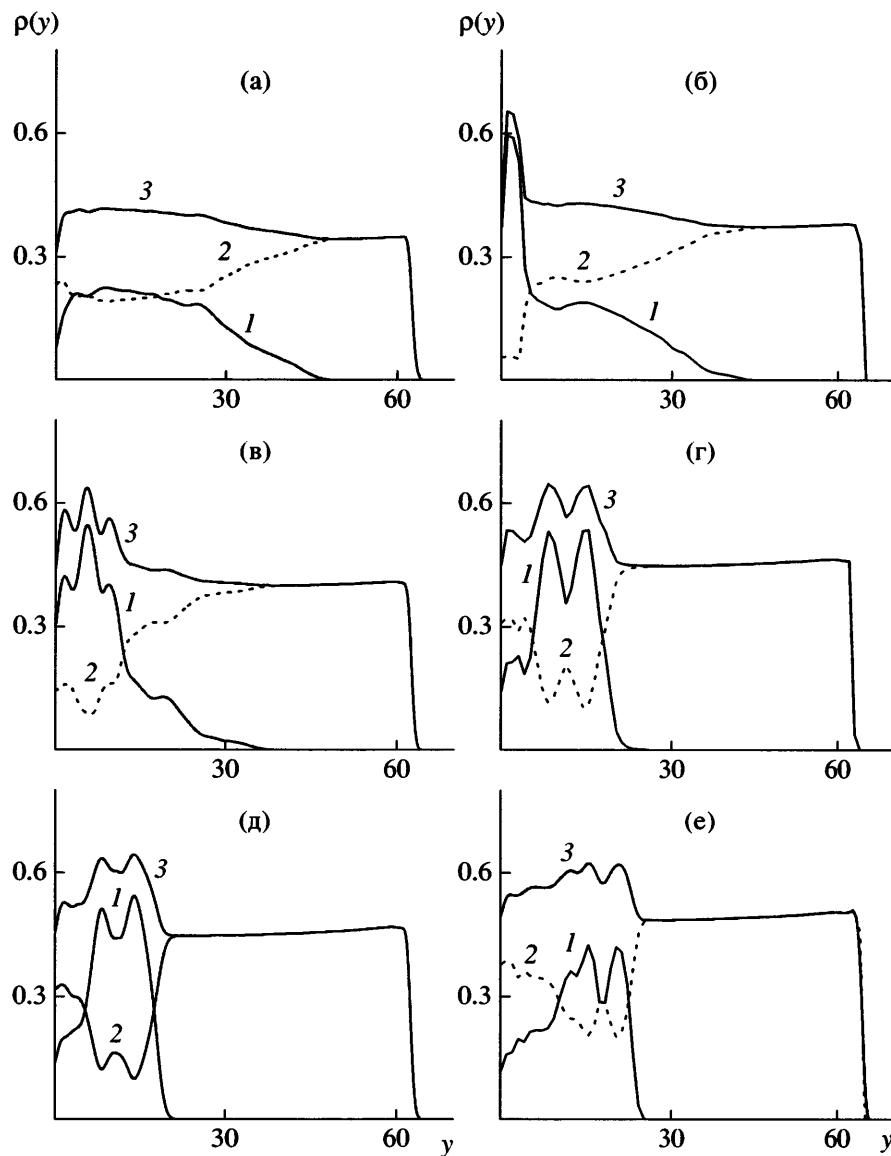


Рис. 6. Профили плотности мономеров анизотропной щетки (1), свободных частиц (2) и суммарный профиль (3) (кривая 3 есть сумма кривых 1 и 2) для систем с $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.27$ (а), 0.30 (б), 0.33 (в), 0.36 (г), 0.38 (д) и 0.42 (е).

При повышении $\langle \rho_{fr} \rangle$ до значений 0.30 состояние системы резко изменяется (рис. 6б, 7б, 8б). Внутри щетки образуются две микрофазы, разделенные четкой границей. Одна микрофаза локализована вблизи поверхности стенки и характеризуется высокой плотностью мономеров, высоким параметром порядка и низкой концентрацией изотропных частиц; другая микрофаза, распространяющаяся на область с более высокими значениями y , является неупорядоченной и характеризуется низкой плотностью мономеров и соответственно высоким содержанием сферических частиц. На графиках функции распределения

свободных концов цепей $g(y)$ в области малых значений y появляются несколько острых максимумов, при этом высота максимума в области высоких значений y уменьшается. Иными словами, часть цепей щетки находится в сжатом (сложенном) состоянии [9].

При повышении $\langle \rho_{fr} \rangle$ до 0.33 упорядоченная часть щетки заметно расширяется (рис. 6в, 7в, 8в). Число максимумов на функции распределения концов цепей увеличивается. На рис. 9б представлена мгновенная конфигурация щетки в микросегрегированном состоянии при $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.33$. Хоро-

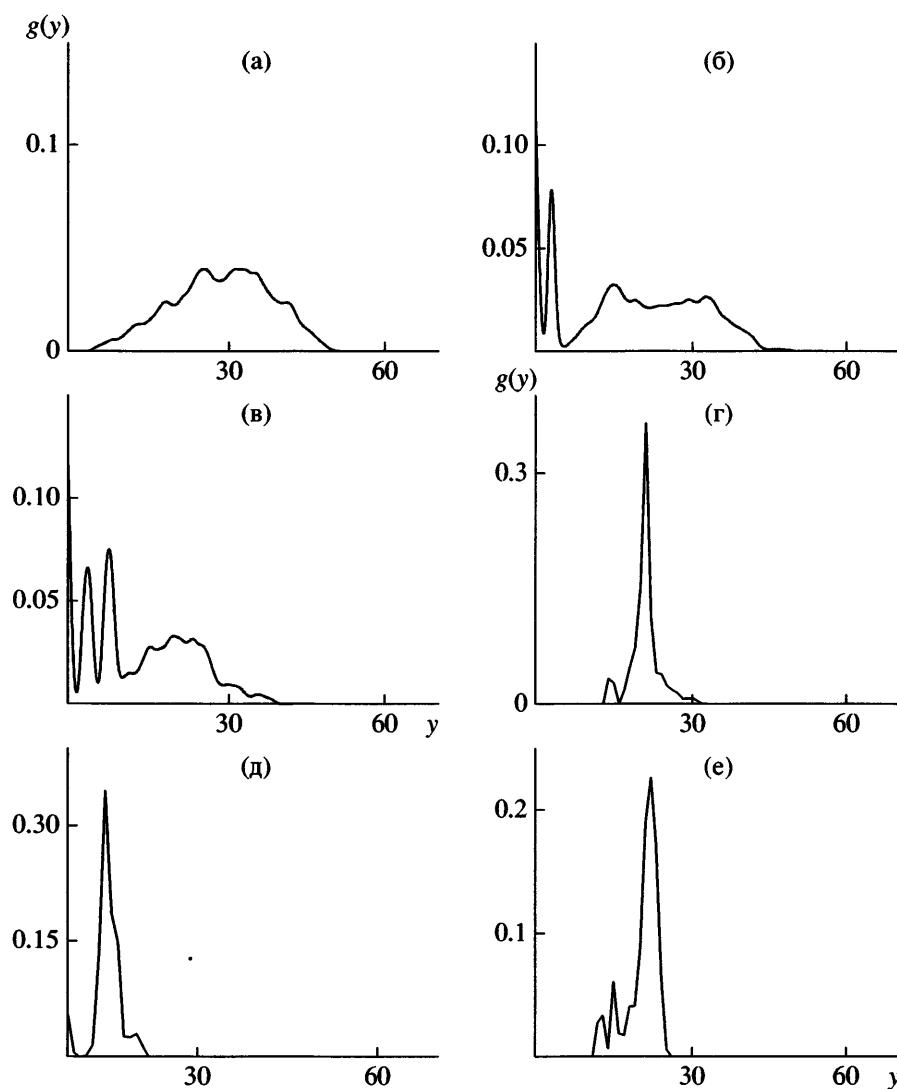


Рис. 7. Функции распределения свободных концов цепей анизотропной щетки $g(y)$ для систем с $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.27$ (а), 0.30 (б), 0.33 (в), 0.36 (г), 0.38 (д) и 0.42 (е).

шо видна упорядоченная укладка мономеров в области с их повышенной плотностью. О структуре щетки в этой области можно судить и по функции распределения центров масс мономеров $q(y)$ (рис. 10а):

$$q(y) = \sum_i \delta_{y(i)y},$$

где $y(i)$ – y -координата центра тяжести i -го мономера. Видно, что центры тяжести мономеров в упорядоченной области расположены регулярно вдоль оси Y , т.е. микрофаза, локализованная вблизи стенки, имеет квазисмектическую структуру.

При более высоких значениях плотности сферических частиц $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.36, 0.38$ (рис. 6г, 6д, 7г, 7д, 8г, 8д) макромолекулы щетки образуют высокоупорядоченную ЖК-структурную, охватывающую практически весь объем щетки. Параметр порядка достигает значений 0.88–0.89. Свободные концы цепей локализованы в узкой области на периферии щетки. Однако профили плотности мономеров и параметра порядка не имеют характерной для LC-состояния щетки прямоугольной формы, на графиках $\rho_{mon}(y)$ и $s(y)$ видны локальные максимумы и минимумы. Максимумам и минимумам $\rho_{mon}(y)$ соответствуют минимумы и максимумы плотности сферических частиц (рис. 6г, 6д).

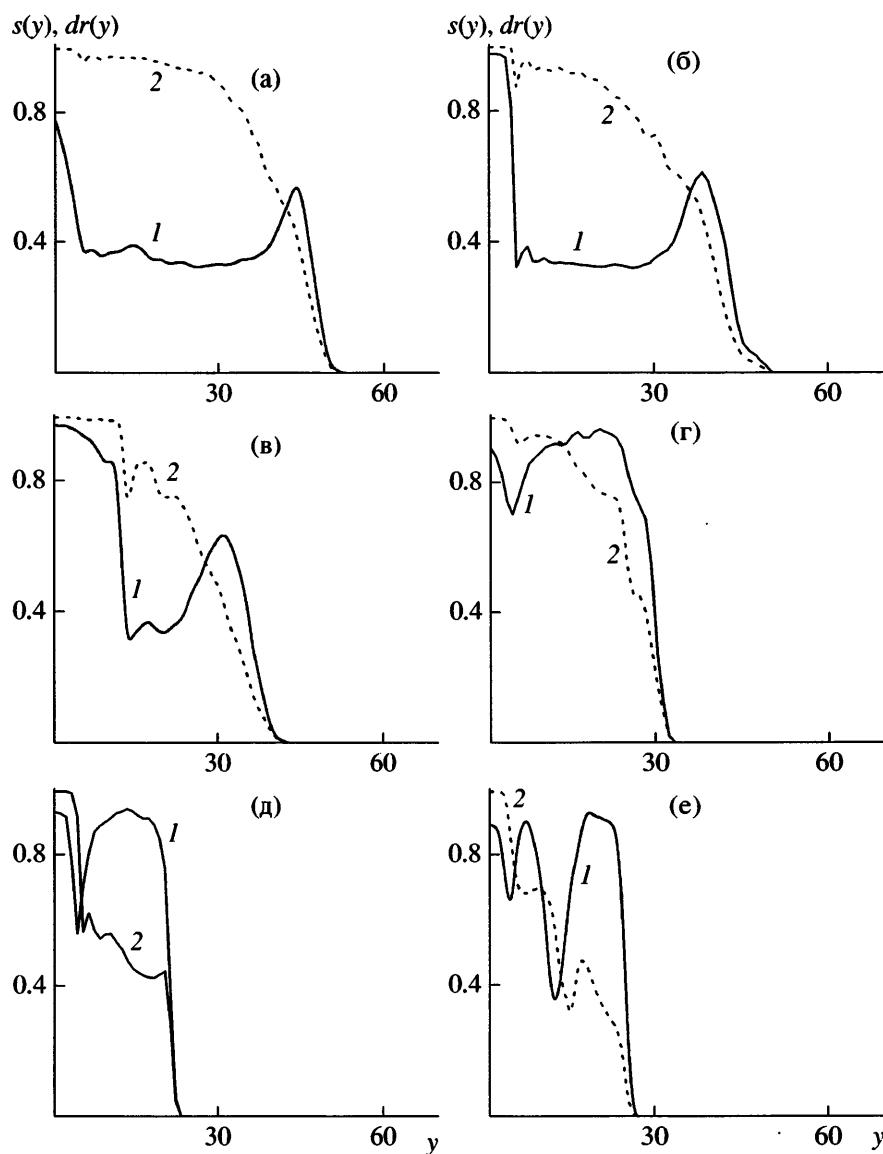


Рис. 8. Профили параметра порядка $s(y)$ (1) и y -компоненты директора $dr(y)$ (2) мономеров анизотропной щетки. $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.27$ (а), 0.30 (б), 0.33 (в), 0.36 (г), 0.38 (д) и 0.42 (е).

Рисунки 9в, 9г поясняют происхождение этих неоднородностей. Видно, что на “территории щетки” ($y < H$) существует область, недоступная для проникновения мономеров (“пустой” участок) и отделенная от основной области, занимаемой мономерами, четкой границей. Очевидно, что в этой микрообласти сосредоточены сферические частицы. Таким образом, внутри щетки происходит фазовое разделение сферацилиндров и шаров. Результат такого разделения – образование обособленных микрообластей, заполненных сферическими частицами, – доменов. Домены являются устойчивыми образованиями, их размеры практически не меняются за все время

цикла моделирования равновесной системы. Наличие доменов приводит к искажениям структуры щетки – перераспределению локальной плотности мономеров, изменению угла ориентации директора, появлению локальных минимумов на графике $s(y)$.

В области $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.36\text{--}0.38$, как следует из рис. 10б и 10в, осуществляется структурный переход от смектической ЖК-фазы щетки к нематической. Для системы с $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.36$ смектическая ЖК-структура щетки еще сохраняется, хотя и является сильно искаженной вследствие образования внутри щетки большой микрообласти, заполнен-

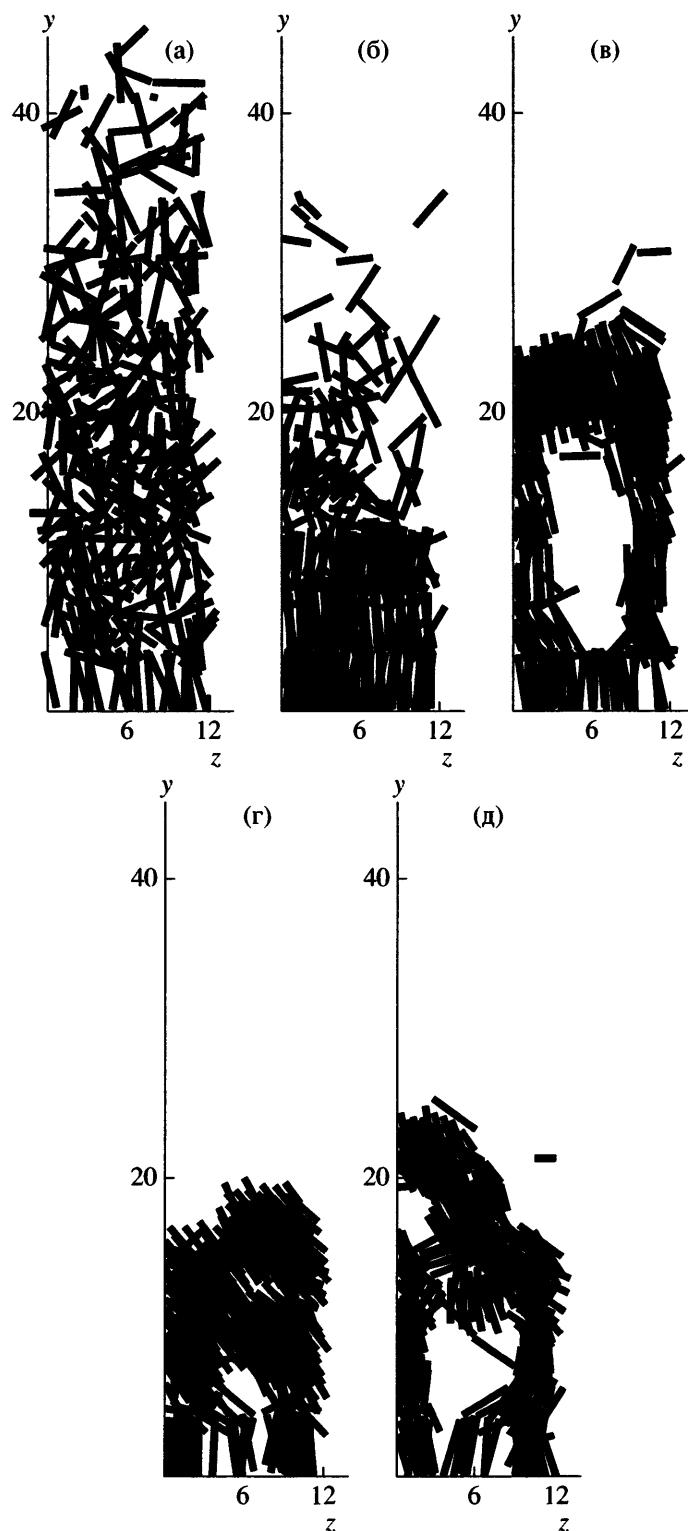


Рис. 9. Мгновенные конфигурации анизотропной щетки в состоянии равновесия. На рисунке представлены проекции длинных осей мономеров на плоскость уз. $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.27$ (а), 0.33 (б), 0.36 (в), 0.38 (г) и 0.42 (д).

ной свободными частицами (рис. 9в). При увеличении общей концентрации свободных частиц до $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.38$ смектическая фаза практически исчез-

ает, при этом размеры домена внутри щетки уменьшаются и средняя плотность мономеров щетки возрастает (рис. 5а, 9г, 10в). Средний пара-

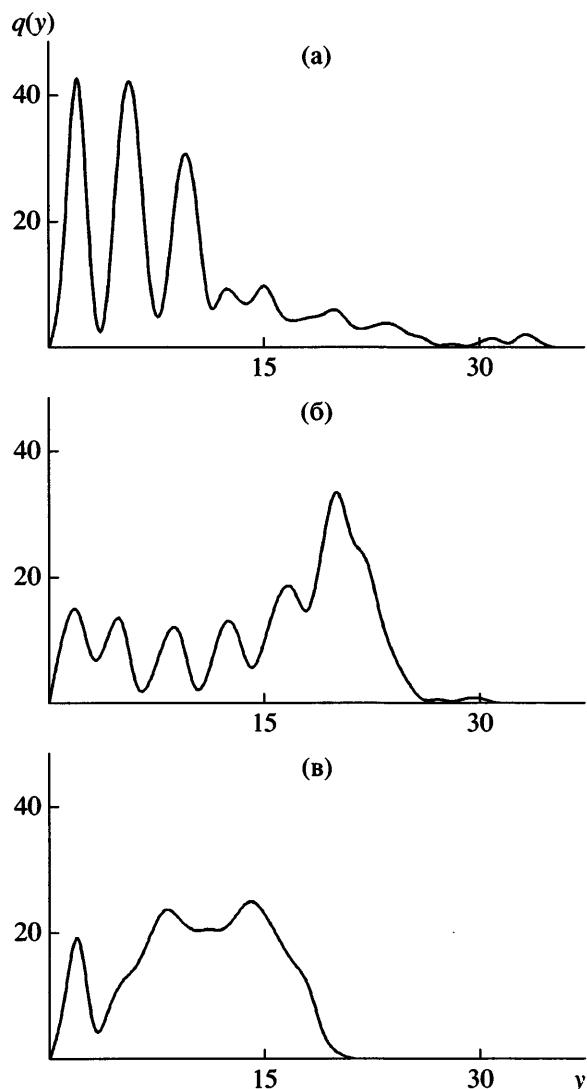


Рис. 10. Функции распределения центров масс мономеров анизотропной щетки $q(y)$. $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.27$ (а), 0.33 (б) и 0.38 (в).

метр порядка щетки остается по-прежнему высоким. Щетка представляет собой нематический жидкий кристалл. Переход от смектической к нематической ЖК-структуре в смесях низкомолекулярных геометрически анизотропных и сферических частиц при повышении концентрации сфер наблюдался также в работах [19, 23].

При увеличении $\langle \rho_{fr} \rangle$ до значения 0.42 общий объем микрофазы, образованной сферическими частицами, заметно возрастает (рис. 9д). Появляются несколько доменов, локализованных в различных местах. Вследствие этого структура щетки разбивается на совокупность упорядоченных областей с различным направлением вектора

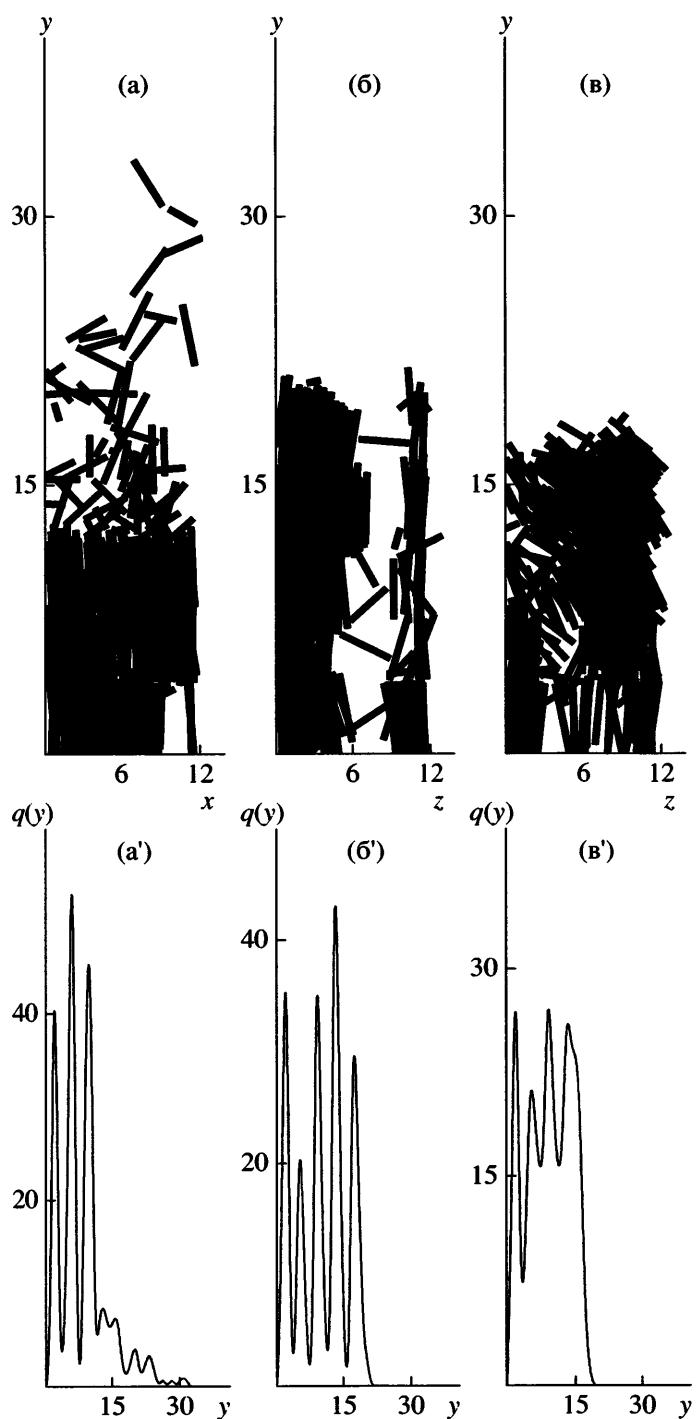


Рис. 11. Мгновенные конфигурации и функции $q(y)$ мономеров анизотропной щетки для систем с $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.34$ (а, а'), 0.36 (б, б') и 0.37 (в, в'). $\langle \rho_{fr} \rangle$ увеличивали путем сжатия молекулярно-динамической ячейки с постоянным числом частиц.

ориентации мономеров. Обнаруженный эффект приводит к некоторому общему разупорядочению системы, хотя локальный параметр порядка внутри каждой области остается высоким

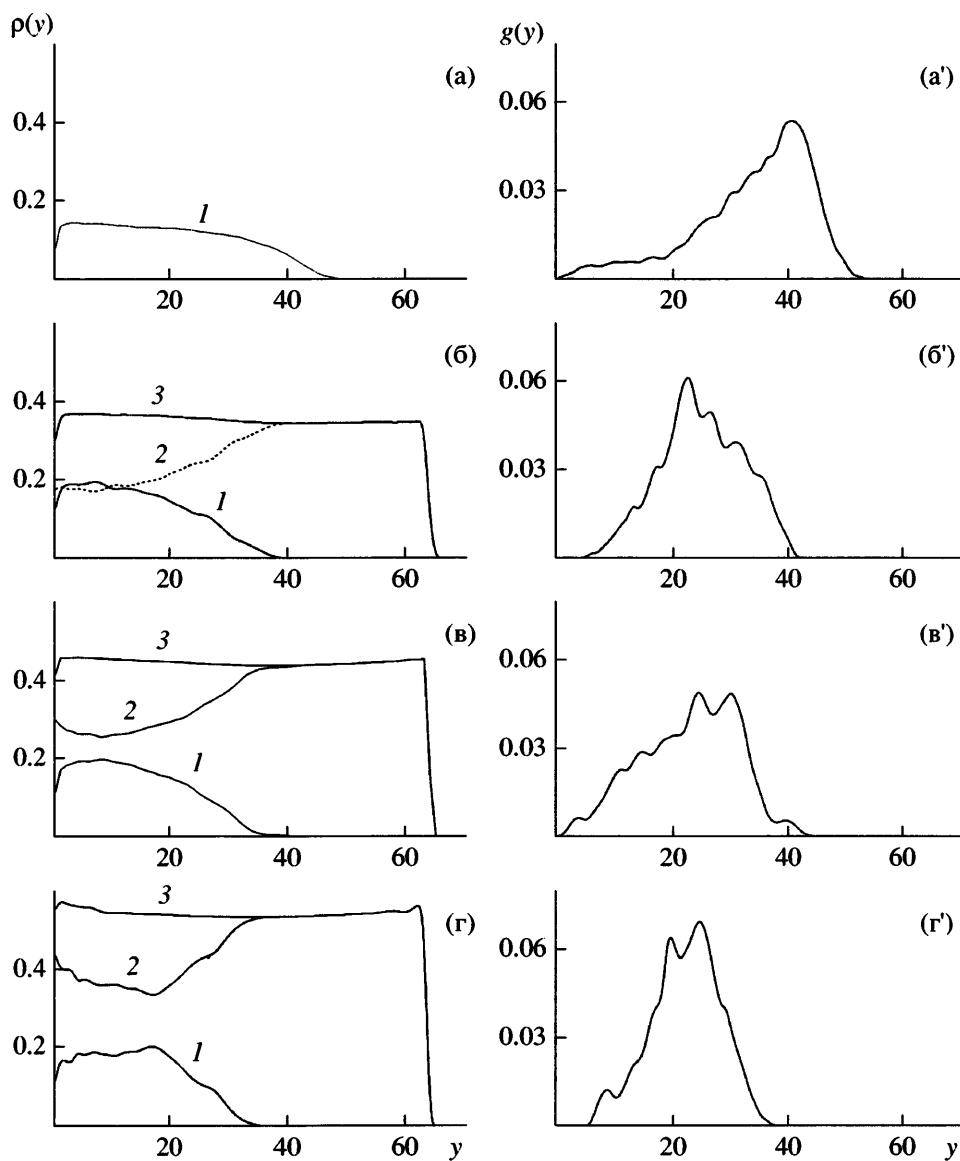


Рис. 12. Структурные характеристики изотропной щетки. Профили плотности мономеров (1), свободных частиц (2), суммарный профиль (3) и функции распределения свободных концов цепей $g(y)$ для систем с $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.07$ (а, а'), 0.35 (б, б'), 0.45 (в, в') и 0.54 (г, г').

(рис. 8е). Средняя плотность мономеров щетки также уменьшается (рис. 5а).

Можно предположить, что дальнейшее увеличение концентрации свободных частиц в системе вызовет в конце концов разрушение нематической структуры. Однако сложности, связанные с моделированием щеток в системах с высокой плотностью заполнения (высокие времена релаксации в таких системах), не позволили нам проверить данное предположение.

До сих пор мы исследовали структурные характеристики систем, управляющий параметр ко-

торых $\langle \rho_{fr} \rangle$ изменяли только одним способом – путем добавления свободных частиц в ячейку с постоянным объемом. На рис. 11 приведены конформации и численные функции плотности при различных значениях $\langle \rho_{fr} \rangle$ для систем, стартовые конфигурации которых были получены в результате одноосного сжатия ячейки с постоянным числом частиц. Видно, что основные особенности изменений структуры щетки при увеличении $\langle \rho_{fr} \rangle$, а именно, переход в ЖК-фазу через MSB-состояние, образование доменов, переход от смектической фазы к нематической, со-

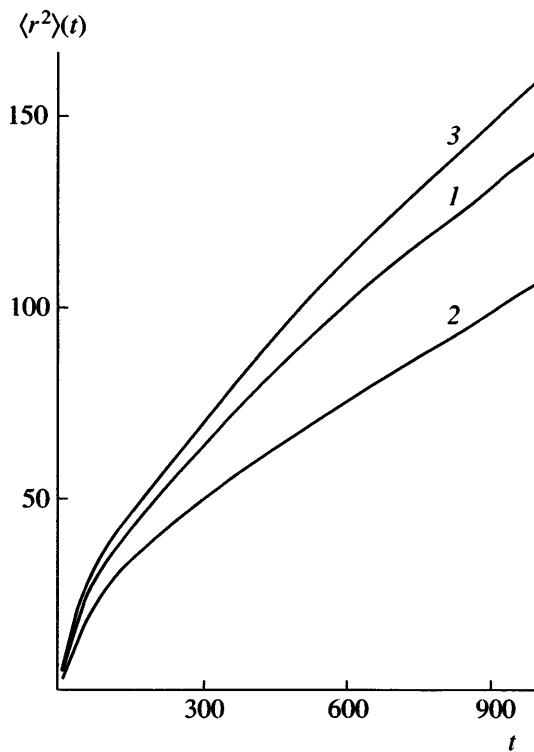


Рис. 13. Функция среднеквадратичного смещения свободных частиц $\langle r^2 \rangle(t)$. $\langle \rho_{fr} \rangle = 0.36$ (1), 0.42 (2) и 0.35 (3). 1, 2 – анизотропная щетка, 3 – изотропная.

проводящийся увеличением средней плотности мономеров, воспроизводятся в тех же диапазонах изменений $\langle \rho_{fr} \rangle$, что и для ранее исследованных систем.

Как уже отмечалось, в работе было выполнено моделирование тестовой системы – изотропной щетки, состоящей из цепей, каждый мономер которых является сферической частицей, тождественной свободной частице. Контурную длину цепей выбирали равной контурной длине анизотропной цепи, так что полное число сферических мономеров равно 80. Поведение изотропной щетки исследовали при той же плотности прививки $d = 0.12$ при разной концентрации свободных сферических частиц $\langle \rho_{fr} \rangle$. Учитывая тот факт, что общий объем, занимаемый анизотропными цепями, превышает общий объем изотропных цепей при одинаковой контурной длине макромолекул, максимальная концентрация свободных частиц для тестовой системы была увеличена до 0.54. На рис. 12 приведены профили плотности и распределения свободных концов цепей для изотропной щетки при различных значениях $\langle \rho_{fr} \rangle$.

в интервале 0.07–0.54. Видно, что мономеры цепей изотропной щетки хорошо смешиваются со свободными частицами; в исследуемом диапазоне $\langle \rho_{fr} \rangle$ коллапса щетки не происходит, можно отметить лишь незначительное уменьшение ее высоты.

Чтобы убедиться в том, что за время моделирования сферические частицы имеют возможность “просканировать” все пространство ячейки, были рассчитаны среднеквадратичные смещения свободных сферических частиц $\langle r^2 \rangle(t)$ (рис. 13):

$$\langle r^2 \rangle(t) = \langle (\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t))^2 \rangle \quad (13)$$

Проведенные на основе этих данных оценки показывают, что в течение полного времени моделирования ($\sim 45 \times 10^3 t$) свободные частицы в системах с высокой плотностью заполнения смещаются в среднем на 65–70 σ . Таким образом, время моделирования достаточно для перемешивания сферических частиц с мономерами цепи, и в том случае, когда мономеры и свободные частицы не различаются по размерам и форме, такое перемешивание реализуется (рис. 12).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной результат настоящей работы – демонстрация того, что в анизотропной щетке микрофазное разделение и ЖК-упорядочение могут быть достигнуты путем добавления изотропных частиц. Это явление наблюдали ранее для смесей низкомолекулярных анизотропных и сферических частиц, однако для полимерных щеток было показано впервые. Заслуживает внимания тот факт, что обсуждаемые эффекты в случае щетки проявляются при относительно низкой степени анизотропии мономеров ($p = 4$), в то время как в случае низкомолекулярных смесей фазовое разделение наблюдали лишь при степени анизотропии палочковидных частиц не ниже шести [19–23]. Ранее авторами работы [18] лиотропные ЖК-переходы в анизотропной полимерной щетке при $p = 4$ были получены при ухудшении качества растворителя, т.е. усилении изотропного притяжения между мономерами щетки. Поскольку в нашем случае в системе между всеми частицами существуют только отталкивательные взаимодействия, обнаруженные эффекты имеют не энергетическую, а чисто энтропийную природу. Следует заметить, что фазовое разделение и упо-

рядочение анизотропных компонент низкомолекулярных смесей наблюдали при моделировании с использованием моделей абсолютно жестких частиц, где потенциал взаимодействия представляет собой прямоугольную стенку. В нашей модели из соображений удобства вычислений в потенциалах взаимодействия мономеров и сферических частиц вводили некоторую "мягкость". Это может привести к численным различиям с абсолютно жесткими моделями, но не скажется на качественных эффектах.

В данной работе была рассмотрена анизотропная щетка только с одним значением числа мономеров в цепях (20), одним значением плотности прививки (0.12), одним значением степени анизотропии мономера (4) и одним значением диаметра сферических частиц (равным диаметру мономеров цепи). Представляет интерес исследование обнаруженных эффектов в более широком диапазоне указанных выше параметров. Для выявления специфики щетки было бы желательно также одновременно моделировать сходные по составу системы, состоящие из низкомолекулярных частиц, а также из свободных анизотропных полимерных цепей, смешанных со сферическими частицами.

Другим направлением исследований может быть обобщение теорий, развитых для смесей анизотропных частиц разной формы [20–23], на случай анизотропной полимерной щетки, смешанной с изотропными сферическими частицами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alexander S. // J. Phys. Paris. 1977. V. 38. № 8. P. 977.
2. De Gennes P.-G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
3. Семенов А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
4. Бирштейн Т.М., Караев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1001.
5. Milner S.T. // Science. 1991. V. 251. P. 905.
6. Halperin A., Tirel M., Lodge T.P. // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 100. P. 31.
7. Amoskov V.M., Birshtein T.M., Pryamitsyn V.A. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 22. P. 7240.
8. Birshstein T.M., Amoskov V.M., Mercurieva A.A., Pryamitsyn V.A. // Macromol. Symp. 1997. V. 113. P. 151.
9. Бирштейн Т.М., Амосков В.М. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2286.
10. Даринский А.А., Тупицына А.И., Бирштейн Т.М., Сафьянникова М.Г., Амосков В.М., Emri I. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1135.
11. Onsager L. // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. P. 627.
12. Frenkel D., Mulder B.M. // Mol. Phys. 1985. V. 55. P. 1171.
13. Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. // Soc. Sci. Rev., Phys. 1987. V. 8. P. 147.
14. Allen M.P., Wilson M.R. // Mol. Phys. 1992. V. 80. P. 277.
15. Dijkstra M., Frenkel D. // Phys. Rev. E. 1995. V. 51. P. 5891.
16. Yethiraj A., Fynewever H. // Mol. Phys. 1998. V. 93. P. 693.
17. Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Klushin L.J., Polotsky A. // Comput. Theor. Polym. Sci. 1998. V. 8. № 1–2. P. 179.
18. Полоцкий А.А., Бирштейн Т.М., Чернявский М.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 844.
19. Sakurai Y., Ono I. // Molec. Cryst. Liq. Cryst. 2000. V. 346. P. 173.
20. Dijkstra M., Van Roij R. // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. P. 5594.
21. Koda T., Numajiri M., Ikeda S. // J. Phys. Soc. Jpn. V. 11. P. 3551.
22. Dogic Z., Frenkel D., Fraden S. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 3925.
23. Cinacchi G., Velasco E., Mederos L. // J. Phys., Condens. Mater. 2004. V. 16. P. 2003.
24. Kihara T. // J. Phys. Soc. Jpn. 1951. V. 16. P. 289.
25. Blandon P., Frenkel D. // J. Phys., Condens. Mater. 1996. V. 8. P. 9445.

Liquid Crystal Transitions Induced by Spherical Particles in Anisotropic Polymer Brushes: Molecular Dynamics Simulation

A. A. Darinskii^a, A. I. Tupitsyna^b, M. P. Allen^c, and I. Emri^d

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

^b *Institute of Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 61, St. Petersburg, 199178 Russia*

^c *Department of Physics, University of Warwick,
Coventry CV4 7AL, the United Kingdom*

^d *Center of Experimental Mechanics,
University of Ljubljana, Slovenia
e-mail: adar@imc.macro.ru*

Abstract—A change in the structure of a polymer brush with chains composed of anisotropic monomers by filling the volume of the system with free spherical particles was studied by means of molecular dynamics simulation. Microphase separation takes place at a certain concentration of spherical particles inside the brush. A microphase that contains a small amount of isotropic particles and is characterized by a high density and high ordering of the monomers is formed near the wall. A disordered microphase with a low monomer density and a high concentration of spherical particles is located on the periphery of the brush. The microphases are separated from one another by a distinct boundary. As the concentration of isotropic particles further increases, the ordered microphase expands until the entire volume of the brush becomes occupied. It was also found that the brush in the ordered state forms different LC structures, namely, smectic or nematic entities at relatively low concentrations or at higher concentrations of spheres, respectively.