

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

**Волгин
Игорь Вадимович**

**ДИФФУЗИЯ Фуллеренов в расплавах гетероциклических
полимеров**

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
член-корреспондент РАН,
доктор физико-математических наук
Сергей Владимирович Люлин

Санкт-Петербург

2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	16
1.1. Диффузия наноразмерных частиц в полимерных жидкостях	16
1.2. Классические теоретические подходы к описанию диффузии частиц	17
1.3. Характерные масштабы размеров в полимерных жидкостях	20
1.4. Обзор экспериментальных работ по диффузии наночастиц в полимерных жидкостях.....	22
1.5. Теоретическое описание диффузии наночастиц в полимерных жидкостях....	25
1.5.1. Скейлинговый подход к описанию диффузии сферических наночастиц в расплавах полимеров	27
1.5.2. Универсальные теоретические подходы к описанию диффузии частиц	34
1.6. Компьютерное моделирование диффузии наноразмерных частиц в расплавах полимеров.....	38
1.6.1. Классификация моделей в компьютерном моделировании	39
1.6.2. Исследование диффузии наночастиц с помощью модели Кремера-Греста .	41
1.6.3. Исследование диффузии наночастиц с помощью полноатомных и крупнозернистых моделей.....	43
1.7. Наночастицы как пробные молекулы для исследования реологического поведения полимеров.....	47
1.8. Выводы по главе.....	51
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	53
2.1. Гетероциклические полимеры и фуллерены.....	53
2.2. Описание моделей исследуемых систем	56
2.2.1. Полноатомные модели.....	56
2.2.2. Крупнозернистые модели.....	68
2.3. Параметры компьютерного моделирования	73
2.3.1. Полноатомное моделирование.....	73
2.3.2. Крупнозернистое моделирование.....	74

2.4. Методики исследования диффузии наночастиц	74
2.4.1. Стационарность	76
2.4.2. Эргодичность	77
2.4.3. Корреляционная функция смещений	77
2.4.4. Параметр негауссовости	78
2.5. Расчет реологических характеристик полимеров методом пробной частицы	79
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ	82
3.1. Граничные условия на поверхности фуллеренов	82
3.2. Режимы диффузии фуллеренов в расплавах полимеров	85
3.3. Диффузионные свойства фуллеренов в полимерах	87
3.4. Теоретический подход, допускающий точное описание подвижности фуллеренов в расплавах полимеров	90
3.5. Подвижность фуллерена C ₆₀ в субдиффузионном режиме	95
3.5.1. Механизм диффузии фуллерена	95
3.5.2. Влияние гетерогенности локальной структуры полимера на диффузию фуллерена	97
3.6. Механизм диффузии фуллерена C ₆₀ в нормальном режиме	102
3.7. Расчет реологических характеристик полиимида Р-ОДФО с использованием фуллерена как пробной частицы	108
3.7.1. Определение границ применимости метода пробной частицы	108
3.7.2. Сопоставление результатов расчета реологических характеристик методом пробной частицы с данными циклической сдвиговой деформации	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	114
ВЫВОДЫ	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	120
БЛАГОДАРНОСТИ	136

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время особое внимание исследователей уделяется изучению подвижности наночастиц и построению теорий их диффузии в полимерных жидкостях – растворах и расплавах полимеров. Во многом это обусловлено использованием наночастиц в качестве наполнителей в полимерных композитах, находящих все большее применение в качестве различных конструкционных и функциональных материалов. С другой стороны, это связано с возможностью определения свойств самих полимеров на основании данных о подвижности в них наночастиц.

Подвижность наночастиц в жидкостях может характеризоваться несколькими режимами диффузии. До столкновения с частицами среды, т.е. на пико- или даже фемтосекундных масштабах времен движение наночастицы происходит в баллистическом режиме диффузии, когда средний квадрат ее смещения является квадратичной функцией времени. Данный режим обычно наблюдается только в компьютерном моделировании. На больших пространственных масштабах диффузия наночастицы происходит в нормальном (или эйнштейновском) режиме, когда средний квадрат ее смещения пропорционален времени. Наличие баллистического и нормального режимов характерно для движения наночастиц в растворах низкомолекулярных соединений, однако отличительной особенностью диффузии наночастиц в полимерной жидкости является наличие промежуточного субдиффузионного режима, в котором средний квадрат их смещения пропорционален степенной функции времени (с показателем от 0 до 1). Иначе говоря, движение наночастицы в субдиффузионном режиме происходит медленнее, чем в других режимах диффузии. В общем случае пространственно-временные масштабы различных режимов диффузии могут варьироваться в диапазоне от фемтосекунд и ангстремов (баллистический режим) до секунд и десятков нанометров (нормальный режим).

Теоретическое описание особенностей диффузии наночастиц возможно с применением различных подходов, которые условно можно разделить на две группы.

К первой из них относятся подходы, в которых диффузия рассматривается как физический процесс, обусловленный свойствами среды на молекулярном уровне (активационные теории, теории свободного объема, и др.). Областью применения таких теорий является интерпретация и объяснение экспериментальных данных о диффузионных свойствах молекул растворителей, красителей и др., т.е. особенностях их подвижности в нормальном режиме диффузии. Однако теоретическое описание особенностей движения наночастиц в субдиффузионном режиме было предложено лишь недавно в рамках теории Рубинштейна с соавт. [1], рассмотревших конкретный случай диффузии сферических наночастиц с применением скейлингового подхода.

Ко второй группе относятся универсальные подходы, допускающие точное описание диффузии как стохастического процесса с применением обобщенного уравнения Ланжевена (Generalized Langevin Equation, GLE-подход) или в рамках теории непрерывных во времени случайных блужданий (Continuous-Time Random Walk, CTRW-теория) [2]. С использованием этих подходов также возможно описание подвижности наночастиц в субдиффузионном режиме, наличие которого обусловлено особенностями взаимодействия наночастиц с окружающей средой (CTRW-теория) или ее динамическим поведением (GLE-подход).

Благодаря учету наличия субдиффузионного режима, как скейлинговый, так и описанные выше универсальные подходы, предоставляют возможность наиболее полного описания диффузии наночастиц. Тем не менее, принципиальное различие этих подходов приводит к тому, что на сегодняшний день не существует единой теории диффузии наночастиц в полимерных жидкостях. Решение данной проблемы требует более детального изучения особенностей подвижности наночастиц, например, с использованием компьютерного моделирования, для определения применимости существующих подходов к описанию диффузии наночастиц в таких системах.

Фундаментальной основой теории Рубинштейна с соавт. является учет влияния подвижности полимеров на диффузию наночастиц. Наличие широкого спектра релаксационных процессов, происходящих на различных пространственно-временных масштабах в полимерной жидкости, приводит к тому, что основным фактором, определяющим особенности диффузии наночастицы, согласно теории Рубинштейна с соавт., становится соотношение между характерными размерами в системе «полимер-наночастица». В качестве этих размеров используются диаметр наночастицы (d), корреляционная длина полимера в расплаве (ξ), являющаяся средним расстоянием между повторяющимися звеньями различных цепей полимера, а также длина участка цепи между зацеплениями (l_{ent}), равная средней контурной длине участка полимерной цепи между узлами топологических зацеплений физической сетки, формируемой достаточно длинными макромолекулами между собой.

Поскольку основными результатами теории Рубинштейна с соавт. являются выражения для коэффициентов диффузии сферических наночастиц в зависимости от характерных размеров системы (d , ξ и l_{ent}), с момента появления этой теории основное внимание исследователей было направлено на изучение подвижности наночастиц именно в нормальном режиме диффузии с целью проверки справедливости полученных в теории выражений. Благодаря применению различных экспериментальных методов, а также компьютерного моделирования, на данный момент достаточно хорошо изучены особенности диффузии наночастиц, диаметры которых составляют $\geq 0,8$ длины участка цепи между зацеплениями полимерных цепей l_{ent} , для большинства полимеров лежащей в диапазоне 5-10 нм. Результаты этих исследований подтверждают справедливость использования скейлингового подхода для описания диффузии наночастиц такого размера. Тем не менее, отсутствие данных о субдиффузионной подвижности наночастиц меньшего диаметра ($d < 0,8l_{ent}$) затрудняет дальнейшую проверку теории Рубинштейна с соавт. В этом случае (т.е. при $\xi < d < l_{ent}$) диффузия наночастицы определяется сегментальной подвижностью полимерных цепей и их локальной химической структурой на масштабах диаметра наночастицы.

На сегодняшний день наиболее важным является рассмотрение предельного случая диффузии наночастицы в расплаве полимера, когда ее диаметр не превосходит, т.е. сопоставим ($d \sim \xi$) или меньше ($d < \xi$), корреляционной длины ξ , равной в случае расплава сегменту Куна полимера l_K , который для большинства полимеров варьируется в диапазоне от 1 до 5 нм. Согласно теории Рубинштейна с соавт., диффузия в расплавах полимеров наночастиц с $d < \xi$ характеризуется наличием только баллистического и нормального режимов диффузии. Тем не менее, данное предположение нуждается в проверке, поскольку гетерогенность химической структуры полимерной цепи на таких масштабах длин может иметь решающее значение в определении наличия и длительности субдиффузионного режима подвижности наночастиц.

В случае наличия режима субдиффузии актуальным становится вопрос о применении конкретного универсального теоретического подхода для точного описания подвижности наночастиц в данном режиме. Ответ на этот вопрос возможен только на основании результатов анализа диффузии наночастицы как стохастического процесса и характеристики его особенностей: стационарности, эргодичности, гауссовости, а также наличия корреляций.

Решение описанных выше проблем приводит к необходимости тщательного выбора объектов исследования, т.е. рассмотрения предельно малых сферических наночастиц и полимеров достаточно сложной химической структуры, характеризующейся существенной гетерогенностью (т.е. отсутствием ее повторяемости на масштабах длин, сопоставимых с диаметром наночастиц). Одним из наиболее подходящих классов полимеров, удовлетворяющих данному условию, являются полиимиды (ПИ), содержащие в цепи ароматические и гетероциклические группы. Благодаря этому гетерогенность химической структуры ПИ распространяется на бóльшие расстояния, чем у полимеров более простой структуры. В связи с этим характер подвижности наночастиц в расплавах ПИ в субдиффузионном и нормальном режимах диффузии должен в большей степени определяться особенностями локальной химической структуры макромолекул.

Корреляционная длина ПИ в расплавах варьируется в диапазоне 2-10 нм, поэтому в качестве исследуемых наночастиц возможно рассмотрение фуллеренов C_{60} ($d \approx 1$ нм) и C_{240} ($d \approx 2$ нм). Их размеры, сферическая симметричность и электрическая нейтральность позволяют рассматривать эти наночастицы в качестве идеальных модельных объектов для изучения диффузии в компьютерном моделировании. Стоит отметить, что исследование диффузии фуллеренов в расплавах полиимидов имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение, связанное с актуальностью использования данных объектов при разработке композиционных материалов, применяемых в различных высокотехнологичных отраслях промышленности.

Проверка применимости различных теоретических подходов для описания диффузии наночастиц в расплавах полимеров требует одновременного наличия данных о подвижности как наночастиц, так и полимерных цепей. Это ставит вопрос о выборе метода исследования, позволяющего рассматривать различные динамические процессы в системе «полимер-наночастица» в широком диапазоне пространственно-временных масштабов. На сегодняшний день в решении этой задачи экспериментальные методы доказали свою эффективность лишь при оценке особенностей подвижности достаточно больших наночастиц в нормальном режиме диффузии в расплавах полимеров простой химической структуры. Однако возможность экспериментального изучения подвижности наночастиц на меньших пространственно-временных масштабах в расплавах полимеров сложной химической структуры (таких как ПИ) может представлять существенные трудности. Когда $d \sim \xi$, пространственный масштаб перехода наночастицы из субдиффузионного в нормальный режим диффузии находится в нанометровом диапазоне размеров, а временной масштаб перехода в данный режим соответствует сотням наносекунд, поэтому для исследования подвижности таких наночастиц более перспективным представляется применение компьютерного моделирования методом молекулярной динамики.

Преимущество компьютерного моделирования заключается в возможности изучения зависимости особенностей диффузии наночастиц от локальной

химической структуры полимеров и их подвижности – как на уровне отдельных атомов (полноатомные модели), так и групп атомов (крупнозернистые модели). С другой стороны, использование современных многопроцессорных вычислений в компьютерном моделировании позволяет рассматривать динамические процессы на масштабах времен вплоть до нескольких микросекунд, то есть может охватывать все режимы диффузии наночастиц с диаметрами $d < \xi$ в расплавах полимеров.

Применение компьютерного моделирования для исследования диффузии сферических наночастиц, диаметры которых не превосходят корреляционной длины полимеров в расплавах, представляет собой **актуальную** задачу физики полимеров. Ее решение необходимо как для более глубокого понимания особенностей подвижности таких наночастиц в расплавах полимеров, так и для практического использования данных об их подвижности для определения характеристик полимеров, имеющих важное значение с точки зрения оптимизации процессов разработки новых полимерных нанокомпозитов по расплавной технологии.

Целью диссертационной работы является установление механизмов подвижности наночастиц в расплавах гетероциклических полимеров методами компьютерного моделирования с применением моделей различной степени детализации химической структуры макромолекул и определение возможности описания реологического поведения расплавов полимеров на основании данных о подвижности в них наночастиц.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- разработка полноатомных и крупнозернистых моделей гетероциклических полимеров и наночастиц и проведение компьютерного моделирования их диффузии в расплавах;
- определение пространственно-временных масштабов различных режимов диффузии наночастиц и установление механизмов их подвижности в данных режимах;
- исследование влияния особенностей химической структуры гетероциклических макромолекул на диффузию наночастиц;

- выбор универсального теоретического подхода, допускающего точное описание подвижности наночастиц в различных режимах диффузии;
- расчет реологических характеристик расплавов полимеров на основании данных о подвижности в них наночастиц;
- сравнение результатов компьютерного моделирования диффузионных свойств наночастиц и реологических характеристик полимеров с экспериментальными данными.

Для решения поставленных задач в качестве **объектов исследования** были выбраны сферически симметричные фуллерены C_{60} и C_{240} , а также гетероциклический полиимид Р-ОДФО, синтезируемый в ИВС РАН на основе диангибрида 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид) бензола (диангидрид Р) и диамина (4,4'-бис-(4''-аминофеноксид) дифенила (диамин ОДФО) (см. Рисунок 2, Глава 2, раздел 2.1). Выбор в качестве объектов исследования фуллеренов C_{60} и C_{240} , диаметры которых составляют 1 и 2 нм, соответственно, а также полиимида Р-ОДФО с сегментом Куна 2,6 нм, позволил выполнить проверку теории Рубинштейна с соавт. для случая, когда диаметр наночастиц не превосходит корреляционной длины полимера в расплаве. Также с целью верификации разработанных моделей фуллеренов было проведено дополнительное компьютерное моделирование диффузии фуллерена $PC_{61}BM$ (метиловый эфир [6,6]-фенил- C_{61} -масляной кислоты), являющегося производным C_{60} и отличающегося от него наличием боковой группы на поверхности, в региорегулярном поли(3-гексилтиофене) (ПЗГТ). Рассмотрение систем на основе $PC_{61}BM$ и ПЗГТ обусловлено возможностью сравнения результатов компьютерного моделирования диффузионных свойств фуллерена $PC_{61}BM$ с представленными в литературе экспериментальными данными.

Методы исследования. Решение поставленных задач требует получения данных о динамических процессах, происходящих в системе «полимер-наночастица» на различных пространственно-временных масштабах. В связи с этим для проведения исследований выбрано компьютерное моделирование методом молекулярной динамики. С применением этого метода возможно

исследование динамического поведения многоатомных систем, описываемых с помощью как полноатомных моделей, учитывающих структуру компонентов систем на уровне отдельных атомов, так и крупнозернистых моделей, в которых структурными элементами выступают группы атомов. Такой подход позволил определить влияние локальной химической структуры полимерных цепей на особенности подвижности наночастиц, в то время как применение апробированных теоретических методик анализа диффузии наночастиц обеспечило получение достоверной информации о механизмах их подвижности в различных режимах диффузии.

Научная новизна диссертационной работы обусловлена тем, что в ней впервые:

- проведено микросекундное компьютерное моделирование диффузии сферических наночастиц в расплавах гетероциклических полимеров с применением как полноатомных моделей, так и крупнозернистых моделей различной степени детализации;
- показано наличие режима субдиффузионной подвижности для сферических наночастиц, диаметры которых не превышают корреляционной длины полимеров в расплавах;
- подтверждена определяющая роль локальной химической структуры полимерной цепи в субдиффузионной подвижности сферических наночастиц в полимерных расплавах;
- выполнен анализ диффузии сферических наночастиц и выбран теоретический подход, в рамках которого возможно точное описание их диффузии в расплавах полимеров;
- установлены механизмы подвижности сферических наночастиц в субдиффузионном и нормальном режимах диффузии;
- показана возможность расчета реологических характеристик расплавов полимеров на основании данных о субдиффузионной подвижности в них

сферических наночастиц, диаметры которых не превышают корреляционной длины полимеров в расплавах.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты компьютерного моделирования диффузии фуллеренов в расплавах гетероциклических полимеров, полученные в диссертационной работе, показали необходимость учета наличия режима субдиффузии сферических наночастиц, диаметры которых не превосходят корреляционной длины полимеров в расплавах, при рассмотрении диффузии таких наночастиц в рамках скейлингового подхода. Кроме того, подтверждена возможность использования данных о подвижности наночастиц для оценки реологических характеристик новых гетероциклических полимеров, а также композиционных материалов на их основе на этапе теоретического исследования таких систем в компьютерном моделировании.

Положения, выносимые на защиту:

1. Диффузия в полимерных расплавах сферических наночастиц, диаметры которых не превосходят корреляционной длины полимеров, характеризуется наличием трех режимов диффузии: баллистического, субдиффузионного и нормального. Переход наночастиц в нормальный режим и их диффузия в этом режиме происходит по механизму «прыжков».
2. Движение сферических наночастиц в субдиффузионном режиме в расплавах полимеров определяется трансляционной подвижностью фрагментов полимерных цепей, характерные размеры которых не превышают диаметра наночастиц, а время их диффузии в данном режиме зависит от особенностей локальной химической структуры макромолекул и степени ее гетерогенности на масштабах диаметра сферической наночастицы.
3. Теоретическое описание в рамках скейлингового подхода диффузии сферических наночастиц, диаметры которых не превосходят корреляционной длины полимеров в расплавах, корректно для баллистического и нормального режимов диффузии наночастиц, но при этом может не учитываться наличие субдиффузионного режима их подвижности, обусловленного гетерогенностью химической структуры макромолекул.

4. Точное описание движения фуллеренов в режиме субдиффузии возможно в рамках обобщенного уравнения Ланжевена, что позволяет использовать данные о субдиффузионной подвижности фуллеренов как пробных наночастиц для предсказания реологического поведения полимеров.

Обоснованность и достоверность полученных данных обусловлена применением апробированных ранее методик создания, уравнивания и моделирования сложных полимерных систем на основе гетероциклических полимеров, использованием современного программного пакета Gromacs, в котором предусмотрена возможность моделирования методом молекулярной динамики на многопроцессорных вычислительных комплексах, что обеспечивает проведение моделирования исследуемых систем на микросекундном масштабе времен, соответствием выводов диссертационной работы результатам других исследований в области компьютерного моделирования диффузии наночастиц в полимерных системах, а также согласием результатов компьютерного моделирования энергий активации диффузии фуллерена C_{60} в Р-ОДФО и коэффициентов диффузии $PC_{61}BM$ в ПЗГТ с экспериментальными данными по диффузионным свойствам этих фуллеренов в гетероциклических полимерах.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы представлены на 9 международных и 3 всероссийских конференциях:

- 11-ой, 12-ой, 13-ой и 14-ой Международной Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Россия, Санкт-Петербург, 9-12 ноября 2015 г., 14-17 ноября 2016 г., 13-16 ноября 2017 г., 12-14 ноября 2018 г.);
- 10-ом Международном симпозиуме «Polyimides and High Performance Polymers» (Франция, Монпелье, 5-8 июня 2016 г.);
- Первой Всероссийской конференции с элементами научной школы «Компьютерное моделирование гетероциклических полимеров» (в рамках кластера конференций ОргХим – 2016) (Россия, Санкт-Петербург, 29 июня - 1 июля 2016 г.);

- VI Всероссийской Научной Конференции (с Международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Россия, Иваново, 3-7 октября, 2016 г.);
- 9-ом Международном Симпозиуме «Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» (Россия, Санкт-Петербург, 19-23 июня 2017 г.);
- Четвертой международной конференции по термопластичным полимерам (Италия, Терни – Рим, 11-17 октября 2017 г.);
- Международной студенческой конференции «Science and Progress-2017» (Россия, Санкт-Петербург – Петергоф, 13-17 ноября 2017 г.);
- Шестом международном симпозиуме «Frontiers in Polymer Science» (Венгрия, Будапешт, 5-8 мая 2019 г.);
- IV Всероссийской школе молодых ученых «Физикохимия полимеров и процессов их переработки» (Россия, Иваново, 16-19 сентября 2019 г.).

По материалам диссертационной работы опубликовано 24 печатные работы (в том числе 6 статей в рецензируемых журналах, 1 глава в книге и 17 тезисов докладов). Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук в Лаборатории теории и моделирования полимерных систем по темам «Структура и динамика многокомпонентных полимерных систем: теория и эксперимент» (2014-2016 гг., гос. рег. номер № 0120137257) и «Физические основы связи структурной организации и молекулярной подвижности полимерных систем с их химическим строением» (2017-2019 гг., гос. рег. номер № АААА-А16-116071450046-9), а также гранта Российского фонда фундаментальных исследований на тему «Структурные свойства фуллерен-содержащих нанокмполитов на основе функциональных гетероциклических полимеров: моделирование методом молекулярной динамики» (2015-2017 гг., № 15-03-07614) и в рамках выполнения работ по мегагранту Правительства Российской Федерации (Договор № 14.Z50.31.0002)

Структура и объём работы. Диссертационная работа изложена на 136 страницах и состоит из введения, трёх глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (150 наименований), включает 26 рисунков и 4 таблицы.

Личный вклад автора состоял в постановке задач исследования, подготовке и проведении компьютерного моделирования, а также обработке, анализе и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций и докладов на конференциях.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Диффузия наноразмерных частиц в полимерных жидкостях

Диффузия – это процесс переноса веществ в результате теплового движения молекул. С точки зрения изучения свойств полимерных систем важное прикладное значение имеет диффузия наноразмерных частиц, к которым можно отнести, например, молекулы красителей или растворителей, наночастицы или даже отдельные макромолекулы [3–5]. Так, актуальность исследования проникновения наноразмерных частиц через полимерные мембраны непосредственно связана с определением транспортных свойств полимеров и разработкой мембранных материалов [6]. Сопоставление коэффициентов взаимо- и самодиффузии растворителей в растворах полимеров дает возможность оценивать термодинамические свойства систем «полимер-растворитель», а определение скорости переноса низкомолекулярных веществ в полимерах позволяет оценивать характеристики, важные с точки зрения понимания вязкоупругих свойств полимеров (например, мономерный коэффициент трения) [3].

В последние годы особое внимание исследователей уделяется исследованию диффузии наночастиц в полимерных жидкостях. С одной стороны, это связано с развитием методов, в рамках которых наночастицы применяются для определения реологических характеристик полимерных систем [7]. С другой стороны, рост интереса к изучению диффузии наночастиц также обусловлен их использованием в качестве наполнителей в полимерных композитах, находящих все большее применение в качестве различных конструкционных и функциональных материалов. В этом случае диффузия наночастиц является важным фактором, определяющим их агрегацию в полимерах, и, как следствие, механические и вязкоупругие свойства нанокомпозитов [8].

Описанные выше задачи относятся к разным областям физики полимеров. Тем не менее, все они сводятся к получению информации об особенностях

подвижности и диффузионных свойствах наноразмерных частиц с помощью различных экспериментальных методов или компьютерного моделирования. Интерпретация результатов таких исследований возможна с применением различных теоретических подходов, в основе которых лежат те или иные представления о механизмах диффузии частиц и факторах ее определяющих.

1.2. Классические теоретические подходы к описанию диффузии частиц

Известно, что с математической точки зрения диффузия частицы представляет собой случайные блуждания. Такое движение частицы определяется взаимодействием с огромным числом соседних частиц в пространстве. Основы теоретического описания диффузии частиц в низкомолекулярных жидкостях были заложены Эйнштейном в 1905 г., независимо от него Смолуховским в 1906 г. и несколько позднее Ланжевеном [9–11].

В теоретическом подходе Эйнштейна-Смолуховского, диффузия частицы рассматривается как процесс, состоящий из ее последовательных скачков из одного положения равновесия в другое вследствие теплового движения в среде. Важными положениями в рамках этого подхода являются: (i) эквивалентность длительности различных интервалов t_i элементарных смещений частицы (процесс является стационарным), (ii) независимость смещений частицы r_i в различных направлениях (в процессе отсутствуют корреляции) [2]. В таком случае движение частицы может быть описано с помощью уравнения диффузии:

$$\frac{\partial}{\partial t} G_s(r, \Delta t) = D \Delta G_s(r, \Delta t), \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии частицы, $G_s(r, \Delta t)$ – собственная часть пространственно-временной корреляционной функции Ван Хофа (пропагатор) [12]:

$$G_s(r, \Delta t) = \left\langle \delta[r - (|\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t)|)] \right\rangle_t, \quad (2)$$

где $\vec{r}(t)$ и $\vec{r}(t + \Delta t)$ – радиус-векторы центра масс частицы в момент времени t и $t + \Delta t$, соответственно, r – смещение частицы за время Δt , $\langle \dots \rangle_t$ означает усреднение по времени.

Функция $G_S(r, \Delta t)$ имеет смысл вероятности обнаружения центра масс рассматриваемой частицы в точке пространства с радиус-вектором $\vec{r}(t)$ через время Δt при условии, что в момент времени $t = 0$ она находилась в начале координат. Умножение $G_S(r, \Delta t)$ на $4\pi r^2$ дает плотность распределения вероятностей смещений частицы.

Решение уравнения (1) имеет вид гауссовой функции [13]:

$$G_S(r, \Delta t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D \Delta t}} e^{-\frac{r^2}{4D\Delta t}}, \quad (3)$$

где r – смещение частицы за время Δt .

Тот факт, что функция $G_S(r, \Delta t)$ имеет вид гауссовой функции означает, что диффузия частицы является гауссовским процессом.

Наряду с $G_S(r, \Delta t)$, еще одной микроскопической характеристикой, обычно используемой при описании диффузии частиц, является функция среднеквадратичного смещения $\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle$:

$$\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle = \langle (\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t))^2 \rangle_t, \quad (4)$$

где $\vec{r}(t)$ и $\vec{r}(t + \Delta t)$ – радиус-векторы центра масс частицы в момент времени t и $t + \Delta t$, соответственно, а $\langle \dots \rangle_t$ – обозначает усреднение по всем моментам времени t в траектории наночастицы и/или по ансамблю наночастиц.

Используя выражение (3) и учитывая, что среднеквадратичное смещение частицы является первым моментом $G_S(r, \Delta t)$, можно показать, что:

$$\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} r^2 G_S(r, \Delta t) dr = 6D\Delta t. \quad (5)$$

В случае, когда $\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle \sim \Delta t$, движение частицы происходит в нормальном режиме диффузии.

Важным следствием теоретического подхода Эйнштейна-Смолуховского также является соотношение, связывающее коэффициент диффузии частицы D с вязкостью среды η (соотношение Стокса-Эйнштейна):

$$D = \frac{k_B T}{f \pi \eta R_{particle}}, \quad (6)$$

где k_B – константа Больцмана, $R_{particle}$ – радиус пробной частицы, T – температура, при которой происходит диффузия, f – константа, зависящая от типа гидродинамических граничных условий на поверхности частицы: $f = 4$ в случае прилипания (stick boundary conditions) жидкости к наночастице и $f = 6$ в случае ее проскальзывания (slip boundary conditions).

Стоит отметить также, что коэффициент диффузии связан с такими макроскопическими параметрами как длина скачка l_{jump} и времен между двумя последовательными скачками τ [14]:

$$D = \frac{l_{jump}^2}{6\tau}. \quad (7)$$

В рамках другого подхода, предложенного Ланжевенем, для описания диффузии частиц используется стохастическое дифференциальное уравнение, учитывающее случайный характер их диффузии под воздействием теплового движения окружающей среды [8]:

$$m\ddot{r} = -\gamma\dot{r} + \xi(t), \quad (8)$$

где r – смещение частицы массой m , γ – коэффициент трения, $\xi(t)$ – случайная сила.

Уравнение Ланжевена допускает аналитическое решение, что позволяет написать выражение для функции среднеквадратичного смещения [15]:

$$\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle = \left(6mk_B T / \gamma^2 \right) \left[\frac{\gamma \Delta t}{m} - 1 + e^{-\frac{\gamma \Delta t}{m}} \right]. \quad (9)$$

В пределе малых времен $\Delta t \ll 1/\gamma$, когда соударениями диффундирующей частицы с частицами среды можно пренебречь, среднеквадратичное смещение

характеризуется квадратичной зависимостью от времени (баллистический режим диффузии [16]):

$$\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle \sim (3k_B T/m) \Delta t^2. \quad (10)$$

В свою очередь, при $\Delta t \gg 1/\gamma$, когда движение частицы определяется трением, а не инерцией, баллистический режим переходит в нормальный режим диффузии, в котором среднеквадратичное смещение частицы линейно зависит от времени:

$$\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle \sim (6k_B T/\gamma) \Delta t. \quad (11)$$

1.3. Характерные масштабы размеров в полимерных жидкостях

По сравнению с низкомолекулярными жидкостями, полимерные жидкости, в особенности концентрированные растворы и расплавы полимеров, представляют собой более сложные системы [17,18].

Разбавленный раствор полимеров можно представить как систему отдельных и невзаимодействующих между собой клубков (частиц). Однако, при увеличении концентрации раствора полимера ϕ выше концентрации перекрытия ϕ^* расстояния между центрами масс отдельных полимерных клубков становятся настолько малыми, что клубки взаимопроникают друг в друга. На диффузию сегментов полимерных цепей в таких растворах оказывает влияние не только движение растворителя, но и движение сегментов других цепей.

Структуру таких систем удобно рассматривать в рамках модели блобов, предложенной де Женом [17,18]. Блобы представляют собой участки макромолекулы, среднеквадратичные размеры которых равны корреляционной длине ξ :

$$\xi(\phi) = l_K \phi^{-\nu/(3\nu-1)}, \quad (12)$$

где l_K – длина сегмента Куна полимера, а ν – показатель Флори, зависящий от качества растворителя.

Физический смысл ξ заключается в том, что она соответствует размеру флуктуационной сетки, образованной контактами макромолекул в растворе. На масштабах, меньших ξ , каждый сегмент окружен в основном растворителем и другими сегментами, принадлежащими той же цепи. В этом случае взаимодействия между сегментами слабее, чем тепловая энергия $k_B T$. Внутри каждого блока объемные и гидродинамические взаимодействия не экранированы, а диффузия сегментов, входящих в состав блока, описывается моделью Зимма.

На масштабах, превышающих ξ , объемные и гидродинамические взаимодействия экранируются. В этом случае энергия взаимодействия больше, чем $k_B T$, и диффузия субцепи описывается моделью Рауза, в которой роль сегментов выполняют блоки. Конформация такой макромолекулы приближается к статистическому клубку.

С ростом концентрации полимера в растворе до ϕ^{**} размер ξ уменьшается настолько, что конформация макромолекулы перестает определяться эффектами исключенного объема, что позволяет рассматривать ее как свободно-сочлененную цепь. В предельном случае полимерного расплава, т.е. когда $\phi = 1$, ξ оказывается равна сегменту Куна (l_K) полимера, а его динамическое поведение описывается моделью Рауза.

На сегодняшний день хорошо известно, что модель Рауза применима для описания подвижности полимерных цепей лишь относительно небольшой длины, когда в расплаве полимера не образуются топологические зацепления. Для таких систем характерным масштабом размеров является средний радиус инерции макромолекулы R_g . Однако, при больших длинах полимерных цепей, когда такие зацепления образуются, диффузия цепей происходит вдоль некоторой эффективной трубки, границы которой определяются зацеплениями цепей друг с другом. Движение выделенной цепи вдоль этой трубки называется рептацией. Поэтому в расплавах зацепленных макромолекул существует еще один характерный масштаб размеров - контурная длина участка цепи между зацеплениями (l_{ent}).

Таким образом, для полимерных жидкостей характерны, по крайней мере, два масштаба размеров: корреляционная длина полимера ξ (или l_K для расплавов полимеров) и длина участка цепи между зацеплениями l_{ent} (либо радиус инерции макромолекулы R_g для системы незацепленных полимерных цепей) [5]. Из литературы известно, что l_K для большинства полимеров лежит в диапазоне от 1 до 5 нм, а l_{ent} – от 5 до 10 нм [19].

1.4. Обзор экспериментальных работ по диффузии наночастиц в полимерных жидкостях

Большинство из приведенных в Разделе 1.2 соотношений оказывается также применимо и для описания диффузии частиц в полимерных жидкостях. Основная причина этого заключается в том, что, начиная с определенного масштаба размеров, для диффундирующих частиц полимерные жидкости также представляют собой непрерывные среды. Однако для наночастиц, характерные размеры которых (например, диаметр d в случае сферических наночастиц) могут составлять несколько нанометров, важным фактором становится соотношение между характерными размерами полимера и наночастицы. Это приводит к ряду интересных особенностей подвижности наночастиц в полимерных жидкостях, которые не могут быть полностью описаны в рамках классических теоретических подходов Эйнштейна-Смолуховского или Ланжевена.

Первый эффект связан с обнаружением нарушения соотношения Стокса-Эйнштейна (см. формулу (6)), которое заключается в отклонении измеряемых коэффициентов диффузии наночастиц в растворах и расплавах полимеров от значений, рассчитанных с использованием данного соотношения при известной вязкости среды. В частности, Тутеев с соавт. [20] обнаружили нарушение соотношения Стокса-Эйнштейна при исследовании подвижности наночастиц селенида кадмия CdSe ($d = 5$ нм) в расплаве полистирола ($M_w = 393$ кДа, $R_g = 17$ нм, $l_{ent} = 8-9$ нм). Результаты их работы показали, что диффузия наночастиц оказалась в 200 раз быстрее предсказываемой соотношением Стокса-Эйнштейна (даже

несмотря на эффект пластификации, вызванный добавлением наночастиц). Грабовски с соавт. также показали, что коэффициент диффузии наночастиц золота ($d = 5$ нм) в расплаве полибутилметакрилата ($M_w = 180$ кДа, $R_g = 9$ нм, $l_{ent} = 6-7$ нм), т.е. при $d < l_{ent}$, происходит в 250 раз быстрее, чем предсказывает соотношение Стокса-Эйнштейна [21]. В то же время при меньших молекулярных массах цепей в расплаве ($M_w = 2,5$ кг/моль, $R_g = 1$ нм), т.е. при $d > 2R_g$, такие отклонения практически отсутствуют. Описанные выше эффекты были также показаны Полинг-Скутвик с соавт. [22] при исследовании диффузии полистирольных наночастиц ($d = 300; 400; 600; 800; 2000$ нм) в водных растворах полиакриламида ($M_w = 8000$ кДа) в диапазоне концентраций $\phi/\phi^* = 0,1-3$.

Одной из наиболее вероятных причин такого поведения, по мнению авторов, является тот факт, что диффузию рассмотренных наночастиц определяет не макроскопическая, а микроскопическая вязкость полимера. С точки зрения динамических процессов, происходящих в полимере, для наночастиц, диаметр которых меньше длины участка цепи между зацеплениями, это означает, что их диффузия оказывается не зависящей от крупномасштабной релаксации сетки зацеплений макромолекул.

Другой эффект связан с обнаружением аномальной подвижности наночастиц в полимерных жидкостях, которая заключается в нелинейности временной зависимости среднеквадратичного смещения наночастиц:

$$\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle \sim \Delta t^a, \quad (13)$$

где a – показатель степени среднеквадратичного смещения.

Действительно, обзор экспериментальных работ показывает, что наряду с нормальной диффузией ($a = 1$, см. формулу (5) и (11)) для диффузии наночастиц в полимерных жидкостях характерны также оба случая так называемой аномальной диффузии, т.е. случаев, когда a отличается от 1: субдиффузии ($0 < a < 1$) и супердиффузии ($a > 2$). Режим субдиффузии был обнаружен Омари с соавт. [23] для наночастиц золота ($d = 5$ нм) в растворах полистирола ($M_w = 240$ кДа, $\phi/\phi^* = 7-22$, $l_{ent} = 10$ нм) в толуоле, Го с соавт. [24] для привитых наночастиц серебра

($d = 40$ нм) при исследовании их диффузии в концентрированных растворах полистирола ($M_w = 300; 9000$ кДа, $M_{ent} = 17$ кДа) в ксилоле, а также Нат с соавт. [25] для привитых наночастиц кремния ($d = 80$ нм) в растворе полистирола ($M_w = 20000$ кДа, $R_g = 120$ нм, $l_{ent} = 8,52$ нм) в диэтилфталате и Лунгова с соавт. [26] для привитых наночастиц полиэдрического олигомерного силсесквиоксана ($d = 4$ нм) в расплавах полиэтиленоксида ($M_w = 1,7; 21,6; 83,1$ кДа, $l_{ent} = 5,25$ нм). При этом показатель степени среднеквадратичного смещения наночастиц в режиме субдиффузии изменялся в зависимости от концентрации полимера, его молекулярной массы или размера наночастиц. С другой стороны, в некоторых работах был обнаружен прямо противоположный эффект. Так, Го с соавт. [27] показали наличие режима супердиффузии при изучении диффузии наночастиц золота ($d = 4; 6$ нм) в расплавах полистирола ($M_w = 2; 47$ кДа) при $T = 1,1T_g$, содержащих 10 об. % толуола в качестве пластификатора. В другой работе Хошино с соавт. [28] обнаружили, что для привитых наночастиц кремния ($d = 110$ нм) в расплавах полистирола режим субдиффузии, наблюдаемый при $T < 1,25T_g$, сменяется режимом супердиффузии при бóльших температурах ($M_w = 1140$ кДа, $M_{ent} = 17$ кДа).

В качестве одной из наиболее вероятных причин появления субдиффузии для наночастиц, диаметры которых сопоставимы с l_{ent} , авторы рассматривают влияние на подвижность наночастиц релаксации сетки зацеплений макромолекул. Таким образом субдиффузия обусловлена микроскопическим вязкоупругим откликом полимера. Для наночастиц меньшего диаметра субдиффузия возникает из-за связанности их движения и локальной подвижности полимерных цепей. В свою очередь, режим супердиффузии наночастиц может возникать из-за наличия локальных неоднородностей в полимерном расплаве вблизи T_g , которые обуславливают появление сдвиговых напряжений, приводящих к появлению выделенного направления диффузии наночастиц.

Наконец, еще один интересный эффект связан с негауссовой диффузией, когда наблюдаются отклонения формы функций Ван Хова (или связанных с ними функций распределений смещений) от их теоретического вида (см. формулу (3)).

Так, Сюэ с соавт. [29] обнаружили появление экспоненциальных «хвостов» на графиках функций Ван Хофа при исследовании диффузии наночастиц полистирола ($d = 40; 100$ нм) в растворах полиэтиленоксида ($M_w = 600; 2000; 4000; 8000$ Да, $\phi = 0,05-1,5$ масс. %, $\xi \approx 30$ нм (при $c = 0,5$ масс. %) и $\xi \approx 100$ нм (при $\phi = 0,1$ масс. %). Совсем недавно наличие этого эффекта было также показано Слим с соавт. [30] при исследовании диффузии наночастиц полистирола ($d = 100$ нм) в растворах полистиролсульфоната натрия ($M_w = 2200$ кДа, $R_g = 190$ нм, $\phi/\phi^* = 20$). Авторы этих работ предположили, что обнаруженные аномалии могут быть связаны как с наличием в полимерной среде неоднородностей, так и вкладом в диффузию наночастиц от «прыжков» («hopping») [31].

С другой стороны, Парк с соавт. [32] и Полинг-Скутвик [22] не обнаружили отклонений формы функций Ван Хофа при исследовании диффузии квантовых точек на основе селенида кадмия (CdSe), функционализированных октадециламином или меркаптопропионовой кислотой, ($d = 13$ нм) в расплавах полипропиленгликоля ($M_w = 0,425$ кДа, $R_g = 0,6-2,8$ нм) и наночастиц полистирола ($d = 600$ нм) в водных растворах полиакриламида ($M_w = 8000$ кДа) в диапазоне концентраций $\phi/\phi^* = 1,3$.

1.5. Теоретическое описание диффузии наночастиц в полимерных жидкостях

Для объяснения описанных выше эффектов предлагались различные теории. Так, Ганесян с соавт. [33] предложили теорию для описания подвижности наночастиц в расплавах незацепленных полимерных цепей, в рамках которой были получены аналитические выражения для зависимостей коэффициента диффузии наночастицы от R/R_g (R – радиус наночастицы). Эти выражения объясняют экспериментально обнаруженный эффект нарушения соотношения Стокса-Эйнштейна для наночастиц в расплавах полимеров [34,35]. При этом, авторы заключают, что характерным параметром, определяющим переход наночастицы из режима «коллоид» ($R > l_K$) в режим «растворитель» ($R \sim l_K$) в расплавах незацепленных макромолекул является отношение радиуса наночастицы

R к величине сегмента Куна l_K полимера. В то же время, в случае, когда диаметр наночастицы становится сопоставим с длиной сегмента Куна полимера ($R \sim l_K$), основную роль в ее подвижности, по мнению авторов, должен играть свободный объем полимера.

Наряду с описанной выше работой, стоит также отметить работы Егорова [36], Бхаттачарья и Багчи [37], Делла и Швейцера [38], а также Ямамото с соавт. [39–42], основанные на микроскопическом подходе к описанию подвижности наночастиц с применением идей теории взаимодействующих мод (mode-coupling theory). В частности, в работе Ямамото с соавт. [39] была сформулирована теория диффузии наночастиц ($d/l_{ent} = 0,1-20$) в расплавах зацепленных и незацепленных полимеров, объясняющая отклонения наблюдаемых коэффициентов диффузии наночастиц от значений, предсказываемых соотношением Стокса-Эйнштейна, при учете вкладов в их диффузию различных релаксационных мод полимерной среды. Как отмечают авторы данной работы, разработанный ими формализм применим для описания динамических свойств наночастиц в пределе больших времен диффузии, однако наличие ряда допущений приводит к существенным ошибкам при попытке описания субдиффузионной подвижности наночастиц, когда существенную роль в их диффузии играет сегментальная подвижность полимерных цепей.

Наконец, стоит отметить ряд теоретических работ, в которых подвижность наночастиц в полимерных жидкостях была описана с применением скейлингового подхода, подразумевающего объяснение обнаруженных эффектов на основании разделения характерных масштабов длин в системе «полимер-наночастица». Для диффузии наночастиц в расплавах полимеров такая теория была предложена в работе Брошар Вуяр и де Жена [43]. Однако особенности диффузии наночастиц, связанные с наличием аномальной диффузии или «негауссовости» не были рассмотрены. Расширенный вариант этой теории был позднее предложен в работе Рубинштейна с соавт. [1], которые применили идеи скейлинга для описания диффузии сферических наночастиц в полимерных жидкостях (как растворах, так и

расплавах полимеров), в том числе на малых пространственно-временных масштабах диффузии, т.е. до перехода частицы в нормальный режим диффузии.

В заключение стоит отметить, что обнаруженные в экспериментальных работах эффекты, связанные с аномальной подвижностью наночастиц или их негауссовой диффузией, не находят объяснения в рамках классических теоретических подходов Эйнштейна-Смолуховского или Ланжевена. Преодоление этого затруднения стало возможным с появлением более универсальных теоретических подходов (см. Раздел 1.5.2). Однако вопрос о возможности их применения для описания диффузии наночастиц в расплавах полимеров, в частности, когда диаметры наночастиц не превышают одного из наименьших характерных масштабов длин в такой системе (т.е. l_K), остается до сих пор открытым.

1.5.1. Скейлинговый подход к описанию диффузии сферических наночастиц в расплавах полимеров

В теории Рубинштейна с соавт. в зависимости от соотношения между диаметром наночастицы d и характерными масштабами длин (l_K и l_{ent}) выделяется три типа наночастиц: «малые» ($d < l_K$), «средние» ($l_K < d < l_{ent}$) и «большие» ($d > l_{ent}$). Одним из основных результатов теории являются универсальные скейлинговые зависимости для коэффициентов диффузии наночастиц в растворах и расплавах полимеров. При выводе данных соотношений была предложена следующая картина диффузии, которая может быть объяснена при рассмотрении временных зависимостей среднеквадратичных смещений наночастиц каждого типа, Рисунок 1.

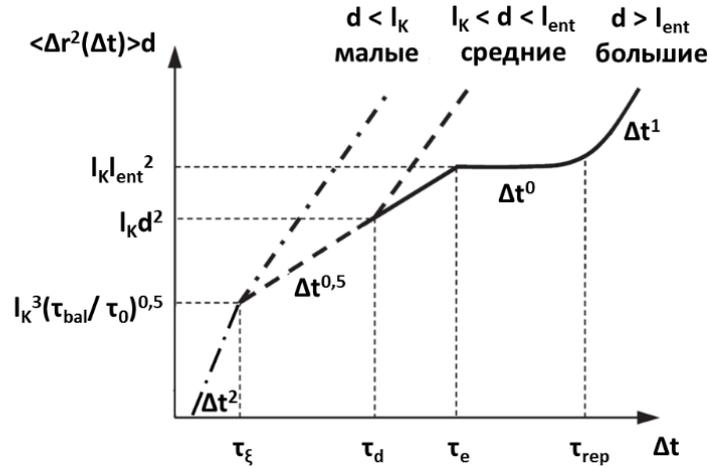


Рисунок 1 – Среднеквадратичное смещение «малых» ($d < l_K$), «средних» ($l_K < d < l_K$) и «больших» ($d > l_K$) наночастиц в полимерном расплаве в логарифмических координатах. Обозначения: d (диаметр наночастицы), l_K (сегмент Куна), l_{ent} (длина участка цепи между зацеплениями), τ_0 (время релаксации мономера), τ_{bal} (время перехода наночастицы из баллистического в субдиффузионный режим диффузии), τ_ξ (время релаксации блоба), τ_d (время релаксации фрагмента полимерной цепи, размер которого сопоставим с диаметром наночастицы), τ_e (время релаксации участка полимерной цепи между зацеплениями), τ_{rep} (время рептации цепи как целого) [1,31].

Из Рисунка 1 видно, что на временных зависимостях среднеквадратичного смещения присутствуют временные отрезки, внутри которых эта функция имеет квадратичную ($\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle \sim \Delta t^2$), степенную $\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle \sim t^a$, ($0 < a < 1$) и линейную ($\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle \sim \Delta t$) зависимости от времени. Эти отрезки соответствуют движению частицы в баллистическом, субдиффузионном и нормальном режимах диффузии.

Пространственно-временные масштабы, на которых происходит смена режимов диффузии наночастицы, задаются комбинациями характерных размеров (l_K, d, l_{ent}) и времен: τ_0 (время релаксации мономера), τ_{bal} (время перехода из баллистического в субдиффузионный режим диффузии), τ_ξ (время релаксации блоба), τ_d (время релаксации фрагмента полимерной цепи, размер которого

сопоставим с диаметром наночастицы), τ_e (время релаксации участка полимерной цепи между зацеплениями) и τ_{rep} (время рептации цепи как целого).

Эти времена определяются характеристиками как полимера, так и наночастицы, и сильно зависят от конкретной системы, а также внешних условий (в частности, температуры T). Наряду с l_K и l_{ent} для полимера этими характеристиками также являются мономерный коэффициент трения полимера ζ и число зацеплений, приходящихся на полимерную цепь (N/N_{ent} , где N – общее число сегментов Куна цепи, а N_{ent} – число сегментов Куна в участке цепи между зацеплениями). В качестве характеристик наночастицы выступают ее диаметр d и масса m .

Параметры ζ и T входят в выражение для τ_0 [1,31]:

$$\tau_0 = \zeta l_K^2 / k_B T, \quad (14)$$

которое определяет τ_{bal} , τ_d и τ_e [1,31]:

$$\tau_{bal} = \tau_0 (ml_K / \zeta \tau_0 d)^{2/3}, \quad (15)$$

$$\tau_d = \tau_0 (d/l_K)^4, \quad (16)$$

$$\tau_e = \tau_0 (l_{ent}/l_K)^4. \quad (17)$$

В свою очередь, N/N_{ent} входит в выражение для τ_{rep} [1,31]:

$$\tau_{rep} = \tau_0 (N/N_{ent})^3. \quad (18)$$

Из экспериментальных работ известно, что для достаточно длинных полимерных цепей ($N = 10^4$) величина τ_{rep} имеет порядок секунд [44], а время окончания баллистического режима для достаточно больших наночастиц ($d = 1$ мкм) в воде составляет около 10^{-8} с [45]. Исходя из определения термина «наночастица», как объекта, характерный размер которого (по крайней мере в одном из направлений) составляет от 1 до 100 нм [46], а также учитывая диапазоны значений l_K и l_{ent} (см. Раздел 1.3) можно заключить, что

пространственно-временной масштаб перехода наночастиц в нормальный режим диффузии может достигать секунд и десятка нанометров.

Перейдем к описанию режимов диффузии каждого из типов наночастиц, выделяемых в теории Рубинштейна с соавт.

Для «больших» наночастиц ($d > l_{ent}$) характерно наличие 4 режимов диффузии [1,31]. На масштабах времен $\Delta t < \tau_{bal}$ диффузия наночастицы происходит в баллистическом режиме. Затем, на временах $\tau_{bal} < \Delta t < \tau_e$ наблюдается субдиффузионный режим, когда подвижность наночастицы определяется релаксацией фрагментов полимерных цепей, характерный размер которых равен длине участка цепи между зацеплениями. На временах $\Delta t > \tau_e$, среднеквадратичное смещение «больших» наночастиц практически не изменяется со временем, что соответствует режиму «плато» ($\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle \sim \text{const}$). Данный режим возникает вследствие влияния топологических ограничений на диффузию наночастицы при ее движении в сетке зацеплений, формируемых полимерными цепями. После окончания режима «плато» диффузия наночастицы происходит в нормальном режиме.

В зависимости от соотношения между диаметром «больших» наночастиц и длиной участка цепи между зацеплениями, их движение на масштабах времен $\Delta t > \tau_e$, может осуществляться при доминировании одного из двух механизмов [1,31]. Первый из них заключается в том, что диффузия наночастицы происходит в результате релаксации зацеплений между полимерными цепями. Согласно теории Рубинштейна с соавт., этот механизм отвечает за движение наночастиц, диаметры которых намного превышают l_{ent} . В этом случае по окончании режима «плато» движение наночастицы происходит в нормальном режиме с коэффициентом диффузии, определяемым макроскопической вязкостью полимерного расплава η :

$$D = \frac{k_B T}{d \cdot \eta} = \frac{k_B T}{\zeta} \cdot \frac{l_K^3}{l_{ent}^2 d} \cdot \left(\frac{N}{N_{ent}} \right)^3. \quad (19)$$

Однако для наночастиц, диаметры которых сопоставимы с длиной участка цепи между зацеплениями полимерных цепей ($d/l_{ent} = 1-10$), бóльшую роль по сравнению с описанным выше механизмом играет, так называемый, механизм «прыжков» («hopping mechanism») [31]. Он заключается в совершении наночастицей смещений внутри сетки зацеплений из-за флуктуаций ее структуры. В этом случае движение наночастицы не требует перестройки сетки зацеплений из-за рептации полимерных цепей, за счет чего коэффициент ее диффузии оказывается больше предсказываемого соотношением (19). Стоит отметить, что наличие механизма «прыжков» для «средних» и «малых» наночастиц в теории Рубинштейна с соавт. не рассматривается.

Диффузия «средних» наночастиц ($l_K < d < l_{ent}$) характеризуется наличием трех режимов диффузии. Основные отличия «средних» наночастиц от «больших» заключаются, во-первых, в масштабах времен, на которых движение происходит в субдиффузионном режиме, а, во-вторых, в функциональной зависимости коэффициентов диффузии от характерных масштабов размеров.

Диффузия «средних» наночастиц в субдиффузионном режиме ($\tau_{bal} < \Delta t < \tau_d$) контролируется подвижностью фрагментов полимерных цепей, характерные размеры которых сопоставимы с диаметрами d наночастиц и могут варьироваться от l_K до l_{ent} (в зависимости от d). На временах $t > \tau_d$ движение «средних» наночастиц происходит в нормальном режиме с коэффициентом диффузии, который определяется эффективной микроскопической вязкостью среды η_{eff} , состоящей из данных фрагментов:

$$D = \frac{k_B T}{d \cdot \eta_{eff}} = \frac{k_B T}{\zeta} \left(\frac{l_K}{d} \right)^3. \quad (20)$$

По мере уменьшения диаметра наночастицы данного типа d от l_{ent} к l_K интервал режима субдиффузии становится все меньше, пока полностью не исчезает при $d \sim l_K$. При этом эффективная вязкость, определяющая диффузию наночастицы, также уменьшается (а их коэффициенты диффузии, соответственно,

увеличиваются). Таким образом, важную роль в диффузии «средних» наночастиц играет локальная структура полимера на масштабах ее диаметра.

Отношение τ_d/τ_{bal} позволяет охарактеризовать длительность субдиффузионного режима для «средних» наночастиц:

$$\frac{\tau_d}{\tau_{bal}} = \zeta^{4/3} \cdot \left(\frac{1}{m \cdot k_B T} \right)^{2/3} \cdot l_K^{4/3}. \quad (21)$$

С учетом экспериментально полученных значений мономерного коэффициента трения полиэтилена в расплаве ($\zeta = 4,74 \cdot 10^{-13}$ Н·с/м при $T = 463$ К [47], $T_m = 414$ К [19]) можно показать, что, например, для сферической наночастицы золота ($m = 2,6 \cdot 10^{-23}$ кг), диаметр которой равен сегменту Куна полиэтилена ($l_K = 1,37 \cdot 10^{-9}$ м [19]), длительность субдиффузионного режима будет отлична от нуля: $\tau_d = 1,86 \tau_{bal}$. Возможной причиной этого может быть некорректность выражений для масштабов времен различных режимов диффузии, получаемых с использованием выражений (14-18). Их проверка требует исследования масштабов времен различных режимов диффузии наночастиц, диаметры которых не превышают сегмента Куна полимера, т.е. случая «малых» наночастиц.

Для «малых» наночастиц ($d < \zeta$), в качестве которых можно рассматривать, например, фуллерены, теория Рубинштейна с соавт. предсказывает наличие только двух режимов диффузии: баллистического ($t < \tau_{bal}$) и нормального ($t > \tau_{bal}$). Коэффициент диффузии таких наночастиц определяется следующим образом:

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \left(\frac{l_K}{d} \right). \quad (22)$$

Результаты выполненной выше оценки свидетельствуют о возможном наличии субдиффузионного режима подвижности наночастиц в расплавах полимеров даже в том случае, когда диаметры наночастиц не превышают сегмента Куна макромолекул. В этой связи стоит отметить результаты Омари с соавт. [23], которые показали наличие режима субдиффузии для наночастиц золота ($d/\zeta = 1,2; 2,8$) в концентрированных растворах полистирола. По этой причине

возникает вопрос о корректности использования корреляционной длины полимера в расплаве, т.е. сегмента Куна l_k , в качестве характерного параметра, разделяющего «средние» наночастицы, для которых постулируется наличие режима субдиффузии, и «малые» наночастицы, для которых данный режим должен отсутствовать.

В рамках своей теории Рубинштейн с соавт. предлагают выражения для оценки диффузионных свойств наночастиц в нормальном режиме диффузии, а также дают более полную теоретическую картину диффузии наночастиц на малых пространственно-временных масштабах, когда их движение происходит в субдиффузионном режиме [1,31]. Проверка положений этой теории важна для понимания корректности ее использования для описания подвижности наночастиц в расплавах полимеров. До сих пор эта задача решалась только для наночастиц, диаметры которых сопоставимы или больше длины участка цепи между зацеплениями, для большинства полимеров составляющей от 5 до 10 нм [19]. Согласно теории Рубинштейна с соавт., диффузия таких наночастиц контролируется крупномасштабными релаксационными процессами, происходящими в полимерном расплаве, что подтверждается результатами экспериментальных работ. Однако диффузионные свойства наночастиц меньшего диаметра должны определяться сегментальной релаксацией, в особенности на таких масштабах времен, когда их движение происходит в режиме субдиффузии.

Косвенные подтверждения этого можно найти в ряде экспериментальных работ, выполненных до появления теории Рубинштейна с соавт. и посвященных изучению диффузии малых молекул в расплавах полимеров [34,48]. В частности, о важной роли сегментальной релаксации в подвижности «малых» наночастиц свидетельствуют результаты сравнения температурных зависимостей характерных времен сегментальной подвижности 1,4-цис-полиизопрена и коэффициентов диффузии молекул красителей в его расплаве [48], а также результаты измерения вязкости расплавов полидиметилсилоксана и полиизобутилена с использованием данных о вращательной подвижности в них антрацена [34]. Тем не менее,

результаты, представленные в данных работах, не связаны с прямым наблюдением наличия субдиффузионного режима подвижности наночастиц. Таким образом, в настоящее время нет доказательства отсутствия субдиффузионного режима подвижности наночастиц в случае, когда их диаметры меньше сегмента Куна полимера. В связи с этим важным направлением исследований становится изучение диффузии таких наночастиц в расплавах полимеров на достаточно малых пространственных и временных масштабах. С другой стороны, остается открытым вопрос о механизмах подвижности наночастиц, а также о роли в их диффузии подвижности фрагментов полимерных цепей и гетерогенности химической структуры полимеров. Последний фактор приобретает особое значение в случае диффузии наночастиц в расплавах полимеров, гетерогенность химической структуры которых распространяется на масштабы длин, превышающие размеры диффундирующих частиц.

1.5.2. Универсальные теоретические подходы к описанию диффузии частиц

Несмотря на справедливость предлагаемых в теории Рубинштейна с соавт. зависимостей для коэффициентов диффузии наночастиц, одним из существенных недостатков их теории является отсутствие в ней конкретных математических моделей для точного описания диффузии наночастиц. Использование для этого в качестве основы классических подходов Эйнштейна-Смолуховского или Ланжевена не представляется возможным из-за отсутствия возможности учета субдиффузионной подвижности наночастиц. На сегодняшний день учет данного режима возможен в рамках более универсальных подходов, основанных на применении обобщенного уравнения Ланжевена (Generalized Langevin Equation approach, GLE-подход) [2,13,49] или при рассмотрении диффузии как непрерывных во времени случайных блужданий (Continuous-Time Random Walk) в рамках соответствующей теории (CTRW-теория).

CTRW-теория является обобщением подхода Эйнштейна-Смолуховского на случай, когда длительность t_i ожидания элементарных смещений частицы в ходе ее

диффузии не является фиксированной и принимает различные значения в зависимости от функции распределения $\psi(t)$. В свою очередь, GLE-подход основан на применении уравнения Ланжевена, модифицированного для учета дополнительных корреляций в последовательных смещениях частицы, возникающих в результате влияния на ее диффузию динамического поведения среды.

В отличие от подходов Эйнштейна-Смолуховского или Ланжевена, диффузионные процессы, описываемые в рамках CTRW-теории или GLE-подхода, могут характеризоваться отсутствием стационарности, нарушением эргодичности, наличием корреляций, а также быть негауссовскими. Таким образом, определение того, какая из этих теорий действительно подходит для точного описания диффузии наночастиц в расплавах полимеров, связано с проведением анализа свойств стохастического процесса, соответствующего диффузии наночастицы.

1.5.2.1. Теория непрерывных во времени случайных блужданий

Теория непрерывных во времени случайных блужданий (CTRW-теория) была впервые предложена в работе Монтролла, Вейсса и Шера для описания транспорта носителей заряда в аморфных полупроводниках [50]. Авторы обнаружили, что подвижность электронов определяется последовательностью событий их «захвата» в энергетических ямах, причем общее время, проведенное в данных состояниях, намного превышает время, проведенное в движении. Теоретическое описание диффузии в такой системе возможно за счет предположения о неэквивалентности временных интервалов t_i ожидания смещений («waiting times»). Среднеквадратичное смещение в CTRW-теории может быть как степенной функцией времени, что соответствует субдиффузионному режиму (для $\psi(t)$ с бесконечным первым моментом), так и линейной функцией, что отвечает нормальному режиму диффузии (для $\psi(t)$ с конечным первым моментом). Кроме того, возможен и промежуточный случай – если $\psi(t)$ имеет бесконечный первый момент, но t_i не могут принимать значения большие некоторого критического, то

движение частицы в субдиффузионном режиме происходит на конечных масштабах времен, после чего наблюдается переход в нормальный режим диффузии [2].

Отличительной особенностью процессов, описываемых с помощью STRW-теории, является их неэргодичность [2]. С физической точки зрения отсутствие эргодичности означает, что на различных временных отрезках для системы характерно разное поведение. Нарушение эргодичности можно обнаружить, например, по отличию среднеквадратичного смещения центра масс частицы, полученного по одной траектории диффузии в результате усреднения по времени, от такой же функции, но рассчитанной по ансамблю траекторий диффузии.

Стоит отметить, что наряду с диффузией электронов в полупроводниках, STRW-теория также использовалась для теоретического описания подвижности полимерных цепей в расплавах [51,52] и на подложках [53–55]. В случае, если подвижность наночастицы описывается в рамках STRW-теории, данные о ее подвижности могут предоставить важную информацию об особенностях энергетического «ландшафта» системы.

1.5.2.2. Обобщенное уравнение Ланжевена

Точное описание подвижности частиц также возможно в рамках подхода, основанного на использовании обобщенного уравнения Ланжевена (Generalized Langevin Equation, GLE-подход) [2,13,49]:

$$m\dot{v} = -\gamma \int_0^t \Gamma(t-t')v(t')dt' + \xi(t), \quad (23)$$

где m – масса частицы, γ – коэффициент трения, $\xi(t)$ – случайная сила, $\Gamma(t)$ – функция памяти, характеризующая корреляции между значениями случайной силы в различные моменты времени: $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \gamma k_B T \Gamma(t-t')$.

Обобщенное уравнение Ланжевена сводится к классическому уравнению Ланжевена (8), описывающему диффузию частицы в вязкой среде, если $\Gamma(t)$ имеет вид дельта-функции. Стохастические процессы, описываемые с помощью данного уравнения, являются стационарными, эргодическими и гауссовскими. Кроме того, для них характерно наличие корреляций в последовательных смещениях частицы. Обобщенное уравнение Ланжевена использовалось для описания субдиффузионной подвижности мономеров полимерной цепи [56], диффузии частиц в растворителях [57,58] и нематических жидких кристаллах [59].

Стоит отметить, что обобщенное уравнение Ланжевена было также применено Ямамото с соавт. для теоретического описания диффузии наночастиц в расплавах полимеров [9]. Тем не менее, справедливость его использования полагалась по умолчанию несмотря на то, что данный вопрос требует тщательной проверки, которая до сих пор не проводилась.

В случае, когда обобщенное уравнение Ланжевена применимо для описания диффузии наночастиц в расплавах полимеров, это позволяет использовать данные об подвижности наночастиц для расчета реологических характеристик полимеров на основании применения обобщенного соотношения Стокса-Эйнштейна [60] (см. Главу 2, раздел 2.5, формула (40)).

Одной из актуальных проблем теоретического исследования диффузии наночастиц в полимерах является разработка теорий, которые могут быть использованы для точного описания диффузии наночастиц в расплавах полимеров [61]. Описанные в данном разделе GLE-подход и CTRW-теория позволяют описывать подвижность частиц как в нормальном, так и в субдиффузионном режимах диффузии. Эти теоретические подходы широко применяются для описания различных динамических процессов, в том числе в полимерных системах, в связи с чем можно предположить возможность их использования и для описания диффузии наночастиц в расплавах полимеров.

1.6. Компьютерное моделирование диффузии наноразмерных частиц в расплавах полимеров

Решение описанных выше проблем связано с необходимостью изучения подвижности сферических наночастиц нанометрового диаметра в расплавах полимеров на достаточно малых масштабах времен с целью получения наиболее полной информации о динамических процессах, происходящих в системе «полимер-наночастица». На сегодняшний день такие исследования возможны в рамках компьютерного моделирования с использованием атомистических или крупнозернистых моделей конкретных систем «полимер-наночастица» при условии применения апробированных методик создания таких систем и их уравнивания [62–65].

Для исследования динамических процессов в таких системах наибольшее распространение получил метод молекулярной динамики (МД), основанный на численном решении классических уравнений движения (Второй закон Ньютона) для системы взаимодействующих частиц [66]:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^N \vec{F}_i(r_{ij}), \quad i = 1, \dots, N, \quad (24)$$

где r_i – радиус-вектор, задающий положение i -ой частицы с массой m_i , F_i – сила, действующая на эту частицу со стороны j -ой частицы, находящейся на расстоянии r_{ij} , N – общее число частиц в системе.

Метод МД является стандартным инструментом, используемым для изучения структурных, теплофизических и механических свойств конкретных полимеров и нанокompозитов на их основе [64,67–73], особенностей диффузии частиц в низкомолекулярных жидкостях, подвижности молекул газов и воды в стеклообразных полимерах, органических растворителей в растворах полимеров, а также агрегации наночастиц в полимерных расплавах [74,75]. Существенным преимуществом метода МД по сравнению с другими методами является возможность исследования временной эволюции многочастичной системы. За счет

этого детерминистический метод МД выгодно отличается от стохастического метода Монте-Карло, в котором отсутствует явный критерий временной эволюции системы, что позволяет рассматривать лишь относительные скорости динамических процессов. Кроме того, другое преимущество МД заключается в явном учете наличия всех частиц в исследуемой системе, что невозможно в рамках метода броуновской (или ланжевендовской) динамики или в методе диссипативной динамики частиц.

1.6.1. Классификация моделей в компьютерном моделировании

В методе МД исследуемые соединения представляет собой наборы силовых центров (или «шариков»), соединенных связями. В зависимости от типа используемых моделей «шариками» могут являться как отдельные атомы (полноатомные модели, «all-atom models»), так и группы атомов или даже отдельные молекулы (крупнозернистые модели, «coarse-grained models»).

Наряду с полноатомными моделями, крупнозернистые модели широко применяются для исследования структурных, механических, реологических и термических свойств конкретных полимеров (полимолочной кислоты [62], полистирола [76], полиизопрена [77], полиэтилена [78–80], поли(3-гексилтиофена) [81] или полиимидов [82]).

К простейшим крупнозернистым моделям, в частности, относятся модели объединенных атомов («united-atom models») [83], в которых легкие атомы водорода объединены в единые «шарики» с другими более тяжелыми атомами, с которыми они связаны ковалентно. Возможна в крупнозернистых моделях и большая степень «огрубления», когда «шарикам» соответствуют более двух атомов в исходной атомистической структуре соединений.

Предельное «огрубление» химической структуры характерно для классической модели Кремера-Греста [84], которую также можно отнести к классу крупнозернистых, поскольку в ней полимерная цепь состоит из N' связанных между собой одинаковых «шариков» с диаметром σ , который соответствует

эффективному диаметру повторяющегося звена полимера. В рамках такой модели наночастицы рассматриваются либо как отдельные «шарики» заданного диаметра [85], либо как группы связанных между собой «шариков» с диаметром σ [86], взаимное расположение которых определяет размер и форму моделируемой наночастицы. Отличительной особенностью модели Кремера-Греста является отсутствие учета химического строения компонентов исследуемой системы и, как следствие, возможность рассмотрения только фундаментальных особенностей структуры полимерных цепей (связность, гибкость) и наночастиц (размер, форма).

Различие между рассмотренными выше типами крупнозернистых моделей заключается в степени детализации химической структуры соединений (как полимеров, так и наночастиц). Исторически сложилось так, что для проверки теорий и развития теоретических представлений о полимерных системах в компьютерном моделировании обычно используются модели Кремера-Греста. Их применение не требует проведения ресурсоемкого моделирования и, вместе с тем, дает возможность варьирования в широком диапазоне параметров, определяющих гибкость полимерных цепей, размер и форму наночастиц, особенности взаимодействия между полимером и наночастицами, что позволяет изучать влияние многих факторов на диффузию наночастиц в полимерах.

В последние годы развитие вычислительных мощностей суперкомпьютеров привело к более широкому применению крупнозернистых моделей конкретных полимерных систем – как промежуточного класса между полноатомными моделями и моделью Кремера-Греста. В общем случае масштабы размеров, в пределах которых происходит «огрубление» химической структуры в крупнозернистых моделях, могут варьироваться в пределах от нескольких ангстремов до нанометров. С этой точки зрения, использование крупнозернистых моделей в компьютерном моделировании представляются наиболее уместным для получения ответа на вопрос о роли локальной химической структуры полимеров в диффузии наночастиц.

1.6.2. Исследование диффузии наночастиц с помощью модели Кремера-Греста

Модель Кремера-Греста активно применяется для компьютерного моделирования диффузии наночастиц в расплавах полимеров [85,87]. Результаты, полученные с применением данной модели, используются при проверке теорий диффузии наночастиц [1,31,38].

Работа Лиу с соавт. [85] является одной из первых работ, в которой модель Кремера-Греста была применена для систематического исследования диффузионных свойств сферических наночастиц различного размера ($d = 2\sigma, 6\sigma$) в расплавах полимеров различной длины ($10 \leq N' \leq 200, 1,487\sigma \leq R_g \leq 6,465\sigma$). Полученные авторами результаты показали, что обоснованность применения соотношения Стокса-Эйнштейна (см. Раздел 1.2, формула (6)) для количественной оценки коэффициентов диффузии сферических наночастиц зависит от соотношения между их диаметром и радиусом инерции полимерной цепи (d/R_g). В частности, авторы показали, что соотношение Стокса-Эйнштейна неприменимо для расчета коэффициентов диффузии наночастиц с $d < 2R_g$. Похожие результаты были позднее получены в работе Каратрантоса с соавт. [87]. Причиной этого является тот факт, что диффузия таких наночастиц определяется локальной, а не макроскопической вязкостью полимерного расплава, обычно используемой при расчетах в соотношении Стокса-Эйнштейна. При этом, когда диаметр наночастицы меньше радиуса инерции полимерной цепи, ее диффузия не зависит от длины цепи (молекулярной массы полимера). Стоит отметить, что результаты данной работы подтверждают справедливость одного из предложенных в теории Рубинштейна с соавт. выражений для коэффициента диффузии «средних» наночастиц ($l_k < d < l_{ent}$) [1].

Подвижность сферических наночастиц бóльших размеров ($1\sigma < d < 15\sigma$) в расплавах полимеров была изучена в работе Калати с соавт. [86]. Авторы рассмотрели расплавы более длинных полимерных цепей ($10 < N' < 400$), чем в работе Лиу с соавт. [85]. Было обнаружено, что диффузия наночастиц, диаметры

которых меньше длины участка цепи между зацеплениями полимера ($N'_e \sim 45$), определяется локальной подвижностью фрагментов полимерных цепей, описываемой моделью Рауза [17], в то время как подвижность более крупных наночастиц ($d > l_{ent} = 7-10\sigma$) зависит от релаксации зацеплений макромолекул в системе. Кроме того, было показано, что субдиффузионный режим подвижности наночастиц исчезает, когда диаметр наночастиц становится меньше сегмента Куна полимерных цепей ($l_K \sim 1,5\sigma$), что согласуется с теорией Рубинштейна с соавт. В то же время Калати с соавт. не обнаружили доказательств наличия механизма «прыжков» для наночастиц с $d \sim l_{ent}$, предсказанного ранее в рамках этой теории [31,38]. Несмотря на это, стоит отметить, что эти результаты были получены с использованием моделей, не учитывающих особенности химической структуры полимера и наночастиц.

Результаты описанных выше работ подтверждают, что соотношение между характерными структурными масштабами размеров в системе «полимер-наночастица» является важным фактором, определяющим особенности диффузии наночастиц в расплавах полимеров [88]. В частности, результаты компьютерного моделирования, полученные для наночастиц, диаметры которых сопоставимы с длиной участка цепи между зацеплениями, свидетельствуют о корректности теории Рубинштейна с соавт. Однако, при рассмотрении подвижности наночастиц меньшего диаметра применение крупнозернистой модели Кремера-Греста может быть некорректно из-за отсутствия учета особенностей химической структуры как полимеров, так и наночастиц. Это ставит вопрос о необходимости дополнительных исследований подвижности наночастиц с использованием более детальных моделей. Поскольку в теории Рубинштейна с соавт. локальная структура полимерных цепей имеет определяющую роль в диффузии наночастиц, в этом случае более эффективным инструментом для исследования подвижности наночастиц является компьютерное моделирование с помощью полноатомных или крупнозернистых моделей конкретных систем «полимер-наночастица».

1.6.3. Исследование диффузии наночастиц с помощью полноатомных и крупнозернистых моделей

Полноатомные модели обычно используются для изучения подвижности молекул газов или органических растворителей в различных полимерах, в том числе достаточно сложной химической структуры (например, ПИ [89]). Анализ результатов работ по компьютерному моделированию, выполненных с использованием полноатомных моделей показывает, что явный учет химической структуры исследуемых соединений на уровне отдельных атомов приводит к обнаружению особенностей подвижности частиц, не наблюдаемых в компьютерном моделировании с помощью модели Кремера-Греста [90,91].

Мюллер-Платэ и Кремер провели моделирование диффузии молекул фенола в расплаве поликарбоната в диапазоне температур от 500 К до 640 К [90]. Длительность полученных траекторий моделирования составила 4 нс. Анализ диффузии молекул фенола, сопоставимых по размеру с жесткими сегментами поликарбоната (0,5-1 нм), показал, что механизм подвижности фенола изменяется от диффузии посредством «прыжков» (hopping diffusion) к «непрерывной» диффузии (continuous diffusion) по мере увеличения температуры. Несмотря на качественную аналогию с механизмом диффузии молекул газов, движение которых ниже температуры стеклования полимера также происходит посредством «прыжков», авторы отмечают, что в случае фенола «прыжки» обусловлены не только флуктуациями свободного объема, но и сегментальной подвижностью полимера.

Форри с соавт. рассмотрели трехкомпонентную систему, состоящую из малых молекул тетрациклина и тетрагидрофурана, характерные размеры которых не превышают 1 нм, а также диблочного сополимера поли(стирол-изобутилен-стирола) с целью изучения диффузионных свойств и механизмов подвижности малых молекул при физиологической температуре [91]. Среди результатов данной работы стоит отметить обсуждение авторами механизма диффузии тетрагидрофурана при увеличении его массовой доли в системе. Анализ плотности

распределения вероятностей смещений (пространственно-временной корреляционной функции Ван Хова) показывает, что для малых временных масштабов наблюдается только один максимум при смещении около 1 \AA . Это соответствует локальной подвижности тетрагидрофурана (ТГФ) в ограниченных областях, формируемых окружением. По мере увеличения масштабов времен наблюдается появление второго пика в области бóльших значений смещений ТГФ (около $5-6 \text{ \AA}$), что соответствует менее частым, но достаточно большим скачкам молекул между областями, в которых их подвижность ограничена. При этом с увеличением массовой доли ТГФ данный эффект становится более выраженным. Это позволяет предположить, что механизм «прыжков» может играть важную роль и в подвижности в расплавах полимеров сферических наночастиц, диаметры которых не превышают нескольких нанометров.

Таким образом, результаты компьютерного моделирования с использованием полноатомных моделей показывают, что важную роль в подвижности наночастиц может играть локальная сегментальная подвижность полимеров, учет которой приводит к обнаружению механизмов диффузии, существование которых не учитывается в рамках теории Рубинштейна с соавт.

В отличие от полноатомных моделей, применение крупнозернистых моделей более оправдано с точки зрения проведения быстрого уравнивания полимерных систем с целью получения их равновесных конфигураций. За счет сокращения числа степеней свободы (и, как следствие, ускорения динамических процессов [92]) крупнозернистые модели могут быть эффективно использованы для изучения конкретных полимерных систем и процессов, происходящих в них на масштабах времен, недоступных для исследования с помощью полноатомных моделей.

В частности, в работах Хамэндариса с соавт. [64] и Фритца с соавт. [93,94] крупнозернистые модели были применены для предсказания коэффициентов диффузии этилбензола в полистироле (ПС) при низких температурах. Для этого авторы рассмотрели диффузию этилбензола в ПС с помощью модели объединенных атомов и разработанной на ее основе крупнозернистой модели.

Более высокая вычислительная эффективность крупнозернистой модели позволила определить коэффициенты диффузии этилбензола в более широком температурном интервале (593-398 К) по отношению к данным, полученным в рамках модели объединенных атомов (593-503 К). Анализ зависимости отношения между коэффициентами диффузии в перекрывающемся температурном диапазоне позволил на основании данных моделирования с помощью крупнозернистой модели оценить коэффициенты диффузии этилбензола, которые могли бы быть получены с помощью модели объединенных атомов при более низких температурах. Применение подобного подхода было обусловлено высокой ресурсоемкостью проведения длительного компьютерного моделирования в рамках моделей объединенных атомов для наблюдения нормального режима диффузии этилбензола.

Важным этапом разработки крупнозернистых моделей является выбор необходимой степени детализации компонентов системы, способной обеспечить вычислительную эффективность расчетов и позволяющей в достаточной степени сохранить структурные особенности исследуемых соединений по отношению к их полноатомным моделям.

Проблема выбора степени детализации особенно актуальна в случае рассмотрения динамических процессов, в частности, диффузии наночастиц. В теории Рубинштейна с соавт. утверждается, что особенности подвижности сферических наночастиц в субдиффузионном и нормальном режимах диффузии определяется эффективной вязкостью полимера, состоящей из фрагментов полимерных цепей, сопоставимых по размеру с наночастицей [1]. Учитывая, что при разработке крупнозернистых моделей детализация химической структуры полимера всегда уменьшается, важной проблемой становится установление зависимости особенностей подвижности наночастиц от степени «огрубления» локальной структуры макромолекул в системах, моделирование которых выполняется с помощью крупнозернистых моделей.

Данный эффект был отчасти исследован в ряде работ Салерно с соавт. [78,79] и Питерса с соавт. [80] с использованием полиэтилена в качестве модельной

системы. Авторами было показано, что наибольший масштаб длины, в пределах которого возможно «огрубление» структуры полиэтилена при корректном воспроизведении его динамических, вязкоупругих и структурных свойств, ограничивается 4 мономерными звеньями, что соответствует масштабам длин порядка 2 нм.

В другой работе Пандиан с соавт. [82] разработали 3 крупнозернистые модели коммерческого полиимида HFPE-30 с целью исследования влияния в компьютерном моделировании степени «огрубления» химической структуры макромолекул на структурные и теплофизические свойства рассматриваемой системы. Наилучшее согласие с точки зрения воспроизведения плотности, сжимаемости, радиальных функций распределения, а также размеров цепей HFPE-30 было достигнуто при использовании крупнозернистой модели, в которой только жесткие группы (фениленовые кольца, трифторметиловая, карбонильная и др.), эффективные размеры которых не превышают 1 нм, рассматривались как отдельные крупнозернистые частицы.

Таким образом, критический масштаб длины, в пределах которого «огрубление» химической структуры полимеров все еще обеспечивает приемлемое воспроизведение их свойств при моделировании с использованием крупнозернистых моделей, лежит в диапазоне 1-2 нм, что соответствует персистентной длине большинства полимеров. Тем не менее, до сих пор неизвестно является ли этот масштаб размеров критическим в случае изучения особенностей подвижности наночастиц. Решение данной проблемы имеет важное значение как для понимания ограничений при разработке крупнозернистых моделей, так и с точки зрения проверки предположения теории Рубинштейна с соавт. о важной роли локальной химической структуры полимера в диффузии наночастиц.

Обзор работ по компьютерному моделированию диффузии наноразмерных частиц в полимерах, показывает, что такие исследования проводятся с использованием различных моделей. Для проверки теорий диффузии, в частности теории Рубинштейна с соавт., до сих пор использовалась модель Кремера-Греста,

не учитывающая особенности химической структуры полимеров и наночастиц. Такой подход обоснован при изучении подвижности наночастиц, основную роль в диффузии которых играют крупномасштабные релаксационные процессы, происходящие в полимерной системе. Результаты, полученные в работах по компьютерному моделированию с помощью модели Кремера-Греста, свидетельствуют об определяющей роли соотношения между размером наночастицы и характерными масштабами длин в полимерной системе, что подтверждает справедливость теории Рубинштейна с соавт..

С другой стороны, полноатомные и крупнозернистые модели, в рамках которых возможен учет химической структуры конкретных систем «полимер-наночастица», применялись только для рассмотрения диффузии органических молекул в растворах и расплавах полимеров и не были связаны с проверкой теорий диффузии наночастиц. Тем не менее, обзор литературы показывает принципиальную возможность использования таких моделей для изучения подвижности наночастиц и механизмов их диффузии в расплавах полимеров в зависимости от особенностей химической структуры компонентов системы, что является необходимым этапом проверки теории диффузии наночастиц в полимерных жидкостях, предложенной Рубинштейна с соавт.

1.7. Наночастицы как пробные молекулы для исследования реологического поведения полимеров

Обзор экспериментальных работ по исследованию подвижности наночастиц показывает, что на сегодняшний день существует множество методов исследования диффузии наночастиц в полимерах [7]. Практический аспект подобных исследований заключается не только в определении диффузионных свойств наночастиц, но и в возможности использования данных об их подвижности для изучения свойств самих полимеров (например, расчета мономерных коэффициентов трения) [3].

В западной литературе широко распространен термин «микрореология», под которым понимается набор экспериментальных методов определения свойств материалов, в том числе реологических, путем отслеживания движения в них пробных частиц. Приставка «микро-» при этом отражает два обстоятельства – с одной стороны, масштабы размеров пробных частиц в эксперименте, а с другой стороны – уточняет, что по сравнению с макроскопическими свойствами среды, в данном случае измеряются ее локальные свойства на масштабах размера наночастицы.

Теоретической основой микрореологии является обобщенное соотношение Стокса-Эйнштейна, предложенное в работе Мэйсона с соавт. [60] (Глава 2, раздел 2.5, формула (40)). С использованием данного соотношения в микрореологии возможно определение комплексного модуля сдвига G^* и связанных с ним реологических характеристик – модулей упругости G' и потерь G'' , а также тангенса угла механических потерь $tg(\delta)$.

По сравнению с традиционными методами измерения реологических характеристик полимеров (например, с помощью динамического механического анализа (ДМА)), когда частотные зависимости модулей упругости и потерь измеряются для каждой частоты отдельно, микрореология обладает уникальным преимуществом получения таких зависимостей сразу для широкого диапазона частот [7].

С момента появления работы Мэйсона с соавт. [60] микрореология, объединяющая в себе различные экспериментальные подходы к получению информации о подвижности пробных частиц (в том числе наночастиц), нашла широкое применение при изучении растворов полиэлектролитов [95], полимерных гидрогелей [96] и сеток [97], а также биологических систем (живых клеток, мембран и т.д.) [98].

Использование в экспериментальных работах пробных наночастиц, размеры которых превышают характерные масштабы длин в растворах полимеров, гарантирует согласие результатов определения реологических свойств с данными, полученными другими методами их определения. Однако нарушение

классического соотношения Стокса-Эйнштейна, обнаруженное при определении диффузионных свойств наночастиц, диаметры которых не превышают длины участка цепи между зацеплениями [99] (или их радиуса инерции [85] в случае расплавов незацепленных полимеров), ставит вопрос о корректности применения таких наночастиц для расчета реологических характеристик полимеров.

Данный вопрос является предметом целого ряда экспериментальных исследований, посвященных определению реологических свойств растворов полимеров, а также работ по компьютерному моделированию, в которых в качестве объектов рассматривались расплавы полимеров [100–103].

Так, в работах Карим с соавт. [100,101] и Кюнхолд с соавт. [102,103] выполнено сравнение реологических характеристик расплавов полимеров, определенных методом пробной частицы (микрореологии), с применением неравновесной молекулярной динамики (циклической сдвиговой деформации) и на основании данных равновесной молекулярной динамики (с использованием соотношения Грина-Кубо) [104]. Результаты, представленные в этих работах, показали, что основным условием совпадения реологических модулей упругости G' и потерь G'' , рассчитываемых различными методами, является использование пробных частиц, диаметры которых сопоставимы или больше длины участка цепи между зацеплениями полимерных цепей. Несмотря на это, Рубинштейн с соавт. [105] показали, что с применением пробных наночастиц, диаметры которых меньше длины участка цепи между зацеплениями полимерных цепей (либо радиуса инерции) в компьютерном моделировании возможно изучение локальных реологических характеристик расплавов полимеров. Стоит отметить, что рассмотренные выше работы были выполнены с помощью крупнозернистой модели Кремера-Греста, не учитывающей особенности химической структуры полимерных цепей и наночастиц.

Попытка применения полноатомных моделей для изучения реологических свойств конкретной системы была выполнена Сонг с соавт. [106] при исследовании границы раздела фаз между водой и олигомерной жидкостью полидиметилсилоксана. В качестве пробной наночастицы была использована

модельная углеродная наночастица со средним диаметром 1,2 нм, структура которой представляла из себя гексагональную решетку из атомов углерода. Результаты исследования показали, что значения вязкостей как воды, так и олигомеров полидиметилсилоксана, определенные по углу наклона частотной зависимости модуля сдвига ($G'' = \eta\omega$) для каждой из систем, практически не отличаются от значений, определенных методом неравновесной молекулярной динамики. В этом случае соответствие результатов применения двух подходов к определению вязкости обусловлено справедливостью соотношения Стокса-Эйнштейна в случае диффузии наночастиц в олигомерных жидкостях.

Обзор литературы показывает, что изучение реологических свойств расплавов конкретных полимеров в рамках компьютерного моделирования является сложной задачей, о чем свидетельствует практически полное отсутствие подобных работ в данной области. Тем не менее, существующие работы показывают принципиальную возможность использования данных о подвижности наночастиц для оценки реологических характеристик полимеров в компьютерном моделировании. С этой точки зрения использование в рамках данного подхода полноатомных моделей может быть перспективно для предсказания реологических свойств новых полимеров на этапе их виртуального дизайна, предваряющего синтез.

1.8. Выводы по главе

В настоящее время существует достаточно хорошее понимание особенностей подвижности в полимерных жидкостях сферических наночастиц, диаметры которых сопоставимы с такими характерными размерами как радиус инерции полимерных цепей или длина участка цепи между зацеплениями. Систематизация и теоретическое обоснование результатов экспериментальных исследований, а также работ по компьютерному моделированию, связанных с изучением диффузии наночастиц в таких системах, возможно с использованием различных теоретических подходов. Особый интерес представляет теория Рубинштейна с соавт., основанная на скейлинговом подходе к описанию диффузии наночастиц, а также универсальные подходы, допускающие точное описание подвижности наночастиц в рамках теории непрерывных во времени случайных блужданий (STRW-теория) или с помощью обобщенного уравнения Ланжевена (GLE-подход). Преимущество применения этих теоретических подходов заключается в возможности описания особенностей подвижности частиц на таких пространственно-временных масштабах, когда их движение происходит в субдиффузионном режиме. Одной из нерешенных задач современной теоретической физики полимеров является определение возможности применения этих подходов для описания особенностей подвижности наночастиц, размеры которых существенно меньше длины участка цепи между зацеплениями. Необходимость одновременного исследования подвижности наночастиц и полимерных цепей существенно усложняет решение данной задачи в рамках только экспериментальных методов, в особенности, когда диаметры наночастиц не превышают корреляционной длины полимеров в расплавах (равной их сегментам Куна). Согласно теории Рубинштейна с соавт., диффузия таких наночастиц определяется подвижностью фрагментов полимерных цепей и их химической структурой на масштабах размера наночастицы. Эффективным методом исследования подвижности в подобных системах, позволяющим проверить влияние данных факторов, является компьютерное моделирование с

использованием моделей, учитывающих особенности химической структуры компонентов в системе «полимер-наночастица». До сих пор такие модели применялись в основном для изучения подвижности малых молекул (газов, органических растворителей) в полимерах и не были связаны с моделированием диффузии наночастиц в расплавах полимеров. Тем не менее, проведение таких исследований имеет большое фундаментальное и прикладное значение, связанное как с проверкой применимости различных теоретических подходов к описанию диффузии наночастиц, так и с установлением возможности использования данных о подвижности наночастиц для изучения реологического поведения полимеров. Подобные исследования выполнены в данной работе впервые.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Гетероциклические полимеры и фуллерены

Изучение подвижности сферических наночастиц, диаметры которых не превышают, т.е. сопоставимы или меньше корреляционной длины полимеров в расплавах, требует тщательного выбора объектов исследования. С точки зрения проверки теории диффузии, предложенной Рубинштейном с соавт., в частности, ее предположения об определяющей роли локальной структуры макромолекул в диффузии наночастиц, необходимо рассмотрение полимеров, у которых гетерогенность химической структуры, обусловленная строением их повторяющихся звеньев, распространяется на достаточно большие расстояния по цепи, превышающие длину сегмента Куна полимера. Такими полимерами, например, являются полиимиды [107].

ПИ относятся к классу перспективных суперконструкционных термопластов, которые наряду с реактопластами рассматриваются в качестве основы для нанокomпозиционных материалов, востребованных в аэрокосмическом приборостроении, альтернативной энергетике и др. [108]. Понимание механизмов подвижности наночастиц и факторов, контролирующих их диффузионные свойства в расплавах ПИ, является важным условием разработки новых нанокomпозиционных материалов с заданными свойствами, например, с применением расплавной технологии.

В данной работе в качестве основного объекта исследования был выбран разработанный в ИВС РАН термопластичный полиимид на основе диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенокси) бензола (диангидрид Р) и диамина 4,4'-бис-(4''-аминофенокси) дифенила (диамин ОДФО), Рисунок 2.

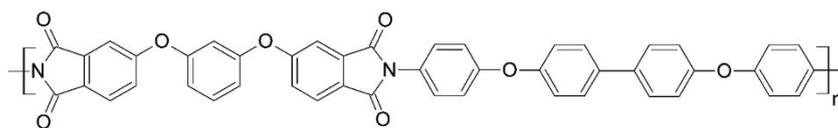


Рисунок 2 – Химическая структура повторяющего звена полиимида Р-ОДФО.

По своим теплофизическим, механическим и термическим свойствам, Р-ОДФО близок к таким коммерческим суперконструкционным термопластам как полиэфиримид ULTEM и LARC-TPI [109–112]. Температура стеклования Р-ОДФО (485 К [2]) по своему значению ближе к ULTEM (491 К [113]), чем к LARC-TPI (537 К [111]). Однако Р-ОДФО, как и LARC-TPI, обладает способностью к кристаллизации. Несмотря на более низкую температуру стеклования Р-ОДФО, его преимущество перед LARC-TPI заключается в способности к рекристаллизации при охлаждении из расплава [111], а также в более низкой вязкости расплава ($\sim 10^3$ Па·с при 613 К против $\sim 10^5$ Па·с при 673 К у LARC-TPI). Благодаря этому Р-ОДФО можно рассматривать в качестве перспективного связующего для создания нанокомпозитов по расплавной технологии [2].

Таким образом, выбор Р-ОДФО в качестве объекта исследования для изучения подвижности в его расплаве наночастиц интересен не только с фундаментальной, но и с практической точки зрения.

Расплав Р-ОДФО характеризуется достаточно большой корреляционной длиной – около 2,34 нм [63,113]. Наиболее подходящими наночастицами, диаметры которых не превышают этой длины, являются фуллерены C_{60} и C_{240} , Рисунок 3, диаметры которых составляют 1 нм и 2 нм, соответственно.

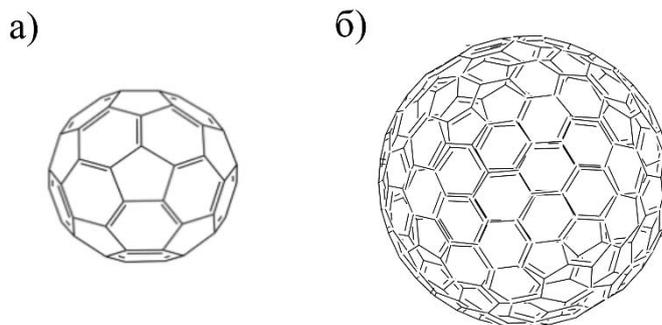


Рисунок 3 – Химическая структура фуллеренов: а) C_{60} , б) C_{240} .

Наряду с такими углеродными наночастицами, как нанотрубки и графен [114], фуллерены активно применяются при создании нанокомпозитов на основе различных гетероциклических полимеров [115], что обуславливает актуальность рассмотрения этих наночастиц в качестве объектов исследования. Вместе с тем, симметричность и электрическая нейтральность фуллеренов C_{60} и C_{240} позволяют рассматривать их в качестве идеальных модельных объектов в компьютерном моделировании.

Принимая во внимание отсутствие экспериментальных данных по диффузии C_{60} и C_{240} в расплаве полиимида Р-ОДФО, для валидации разработанных моделей фуллеренов и обоснования корректности выбора параметров, используемых для описания взаимодействий типа «полимер-наночастица», в качестве дополнительных объектов исследования были рассмотрены фуллерен РС₆₁ВМ (метилловый эфир [6,6]-фенил- C_{61} -масляной кислоты), являющийся производным C_{60} , и региорегулярный поли(3-гексилтиофен) (ПЗГТ), который, как и Р-ОДФО, относится к классу гетероциклических полимеров, Рисунок 4.

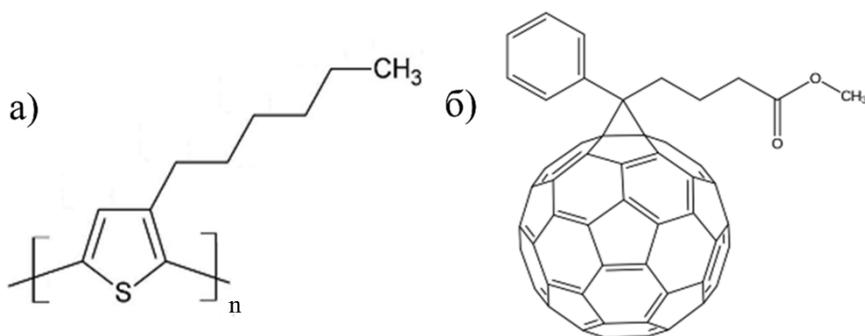


Рисунок 4 – Химическая структура а) повторяющегося звена поли(3-гексилтиофена) и б) фуллерена РС₆₁ВМ (метилловый эфир [6,6]-фенил- C_{61} -масляной кислоты).

ПЗГТ и фуллерен РС₆₁ВМ используются для получения полимерных пленок для органических солнечных батарей. Формирование пленок на основе ПЗГТ/РС₆₁ВМ происходит за счет диффузии фуллеренов в ПЗГТ при температурах, превышающих его температуру стеклования ($T_g = 285$ К [116]). По этой причине

определение диффузионных свойств $PC_{61}BM$ является важной задачей в экспериментальных исследованиях. В частности, стоит отметить работу Трита с соавт., в которой была получена температурная зависимость коэффициентов диффузии $PC_{61}BM$ в ПЗГТ в диапазоне температур от 323 до 383 К [117]. Эти экспериментальные данные были использованы для верификации компьютерного моделирования в данной работе.

По сравнению с Р-ОДФО ($l_K = 2,34$ нм [63,113]) ПЗГТ обладает большей жесткостью цепи ($l_K = 6$ нм [118]), что дает дополнительную возможность для проверки теории Рубинштейна с соавт. при рассмотрении диффузии $PC_{61}BM$, диаметр которого меньше корреляционной длины ПЗГТ в расплаве.

2.2. Описание моделей исследуемых систем

В данном разделе приведено описание используемых полноатомных и крупнозернистых моделей полимеров и фуллеренов, методик создания начальных конфигураций исследуемых систем и их уравнивания.

2.2.1. Полноатомные модели

Для проведения компьютерного моделирования были использованы полноатомные модели Р-ОДФО и ПЗГТ, разработанные ранее в работах С.В. Люлина с соавт. [63,65,73,113,118–121]. Эти полноатомные модели были апробированы при изучении структурных, теплофизических и механических свойств данных полимеров. В частности, с применением модели Р-ОДФО и ряда других ПИ в компьютерном моделировании были воспроизведены наблюдаемые в эксперименте различия в теплофизических свойствах ПИ (температура стеклования, коэффициент объемного теплового расширения), обусловленные лишь незначительным отличием химических структур их повторяющихся звеньев [73].

В модели Р-ОДФО макромолекулы состоят из 8 повторяющихся звеньев, что соответствует среднечисленной молекулярной массе 5880 Да. Сопоставление контурной длины Р-ОДФО (31 нм [65]) и значения его сегмента Куна (2,34 нм [63,113]), показывает, что при выбранной степени полимеризации в макромолекуле ПИ содержится более 10 сегментов Куна, что соответствует рассмотрению именно полимера. Кроме того, начиная с выбранной степени полимеризации, температура стеклования Р-ОДФО практически не зависит от молекулярной массы макромолекул в образцах – при ее увеличении изменение температуры стеклования сопоставимо с характерной ошибкой ее определения. Об этом свидетельствует анализ зависимостей, полученных с помощью метода Бицерано (реализован в программном пакете *Materials Studio* [122]), а также качественное сравнение с соответствующими экспериментальными результатами для ПИ Р-СОД [70], имеющего сходное с Р-ОДФО строение повторяющегося звена.

В модели ПЗГТ макромолекулы состоят из 40 повторяющихся звеньев, что соответствует среднечисленной молекулярной массе 6651 Да [118], которая также соответствует началу «полимерного» режима на экспериментально полученных графиках зависимости температуры стеклования от молекулярной массы [123].

Другим важным параметром рассматриваемых моделей является число полимерных цепей в системе, равное 27 для Р-ОДФО и 20 для ПЗГТ. Именно при таком числе цепей размер ячейки моделирования оказывается достаточно большим, чтобы исключить взаимодействие полимерных клубков самих с собой при использовании периодических граничных условий. Данный вывод следует из сравнения средних радиусов инерции макромолекул и размеров периодических ячеек моделирования.

Для исследования диффузии наночастиц в данной работе были разработаны полноатомные модели фуллерена C_{60} , его производного $PC_{61}BM$, а также C_{240} . Подробное описание методики создания начальных конфигураций исследуемых систем описана в разделе 2.2.1.2.

2.2.1.1. Описание силового поля Gromos53a5

Для описания взаимодействий в исследуемых системах было использовано силовое поле Gromos53a5 [124,125], представляющее собой набор потенциальных функций и их параметров, описывающих вклады в общую энергию системы невалентных (объемных, электростатических) и ковалентных (деформации связей, валентных и двугранных углов) взаимодействий между атомами в системе.

Данное силовое поле успешно применялось в работах С.В. Люлина с соавт. для прогнозирования структурных, теплофизических и механических свойств ПИ [63,65,73,113,119–121] и нанокompозитов на их основе, содержащих углеродные наночастицы (нанотрубки, графен) в качестве наполнителя, а также структурных свойств ПЗГТ [118]. Результаты этих работ находятся в согласии с экспериментальными данными, что подтверждает целесообразность выбора силового поля Gromos53a5 для параметризации взаимодействий типа «полимер-наночастица» при исследовании диффузии фуллеренов в данной работе.

Общая потенциальная энергия системы в силовом поле Gromos53a5 имеет следующий вид [125]:

$$U_{total} = U_{bonds} + U_{angles} + U_{dihedrals} + U_{LJ} + U_{Coulumb} , \quad (25)$$

где U_{bonds} – вклад в потенциальную энергию, обусловленный ковалентными взаимодействиями, U_{angles} – вклад в потенциальную энергию, определяемый деформацией валентных углов, $U_{dihedrals}$ – вклад в потенциальную энергию системы, связанный с деформацией двугранных углов, U_{LJ} – энергия объемных взаимодействий, $U_{Coulumb}$ – энергия электростатических взаимодействий.

Объемные взаимодействия между i -ым и j -ым атомами, находящимися на расстоянии r_{ij} друг от друга и разделенными тремя и более связями по цепи, описываются потенциалом Леннарда-Джонса [126]:

$$U_{LJ} = \sum_{i < j} \frac{C12_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C6_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (26)$$

где параметры $C12_{ij}$ и $C6_{ij}$ зависят от типов взаимодействующих атомов.

Энергия взаимодействия ковалентно связанных атомов определяется величиной деформации химической связи между ними и описывается гармоническим потенциалом:

$$U_{bonds} = \sum_i \frac{K_l^i}{4} (l_i^2 - l_{0i}^2)^2, \quad (27)$$

где K_l^i является энергетическим параметром i -ой связи, l_i и l_{0i} – ее мгновенная и равновесная длина, соответственно.

Вклад взаимодействий, определяемых деформацией валентных углов между атомами, описывается потенциальной функцией типа:

$$U_{angles} = \sum_j \frac{K_\theta^j}{2} (\cos(\theta_j) - \cos(\theta_j^0))^2, \quad (28)$$

где K_θ^j является энергетическим параметром j -ого валентного угла, а θ_j и θ_j^0 – его мгновенное и равновесное значение, соответственно.

Двугранные углы, образованные двумя смежными связями между атомами, описываются потенциальной функцией вида:

$$U_{dihedrals} = \sum_k K_\phi^k \left[1 + \cos(n_k \phi_k - \phi_k^0) \right], \quad (29)$$

где K_ϕ^k – энергетический параметр k -го двугранного угла, имеющего n_k потенциальных барьеров, а ϕ_k и ϕ_k^0 – мгновенное и равновесное значение угла, соответственно.

Взаимодействия между парциальными зарядами на атомах молекул определяются электростатическим потенциалом:

$$U_{Coulumb} = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} e^2, \quad (30)$$

где q_i и q_j – заряды i -го и j -го атомов в единицах элементарного заряда.

Для расчета значений парциальных зарядов на атомах полимеров обычно проводятся дополнительные расчеты методами квантовой химии [73]. Необходимость учета электростатических взаимодействий является важным аспектом компьютерного моделирования гетероциклических полимеров. В частности, в работах С.В. Люлина с соавт. [71,73] было показано, что наличие электростатических взаимодействий существенно при исследовании систем на основе полиимидов, содержащих в своей структуре сильно полярные группы (например, сульфоновую группу). Тем не менее, в случае их отсутствия основное влияние электростатических взаимодействий сводится к существенному замедлению подвижности макромолекул, в то время как, например, структурные свойства ПИ, моделирование которых проводится при наличии парциальных зарядов на атомах макромолекул, соответствуют данным, полученным при отсутствии зарядов [65]. В связи с этим в данной работе компьютерное моделирование диффузии фуллеренов выполнялось без учета электростатических взаимодействий. Дополнительное обоснование справедливости такого подхода также следует из того, что фуллерены представляют собой симметричные молекулы, что позволяет в первом приближении не учитывать наличие парциальных зарядов на их атомах.

Стоит отметить, что замедление подвижности полимера при наличии парциальных зарядов, приводит к тому, что при исследовании динамических процессов в полимерных системах на микросекундных масштабах времен ресурсоемкость компьютерного моделирования возрастает на 2-3 порядка [64,70]. Это происходит из-за применения специальных алгоритмов для расчета дальнедействующих электростатических взаимодействий (например, с помощью метода суммирования Эвальда на решетке [127]). В этом случае ресурсоемкость моделирования становится основным фактором, который определяет возможность исследования подвижности фуллеренов в расплавах полиимидов с помощью компьютерного моделирования. Из представленных в литературе

экспериментальных данных следует, что при достаточно высоких температурах ($T = T_g + (150-160) \text{ K}$) коэффициенты диффузии молекул красителей, гидродинамические радиусы которых сопоставимы с корреляционной длиной полимера в расплаве (1-2 нм), составляют $10^{-1}-10^{-2} \text{ нм}^2/\text{нс}$ [48]. Учитывая, что $\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle \sim D\Delta t$, а также тот факт, что начало перехода в нормальный режим диффузии соответствует смещению молекул, как минимум, на расстояния, сопоставимые с их размерами, можно показать, что масштабы времен перехода в данный режим могут достигать $\sim 100 \text{ нс}$. При этом стоит отметить, что для получения статистически значимых результатов при исследовании подвижности наночастиц на заданном масштабе времен, необходимая длительность компьютерного моделирования должна, как минимум, на порядок превышать эти времена.

2.2.1.2. Создание и уравнивание систем

Создание начальных конфигураций исследуемых систем происходило в несколько этапов, согласно методике, предложенной С.В. Люлиным с соавт. [113]. На первом этапе в кубическую ячейку достаточно большого объема помещались полимерные цепи, имеющие частично-свернутую конформацию, а также 1 фуллерен (C_{60} , PC_{61}BM). Для рассматриваемых ячеек моделирования ($\sim 6 \times 6 \times 6 \text{ нм}^3$) это соответствует 1-2 масс. % фуллеренов в системе. В этом случае минимальное расстояние между периодическими образами наночастиц составляет 4-5 нм, что позволяет исключить эффекты, связанные с их агрегацией.

В начальный момент времени цепи в ячейке располагались на достаточно большом расстоянии друг от друга, чтобы исключить их самопересечение. Такую систему, содержащую «полимерный газ», подвергали сжатию для достижения бóльших значений плотности за счет постепенного увеличения внешнего давления при постоянной температуре 600 К по следующей схеме: 1 нс – при 50 бар, 2 нс –

при 150 бар, 7 нс – при 300 бар, 5 нс – при 150 бар, 5 нс – при 1 бар. На всех последующих этапах моделирование системы проводилось при давлении 1 бар.

Затем для снятия остаточных напряжений в системе проводился отжиг, состоявший из трех циклов нагревания и охлаждения от 600 до 300 К с шагом 50 К, на каждом из которых проводилось моделирование длительностью 2 нс. После отжига выполнялось уравнивание исследуемых систем в течение 1 мкс при 600 К. Как было показано в [63], проведение такого длительного моделирования определяется тем, что 1 мкс является характерным временем самого медленного релаксационного процесса в полимерной системе – диффузии полимерной цепи как целого на расстояния, сопоставимые с ее собственными размерами (при температурах, отвечающих расплавному состоянию полимера). Кроме того, компьютерное моделирование на микросекундном диапазоне времен также необходимо для достижения средними размерами макромолекул (расстоянием между концами H_{ee} или радиусом инерции R_g) в полимерном расплаве своих предельных значений - в результате их разворачивания из частично-свернутого состояния, в котором они находятся по окончании отжига.

Описанный выше протокол моделирования был использован для создания и уравнивания систем Р-ОДФО/ C_{60} и ПЗГТ/ $PC_{61}BM$. Стоит отметить, что моделирование системы Р-ОДФО/ C_{60} проводилось с использованием как полноатомной, так и крупнозернистых моделей различной степени «огрубления» (см. Раздел 2.2.2).

Теоретическая оценка расстояния между концами H_{ee} полиимида Р-ОДФО были получена с использованием соотношения [63]:

$$H_{ee} = \sqrt{nl_K^2}, \quad (31)$$

где l_K – сегмента Куна, рассчитанный с применением формализма виртуальных связей для модели с фиксированным валентным углом и свободным вращением вокруг соседних связей в повторяющемся звене ПИ, n – число сегментов Куна в цепи.

Оценка степени уравниваемости систем проводилась на основании анализа временных зависимостей H_{ee} , Рисунок 5.

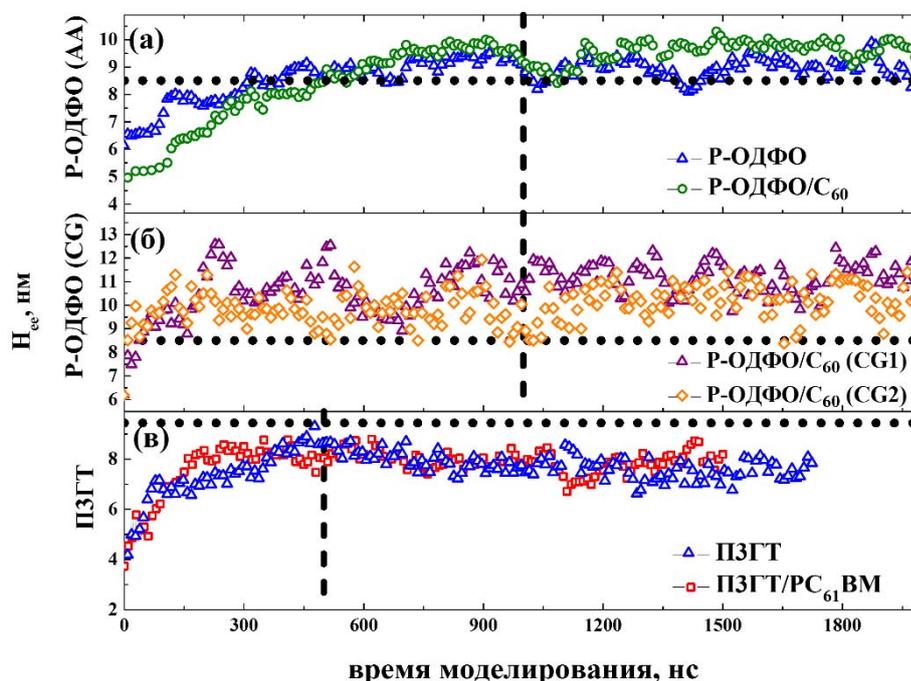


Рисунок 5 – Временная зависимость среднего радиуса инерции H_{ee} полимерной цепи в системе Р-ОДФО/ C_{60} , моделирование которой проводилось с помощью (а) полноатомной (зеленые кружки) и (б) крупнозернистых моделей различной степени «огрубления» (CG1 (фиолетовые треугольники) или CG2 (оранжевые ромбики)), а также в системе (в) ПЗГТ/ $PC_{61}BM$ (красные квадратики). Для сравнения на (а) и (в) приведены соответствующие зависимости для ненаполненных фуллеренами образцов Р-ОДФО и ПЗГТ (синие треугольники) [65,118]. Черная горизонтальная пунктирная линия на (а) и (б) соответствует теоретической оценке H_{ee} гауссова клубка Р-ОДФО, полученной на основании значения персистентной длины Р-ОДФО, которая была рассчитана ранее с применением формализма виртуальных связей для модели Р-ОДФО с фиксированным валентным углом и свободным вращением вокруг соседних связей в повторяющемся звене ПИ [113]. Черная горизонтальная пунктирная линия на (в) соответствует оценке H_{ee} для модели Кратки-Порода [118], полученной на основании экспериментального значения персистентной длины ПЗГТ. Черная вертикальная пунктирная линия обозначает окончание уравнивания систем.

Как видно из Рисунка 5(а), H_{ee} полимерных цепей в системе Р-ОДФО/ C_{60} , моделирование которой проводилось с помощью полноатомной модели, достигает своего предельного значения, совпадающего с теоретическим, примерно через 500 нс моделирования, как и для ненаполненного образца ПИ [65]. В то же время, в системе ПЗГТ/ $PC_{61}BM$, Рисунок 5(в) для этого требуется около 200 нс, что также совпадает с результатом, полученным для образца ПЗГТ без фуллеренов [118]. Это показывает, что добавление фуллеренов не приводит к изменению характерных времен, необходимых для уравнивания систем на основе исследуемых полимеров. Таким образом, компьютерное моделирование полимеров в расплавленном состоянии на микросекундном диапазоне времен приводит к получению равновесных образцов систем, состоящих из хорошо перемешанных гауссовых клубков.

Создание тестовой системы Р-ОДФО/ C_{240} , рассмотренной только на этапе проверки применимости метода пробной частицы для оценки реологических характеристик Р-ОДФО, проводилось путем удаления фуллерена C_{60} из равновесной конфигурации системы Р-ОДФО/ C_{60} и увеличения объема образовавшейся полости до размеров, необходимых для последующей вставки фуллерена C_{240} . Для этого в точку, координаты которой соответствуют положению центра масс фуллерена C_{60} , вместо него была помещена точечная частица эквивалентного радиуса. После этого в несколько этапов проводилось постепенное увеличение ее исключенного объема за счет изменения параметров потенциалов взаимодействия Леннард-Джонса с атомами полимера.

Как видно из Рисунка 5(б), H_{ee} цепей Р-ОДФО в системах, моделирование которых проводилось с помощью крупнозернистых моделей CG1 или CG2, достигают своих предельных значений в течение 100 нс. Это позволяет использовать данные модели для быстрого уравнивания исследуемых систем. При этом стоит отметить, что «огрубление» структуры полимерной цепи приводит к большим колебаниям средних значений H_{ee} , что может быть связано с ускорением конформационных перестроек полимерных цепей из-за общего повышения

подвижности, характерного для крупнозернистых систем [92]. Тем не менее, в рамках погрешности средние значения H_{ee} в крупнозернистых системах согласуются с данными для системы, моделирование которой проводилось с помощью полноатомной модели [65], Таблица 1.

Таблица 1 – Средние значения плотности образцов и расстояний между концами полимерных цепей в системе Р-ОДФО/ C_{60} , рассчитанные на основании результатов компьютерного моделирования с помощью полноатомной (AA) и крупнозернистых моделей различной степени «огрубления» (CG1 и CG2).

	AA	CG1	CG2
H_{ee} , нм	$9,6\pm 0,4$	11 ± 1	10 ± 1
ρ , кг/м ³	1207 ± 5	1216 ± 11	1117 ± 17

Средняя плотность крупнозернистых систем Р-ОДФО/ C_{60} также согласуется с плотностью атомистической системы, Таблица 1. При этом, плотность системы в модели CG2 лишь на 8% ниже плотности полноатомной системы, что может быть обусловлено увеличением исключенного объема плоских фрагментов цепи, которые в крупнозернистой модели представлены сферическими частицами.

Для проведения исследования подвижности фуллерена C_{60} в системе на основе Р-ОДФО использовались траектории, полученные после 1 мкс уравнивания, а в системе на основе ПЗГТ – после 0,5 мкс. Выбор температуры 600 К отвечает рассмотрению расплавов полимеров, поскольку эта температура превышает температуры плавления как ПЗГТ (513 К [118]), так и Р-ОДФО (593 К [2]). Кроме того, в случае Р-ОДФО это подтверждается результатами исследования механических характеристик сходного с ним по строению ПИ Р-ООД, отличающегося от Р-ОДФО только наличием в диаминном фрагменте шарнирной группы -O- [121]. Результаты компьютерного моделирования показали, что температура текучести Р-ООД составляет 580 К.

В дополнение к основному моделированию при 600 К было также проведено компьютерное моделирование диффузии C_{60} в Р-ОДФО в течение 500 нс при 530,

550, 650 и 700 К для определения энергии активации диффузии фуллерена. Кроме того, было выполнено моделирование диффузии PC_{61}BM в ПЗГТ при 425 К в течение 500 нс. При этом для получения начальных конфигураций при температурах, отличающихся от 600 К, уравновешенные образцы систем охлаждались мгновенно с последующей генерацией скоростей атомов согласно распределению Максвелла при требуемой температуре [126]. Стоит также отметить, что полимеры в рассматриваемых системах находились в аморфном состоянии.

Моделирование диффузии фуллеренов C_{60} и PC_{61}BM в Р-ОДФО и ПЗГТ с использованием полноатомных моделей (после этапа уравнивания) при каждой температуре выполнялось из 3 независимых начальных конфигураций в течение 500 нс. Таким образом, общее время основного моделирования исследуемых систем составило 13 мкс. Список рассмотренных систем с указанием длительности моделирования приведен в Таблице 2.

Таблица 2 – Длительность основного моделирования систем на основе Р-ОДФО и ПЗГТ с использованием полноатомных моделей при различных температурах, выполненного после получения равновесных конфигураций исследуемых систем.

Фуллерены	Полимеры	
	Р-ОДФО	ПЗГТ
C_{60}	2,5 мкс (600 К) 6 мкс (1,5 мкс для каждой из $T = 530, 550, 650, 700$ К)	-
$PC_{61}BM$	-	1,5 мкс (600 К) 1,5 мкс (425 К)
C_{240}	1,5 мкс (600 К)	-

2.2.2. Крупнозернистые модели

Исследование влияния гетерогенности химической структуры макромолекул на диффузию наночастиц в расплавах полимеров выполнялось с использованием крупнозернистых моделей Р-ОДФО и фуллерена C_{60} . В данном разделе приведено описание рассмотренных крупнозернистых моделей и методики параметризации потенциалов взаимодействия, используемых для проведения компьютерного моделирования.

2.2.2.1. Описание крупнозернистых моделей

Для решения поставленной задачи были рассмотрены две крупнозернистые модели Р-ОДФО (CG1 и CG2), Рисунок 6.

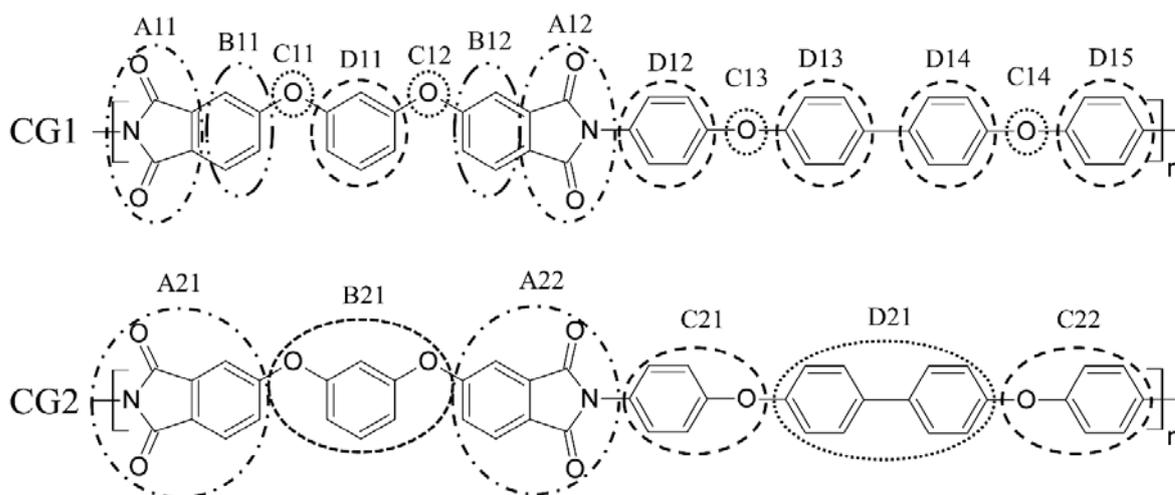


Рисунок 6 – Химическая структура повторяющегося звена Р-ОДФО в двух крупнозернистых моделях (CG1 и CG2). Пунктирными линиями обозначены типы крупнозернистых частиц и их условные обозначения (сверху) в каждой из моделей. Модель CG1 разработана к. ф.-м. н. С. В. Лариным (лаборатория № 22 ИВС РАН)

В Таблице 3 представлены параметры крупнозернистых частиц в рассмотренных моделях.

Таблица 3 – Параметры крупнозернистых частиц в моделях Р-ОДФО (CG1 и CG2) и фуллерена C₆₀.

CG1				
Тип частицы	A	B	C	D
Формула	C ₄ O ₂ N	C ₄ H ₃	O	C ₆ H ₄
Число атомов	7	7	1	10
Масса, г/моль	94,05	51,07	16	76,1
Характерный размер, нм	0,23	0,12	0,1	0,28
CG2				
Тип частицы	A	B	C	D
Формула	C ₈ H ₃ O ₂ N	C ₆ H ₄ O ₂	C ₆ H ₄ O	C ₁₂ H ₈
Число атомов	13	12	10	20
Масса, г/моль	145,11	108,09	92,1	152,19
Характерный размер, нм	0,45	0,48	0,42	0,7
C ₆₀				
Тип частицы	F			
Число атомов	60			
Масса, г/моль	720,64			
Диаметр, нм	1			

Согласно предложенным схемам разбиения, повторяющееся звено Р-ОДФО состоит из 13 и 6 крупнозернистых частиц в моделях CG1 и CG2, соответственно. При этом фуллерен C₆₀ в каждой из моделей представлен одной крупнозернистой частицей.

В модели CG1 явно учитывается наличие шарнирного атома кислорода как отдельной частицы, а плоские дифенильные фрагменты, фенил-эфирные группы и фталимидные циклы представлены бóльшим количеством крупнозернистых частиц по сравнению с моделью CG2. Иными словами, крупнозернистая модель CG1 в большей степени сохраняет особенности атомистической структуры Р-ОДФО, т.е. структура повторяющего звена ПИ в этой модели является более гетерогенной.

Это подтверждается анализом параметров моделей CG1 и CG2, представленных в Таблице 1. Так, число атомов в крупнозернистых частицах в модели CG1 варьируется от 1 (атом кислорода) до 10 (фениленовая группа), в то

время как для модели CG2 оно изменяется от 10 (фенил-эфирная группа) до 20 (дифенильная группа). В свою очередь, средний масштаб длин, на котором происходит «огрубление» в модели CG1 составляет около 0,2 нм (фениленовая группа), в то время как в CG2 он равен 0,5 нм (дифенильная группа). При этом максимальный масштаб «огрубления» в CG2 достигает 0,7 нм, что сопоставимо с диаметром фуллерена C₆₀.

Таким образом, отличие в представлении химической структуры Р-ОДФО в рассматриваемых крупнозернистых моделях позволяет контролировать степень гетерогенности его химической структуры на масштабах диаметра фуллерена. Проведение компьютерного моделирования диффузии фуллерена C₆₀ в Р-ОДФО с применением рассмотренных крупнозернистых моделей позволит проверить предположение теории Рубинштейна с соавт. об определяющей роли гетерогенности химической структуры полимерной цепи в диффузии наночастиц.

2.2.2.2. Параметризация взаимодействий в крупнозернистых моделях

Параметризация взаимодействий между частицами в крупнозернистых моделях была выполнена с применением метода итеративной инверсии Больцмана (Iterative Boltzman Inversion), реализованного в программном пакете VOTCA (Versatile Object-oriented Toolkit for Coarse-graining Applications) [128]. Конечной целью процедуры параметризации является получение набора потенциалов взаимодействия, использование которого позволяет воспроизводить структурные свойства рассматриваемой системы в рамках компьютерного моделирования с применением выбранной крупнозернистой модели. Такой подход часто используется для параметризации моделей различных полимеров, в том числе полиимидов [82].

В качестве характеристики, содержащей информацию о структурных свойствах системы, рассматривают радиальную функцию распределения:

$$g(r) = \frac{1}{\langle \rho_B \rangle} \cdot \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r})}{4\pi r^2}, \quad (32)$$

где N_A и N_B – число крупнозернистых частиц типа A и B , соответственно, $\langle \rho_B \rangle$ – средняя численная плотность частиц типа B в сфере вокруг частиц типа A в системе, r_{ij} – расстояние между центрами масс частиц A и B , δ – символ Кронекера.

На предварительном этапе на основании траекторий, полученных в компьютерном моделировании с использованием полноатомных моделей, рассчитываются целевые радиальные функции распределения между различными крупнозернистыми частицами. Затем выполняется итеративная процедура подбора потенциалов взаимодействия, которая продолжается до тех пор, пока разница между радиальными функциями распределения, полученными в компьютерном моделировании с помощью крупнозернистых моделей, и соответствующими целевыми функциями не достигнет заданного значения. Итеративная процедура подбора потенциалов взаимодействия состоит из трех этапов.

На первом этапе с использованием обратного преобразования Больцмана определяется начальный набор потенциалов как валентных, так и объемных взаимодействий между крупнозернистыми частицами:

$$U^{(0)}(q) = -k_B T \ln(P_{ref}(q)), \quad (33)$$

где $U^{(0)}(q)$ – потенциал взаимодействия для конкретной степени свободы q , которой может являться длина связи l , валентный угол θ , двугранный угол φ , или расстояние r между частицами, $P_{ref}(q)$ – распределение вероятностей значения переменной q , k_B – постоянная Больцмана; T – температура системы.

Потенциалы объемных взаимодействий между крупнозернистыми частицами определяются на основании обратного преобразования Больцмана соответствующих радиальных функций распределения. В свою очередь, потенциалы взаимодействий, описывающие деформацию связей, валентных и двугранных углов получаются в результате преобразования распределений вероятностей их значений:

$$P_l(l) = \frac{H_l(l)}{4\pi l^2}, \quad P_\theta(\theta) = \frac{H_\theta(\theta)}{\sin(\theta)}, \quad P_\varphi(\varphi) = H_\varphi(\varphi), \quad (34)$$

где $H_l(l)$, $H_\theta(\theta)$ и $H_\varphi(\varphi)$ – распределение значений длины связи, валентного и двугранного углов.

На втором этапе итеративной процедуры происходит подбор объемных взаимодействий при фиксированном наборе остальных потенциалов. В ходе подбора изменение потенциалов объемных взаимодействий происходит согласно следующей итеративной схеме:

$$U^{(n+1)}(r) = U^{(n)}(r) + \lambda \cdot k_B T \ln \left(\frac{g^{(n)}(r)}{g_{ref}(r)} \right), \quad (35)$$

где $U^{(n)}(r)$ и $U^{(n+1)}(r)$ – потенциал объемного взаимодействия для конкретной пары частиц на n -ой итерации и $(n+1)$ -й итерации, соответственно, $g^{(n)}(r)$ – радиальная функция распределения, рассчитанная на n -ой итерации, $g_{ref}(r)$ – целевая радиальная функция распределения, рассчитанная на основании компьютерного моделирования с помощью полноатомной модели, λ – коэффициент в диапазоне от 0 до 1, задание которого позволяет варьировать величину изменения потенциала взаимодействия между итерациями.

На третьем этапе с применением полученного набора потенциалов объемных взаимодействий происходит подбор потенциалов связей и валентных углов между крупнозернистыми частицами согласно описанной выше схеме.

Потенциалы двугранных углов вращения подбираются без проведения итеративной процедуры путем аппроксимации распределения вероятности $P_\varphi(\varphi)$ значений двугранных углов каждого типа функцией Риккаэрта-Беллеманса [129]:

$$U_{RB}(\varphi) = \sum_{n=0}^5 C_n \cdot [\cos(\varphi - 180^\circ)]^n. \quad (36)$$

Стоит отметить, что потенциалы взаимодействия типа «полимер-полимер» подбирались независимо от потенциалов типа «полимер-фуллерен», т.е. на основании компьютерного моделирования в отсутствие наночастицы в системе.

Набор потенциалов взаимодействия типа «полимер-полимер» для модели CG1 получен и предоставлен к. ф.-м. н. С. В. Лариным (лаборатория № 22 ИВС РАН).

2.3. Параметры компьютерного моделирования

Для решения поставленных в работе задач выполнялось компьютерное моделирование методом молекулярной динамики. Компьютерное моделирование проводилось в NpT ансамбле в программном пакете *Gromacs*, оптимизированном для высокопроизводительных расчетов на многопроцессорных комплексах [130]. Влияние краевых эффектов, возникновение которых возможно на границах ячеек моделирования, было исключено за счет использования периодических граничных условий [126].

2.3.1. Полноатомное моделирование

Шаг интегрирования уравнений движения атомов в системах, описываемых с помощью полноатомных моделей, равнялся 1 фс. Радиус обрезки объемных взаимодействий полагался равным 1 нм. Для поддержания заданных значений длин связей, применяли алгоритм P-LINCS (Parallel Linear Constraint Solver for Molecular Simulation) [131]. Температура и давление в системе поддерживались на постоянном уровне с использованием термостата и баростата Берендсена [132] с временными константами $\tau_T = 0,1$ пс и $\tau_p = 1,0$ пс, соответственно. Выбор этих алгоритмов термо- и баростатирования обусловлен использованием апробированной ранее методики компьютерного моделирования гетероциклических полимеров, разработанной в работах С.В. Люлина с соавт. [64,113]. Тем не менее, из литературы известно, что применение термостата Берендсена может приводить к получению распределения кинетической энергии в системе, которое отличается от вида, характерного для канонического ансамбля, в то время как при использовании баростата Берендсена могут возникать достаточно

большие флуктуации давления в системе [133,134]. В связи с этим в настоящее время для проведения компьютерного моделирования рекомендуется использование других алгоритмов термо- и баростатирования, основанных на применении термостата Нозе-Гувера и баростата Парринелло-Рамана. Несмотря на это, результаты полученные в работе [65] при изучении структурных свойств Р-ОДФО, показали, что использование термостата Нозе-Гувера и баростата Парринелло-Рамана ведет к получению таких же результатов компьютерного моделирования, как и в случае применения алгоритмов, предложенных Берендсенем.

2.3.2. Крупнозернистое моделирование

Шаги интегрирования уравнений движения в системах, описываемых с помощью крупнозернистых моделей CG1 и CG2, равнялись 2 фс и 4 фс, соответственно. Радиус обрезки объемных взаимодействий полагался равным 2 нм. Значения температуры и давления поддерживались на постоянном уровне с использованием термостата Нозе-Гувера [135,136] с $\tau_T = 1,0$ пс и баростата Парринелло-Рамана [137] с $\tau_p = 5,0$ пс.

2.4. Методики исследования диффузии наночастиц

На предварительном этапе исследований выполнялся анализ среднеквадратичных смещений центров масс фуллеренов (см. Главу 1, раздел 1.2, формулу (4)) и определялись пространственно-временные масштабы режимов их диффузии. С учетом информации, полученной на этом этапе, в дальнейших исследованиях применялись две методики.

Первая из них была использована при выборе универсального теоретического подхода, допускающего точное описание подвижности фуллеренов. Отличительной чертой применения данной методики являлось применение ряда тестов для определения того, является ли стохастический

процесс, соответствующий диффузии наночастицы, стационарным и эргодическим, характеризуется ли он наличием корреляций, а также является ли он гауссовским. Стоит отметить, что анализа динамических процессов, происходящих в полимере, при этом не выполнялось. Ответ на вопрос о том, в рамках какого из универсальных подходов возможно точное описание диффузии фуллеренов в расплавах полимеров, основан на анализе полученных результатов, следуя «дереву решений», изначально предложенному в работе Мероз и Соколова и адаптированному для данной работы [2], Рисунок 7.

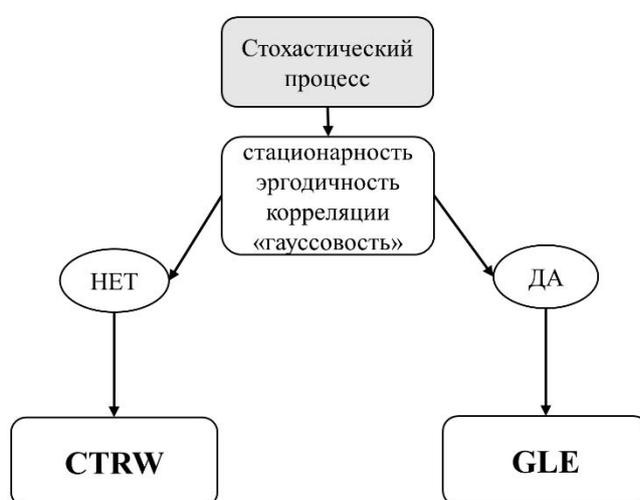


Рисунок 7 – «Дерево решений» для выбора универсального подхода, допускающего точное описание стохастического процесса [2].

В рамках второй методики выполнялся анализ механизмов подвижности фуллерена в различных режимах диффузии при учете информации о динамических процессах, происходящих в полимере. Для этого сопоставлялись среднеквадратичные смещения (см. Главу 1, раздел 1.2, формулу (4)) центров масс фуллерена и фрагмента полимерной цепи, размер которого сравним с диаметром фуллерена, а также рассчитывались пространственно-временные корреляционные функции Ван Хова (см. Главу 1, раздел 1.2, формулу (2)).

2.4.1. Стационарность

Стационарность диффузионного процесса означает, что свойства данного процесса для ансамбля его реализаций не изменяются со временем. Проверка стационарности основана на расчете квантилей, т.е. значений, которые рассматриваемая случайная величина не превышает с фиксированной вероятностью. Для расчета квантилей были рассмотрены ряды значений y_i ($i = 1 \dots N$, где N – общее число значений), каждый из которых представляет собой массив приращений смещения наночастиц в течение фиксированных интервалов времени Δt [2].

Расчет квантилей основан на сортировке значений приращений y_i в порядке их возрастания $y_0 \leq y_1 \leq \dots \leq y_N$ и определения квантиля как значения y_q (или значения между y_q и y_{q+1}), для которого заданная часть всех приращений меньше y_q .

Данный тест применяется к анализу ансамбля реализаций случайного процесса. В случае диффузии наночастицы таким ансамблем является набор траекторий ее диффузии из пяти траекторий длительностью 100 нс. Данные траектории были получены путем проведения дополнительного моделирования из различных конфигураций основной траектории моделирования (после 1 мкс уравнивания), взятых через каждые 100 нс моделирования.

Для стационарного стохастического процесса значения квантилей как функции времени (так называемых линий квантилей) колеблются около некоторого среднего значения, являющегося постоянным на протяжении всего времени реализации процесса, в то время как для нестационарного процесса наклон данных линий может сильно изменяться со временем. Нестационарные процессы могут быть описаны только в рамках CTRW-теории, в то время как стационарные процессы – в рамках GLE-подхода.

2.4.2. Эргодичность

Стохастический процесс можно считать эргодическим, когда его свойства, определенные по ансамблю его реализаций и в ходе одной его длительной реализации, совпадают. При исследовании диффузии наночастиц для определения эргодичности их диффузии обычно проводят сравнение функций среднеквадратичного смещения $\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle$, полученных: а) усреднением по набору (ансамблю) соответствующих функций для нескольких коротких траекторий движения ($\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle_{ans}$), и б) расчетом по одной длительной траектории, полученной независимо от других коротких траекторий ($\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle_{time}$).

Для малых масштабов времен $\Delta t < 0,02$ нс функция $\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle_{time}$ была рассчитана по траектории длительностью 50 нс, а для $\Delta t \geq 0,02$ нс по траектории длительностью 1000 нс. В свою очередь, $\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle_{ans}$ $\Delta t \geq 0,02$ нс была получена усреднением функций, рассчитанных по ансамблю из пяти траекторий длительностью 200 нс, а для $\Delta t < 0,02$ нс – по пяти траекториям длительностью 10 нс.

Если функции среднеквадратичного смещения совпадают, то рассматриваемый стохастический процесс является эргодическим (и наоборот). Неэргодические процессы могут быть описаны только с помощью СТРУ-теории. В этом случае среднеквадратичное смещение наночастицы, усредненное по ансамблю траекторий, является степенной функцией времени, в то время как усреднение по времени, приводит к получению линейной функции. Эргодические процессы описываются только в рамках GLE-подхода.

2.4.3. Корреляционная функция смещений

Для определения наличия корреляций в траектории движения наночастицы использовалась корреляционная функция смещений $DC(\Delta t)$ [138]:

$$DC(\Delta t) = \langle \delta \mathbf{r}(t, \Delta t) \delta \mathbf{r}(t - \Delta t, \Delta t) \rangle_t, \quad (37)$$

где $\delta \mathbf{r}(t, \Delta t)$ – вектор смещения частицы за интервал времени $[t, t + \Delta t]$, $\delta \mathbf{r}(t - \Delta t, \Delta t)$ – вектор смещения частицы за интервал времени $[t - \Delta t, t]$, а $\langle \dots \rangle_t$ обозначает усреднение по всем моментам времени t траектории.

Положительные (или отрицательные) значения данной функции означают, что два последовательных смещения частицы за время Δt имеют одинаковое (противоположное) направление, в то время как нулевое значение свидетельствует об отсутствии корреляций. Расчет $DC(\Delta t)$ выполнялся по одной траектории длительностью 50 нс ($\Delta t < 0,02$ нс) и одной траектории длительностью 1000 нс ($\Delta t \geq 0,02$ нс).

2.4.4. Параметр негауссовости

Для определения того, является ли стохастический процесс гауссовским проводится анализ формы функций Ван Хова путем расчета параметра негауссовости [139]:

$$\alpha_2(\Delta t) = \frac{3 \langle \Delta r^4(\Delta t) \rangle}{5 \langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle^2} - 1, \quad (38)$$

который является комбинацией четных моментов функции $\langle \Delta r^n(\Delta t) \rangle$ ($n = 2$ или 4) функции Ван Хова:

$$\langle \Delta r^n(\Delta t) \rangle = \int_0^{\infty} r^n \cdot 4\pi r^2 G_S(r, \Delta t) dr, \quad (39)$$

где r – длина радиус-вектора между положениями частицы в пространстве, $G_S(r, \Delta t)$ – собственная часть пространственно-временной корреляционной функции Ван Хова.

Когда функция Ван Хова имеет вид гауссовой функции, параметр негауссовости α_2 равен нулю, однако, чем больше отклонение функции Ван Хова от гауссовой функции, тем выше значение параметра негауссовости α_2 .

Расчет $\alpha_2(\Delta t)$ выполнялся по одной траектории длительностью 50 нс ($\Delta t < 0,02$ нс) и одной траектории длительностью 1000 нс ($\Delta t \geq 0,02$ нс), как и в случае расчета корреляционной функции смещений.

Стоит отметить, что функция Ван Хофа может быть также использована для определения механизма подвижности наночастицы в нормальном режиме диффузии. В частности, отклонение функции Ван Хофа от своего теоретического вида (формула (3)) в нормальном режиме диффузии, которое заключается, например, в появлении нескольких локальных максимумов при различных значениях r , может являться свидетельством того, что диффузия частицы происходит посредством механизма «прыжков» [140,141].

2.5. Расчет реологических характеристик полимеров методом пробной частицы

Для расчета реологических характеристик Р-ОДФО (см. Главу 3, раздел 3.7) была применена методика, предложенная в работе Мэйсона с соавт. [142]. Она основана на использовании обобщенного соотношения Стокса-Эйнштейна для определения комплексного модуля сдвига на основании преобразования функции среднеквадратичного смещения пробной частицы:

$$G^*(\omega) = \frac{k_B T}{\pi \cdot R_{particle} \cdot i\omega \cdot F\{\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle\}}, \quad (40)$$

где $\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle$ – среднеквадратичное смещение центра масс пробной частицы, $G^*(\omega)$ – комплексный модуль сдвига, $R_{particle}$ – радиус пробной частицы, T – температура, при которой происходит диффузия, а $F\{\dots\}$ обозначает преобразование Фурье.

Численный метод расчета $G^*(\omega)$ по формуле (40) реализован в программном пакете *Rheology for Python* [143] и состоит из двух этапов. На первом из них функция среднеквадратичного смещения центра масс пробной частицы $\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle$

пересчитывается в податливость при ползучести J (creep compliance), определяемую как:

$$J(\Delta t) = \frac{3\pi R_{particle}}{N_D k_B T} \cdot \langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle, \quad (41)$$

где N_D – размерность пространства, в котором происходит диффузия, k_B – константа Больцмана, T – температура.

На втором этапе с применением метода наименьших квадратов с весовыми коэффициентами, определяемыми функцией Гаусса, податливость при ползучести $J(\Delta t)$ аппроксимируется степенной функцией $J_0 \Delta t^a$ в заданных интервалах времен с целью определения временной зависимости показателя a для каждого момента времени Δt . После этого, предполагая, что $\omega = 1/\Delta t$, на основании полученных значений $a(\Delta t)$ для расчета $G^*(\omega)$ применяется следующее уравнение:

$$G^*(\omega) = e^{-\frac{i\pi a}{2}} \cdot \frac{1}{J(\Delta t = 1/\omega) \cdot \Gamma\{1 + a\}}, \quad (42)$$

где ω – частота, a – показатель степени функции среднеквадратичного смещения, $J(\Delta t)$ – податливость при ползучести, $\Gamma\{\dots\}$ – гамма-функция.

Действительная и мнимая части комплексного модуля сдвига $G^*(\omega)$ представляют собой модуль упругости G' и модуль потерь G'' , соответственно, а отношение G'' к G' – тангенс угла механических потерь $\text{tg}(\delta)$. G' является мерой энергии, накапливаемой в полимере в ходе одного цикла деформации (т.е. характеризует упругие свойства полимера), а G'' – мерой диссипированной энергии (т.е. характеризует вязкостные свойства полимера). Расчет $G^*(\omega)$ Р-ОДФО выполнялся на основании функций среднеквадратичного смещения, полученных в результате обработки результатов компьютерного моделирования диффузии фуллерена C_{60} в течении 500 нс для трех независимых конфигураций при температурах $T = 530, 550, 600, 650$ и 700 К.

Дополнительно для проверки отсутствия влияния размера пробной частицы на результаты расчета реологических характеристик Р-ОДФО, было проведено сопоставление функций среднеквадратичного смещения фуллеренов C_{60} и C_{240} ,

диаметры которых отличаются в два раза. Данные расчеты были выполнены при $T = 600 \text{ K}$.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

В данной главе описаны результаты исследования подвижности фуллеренов в расплавах полимеров. В разделе 3.1 приведена оценка типа граничных условий на поверхности фуллерена C_{60} при его диффузии в расплаве Р-ОДФО. В разделе 3.2 представлены результаты определения наличия режимов диффузии фуллеренов в расплавах полимеров. В разделе 3.3 приведены результаты компьютерного моделирования диффузионных свойств фуллеренов (коэффициентов диффузии и энергии активации диффузии), которые сопоставлены с представленными в литературе экспериментальными данными. В разделе 3.4 приведены результаты анализа диффузии фуллерена C_{60} в расплаве Р-ОДФО как стохастического процесса и выбран универсальный подход, в рамках которого возможно точное описание диффузии наночастиц в расплавах полимеров. В разделе 3.5 описан механизм подвижности фуллерена C_{60} в расплаве Р-ОДФО в субдиффузионном режиме, а также выполнена оценка влияния гетерогенности локальной структуры полимера на особенности диффузии в данном режиме. Раздел 3.6 посвящен обсуждению механизма подвижности фуллерена C_{60} в расплаве Р-ОДФО в нормальном режиме диффузии. В заключительном разделе 3.7 показана возможность расчета реологических свойств Р-ОДФО с применением фуллерена C_{60} как пробной частицы и установлена взаимосвязь полученных результатов с данными компьютерного моделирования, полученными в результате циклической деформации ненаполненного образца Р-ОДФО, а также экспериментальными данными.

3.1. Граничные условия на поверхности фуллеренов

Важным условием применения теории Рубинштейна с соавт. для интерпретации данных по диффузии наночастиц в расплавах полимеров является соответствие граничных условий на ее поверхности случаю «проскальзывания» по

поверхности, образуемой полимером (slip boundary conditions), а не «прилипания» к ней (stick boundary conditions) [1].

Для оценки типа граничных условий на поверхности фуллерена в компьютерном моделировании были рассмотрены три системы Р-ОДФО/ C_{60} с различным характером взаимодействий фуллерена с макромолекулами ПИ, которые варьировались за счет изменения глубины потенциальной ямы ε ($\varepsilon = C6^2/4C12$ [129]) потенциала Леннард-Джонса (см. Глава 2, раздел 2.2.1.1, формула (26)), описывающего взаимодействие между атомами фуллерена и полимера. Параметры для каждой из трех рассмотренных систем представлены в Таблице 4.

Таблица 4 – Наборы параметров (σ ; ε) потенциалов Леннард-Джонса между атомами Р-ОДФО (С, Н, О, N) и фуллерена C_{60} (C_{ful}), соответствующие оригинальной параметризации силового поля Gromos53a5 [125] (*система №1*), а также случаям, когда в моделировании использовались потенциалы с пониженными (*система №2*) и повышенными (*система №3*) глубинами потенциальных ям ε .

	(σ [нм], ε [кДж/моль])		
	<i>система №1</i>	<i>система №2</i>	<i>система №3</i>
$C_{ful} - H$	(0,29154; 0,18122)	(0,29154; 0,01812)	(0,29154; 1,81220)
$C_{ful} - N$	(0,33515; 0,42129)	(0,33515; 0,04212)	(0,33515; 4,21289)
$C_{ful} - C$	(0,35812; 0,27741)	(0,35812; 0,02774)	(0,35812; 2,77410)
$C_{ful} - O$	(0,31439; 0,541532)	(0,31439; 0,05415)	(0,31439; 5,41532)
$C_{ful} - O^*$	(0,31439; 0,595678)	(0,31439; 0,05957)	(0,31439; 5,95678)

*Атому кислорода во фталимидном цикле ПИ соответствуют параметры потенциала Леннард-Джонса, отличающиеся от тех, которые используются для остальных атомов кислорода в цепи.

Для моделирования системы №1 использовались оригинальные параметры из силового поля Gromos53a5 [125], в то время как в системе №2 глубины потенциальных ям были на порядок меньше, а в системе №3 – на порядок больше. Для каждой из этих систем были рассчитаны радиальные функции распределения $g(r)$ между центром масс фуллерена C_{60} и атомами Р-ОДФО, Рисунок 8(а) и соответствующие им потенциалы средней силы U_{MF} , Рисунок 8(б):

$$U_{MF} = -k_B T \ln(g(r)). \quad (43)$$

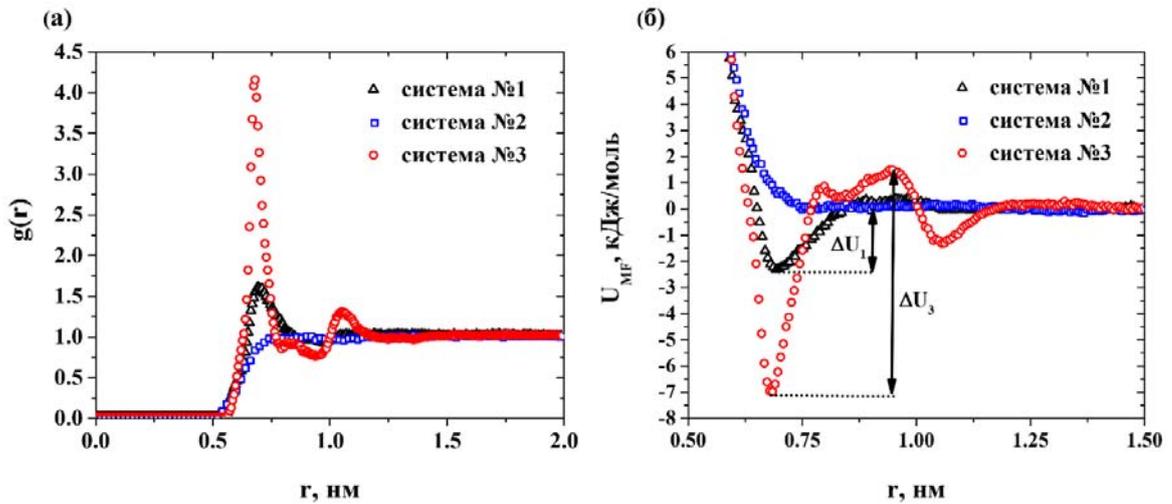


Рисунок 8 – (а) Радиальные функции распределения $g(r)$ между центром масс фуллерена C_{60} и атомами Р-ОДФО при 600 К, рассчитанные по траекториям длительностью 100 нс, которые получены при моделировании системы Р-ОДФО/ C_{60} при использовании различных наборов параметров потенциалов Леннарда-Джонса между атомами фуллерена и Р-ОДФО (см. Таблицу 4). (б) Потенциалы средней силы $U_{MF}(r)$, рассчитанные на основании радиальных функций распределения $g(r)$. Черные треугольники соответствуют результатам для системы, моделирование которой проводилось с использованием оригинальных параметров силового поля Gromos53a5 [125] (система №1), синие квадраты и красные круги отвечают результатам для систем, при моделировании которых использовались потенциалы Леннарда-Джонса с уменьшенными (система №2) и увеличенными (система №3) глубинами потенциальных ям ϵ , соответственно.

Сравнение этих функций позволило в первом приближении оценить особенности взаимодействия фуллерена и полимера без проведения дополнительных расчетов энергии их связывания.

Анализ Рисунка 8(б), показывает, что при использовании параметров ε , которые на порядок меньше своих оригинальных значений в силовом поле Gromos53a5 [125], потенциальный барьер на графике U_{MF} для системы №2 отсутствует. Таким образом, этот случай соответствует граничным условиям «проскальзывания» на поверхности фуллерена. В то же время при параметрах ε которые на порядок больше оригинальных значений, величина потенциального барьера возрастает почти в 3 раза – с $\Delta U_1 = 2,8$ кДж/моль (система №1) до $\Delta U_3 = 8,6$ кДж/моль (система №3). Учитывая, что тепловая энергия при 600 К составляет около 5 кДж/моль, можно сделать вывод, что использование оригинальных параметров из силового поля Gromos53a5 [125] соответствует «проскальзывающим» граничным условиям на поверхности фуллерена. Это позволяет рассматривать полученные в дальнейшем результаты в рамках теории Рубинштейна с соавт.

3.2. Режимы диффузии фуллеренов в расплавах полимеров

Определение режимов диффузии фуллеренов в расплавах полимеров основано на анализе функций среднеквадратичного смещения, Рисунок 9.

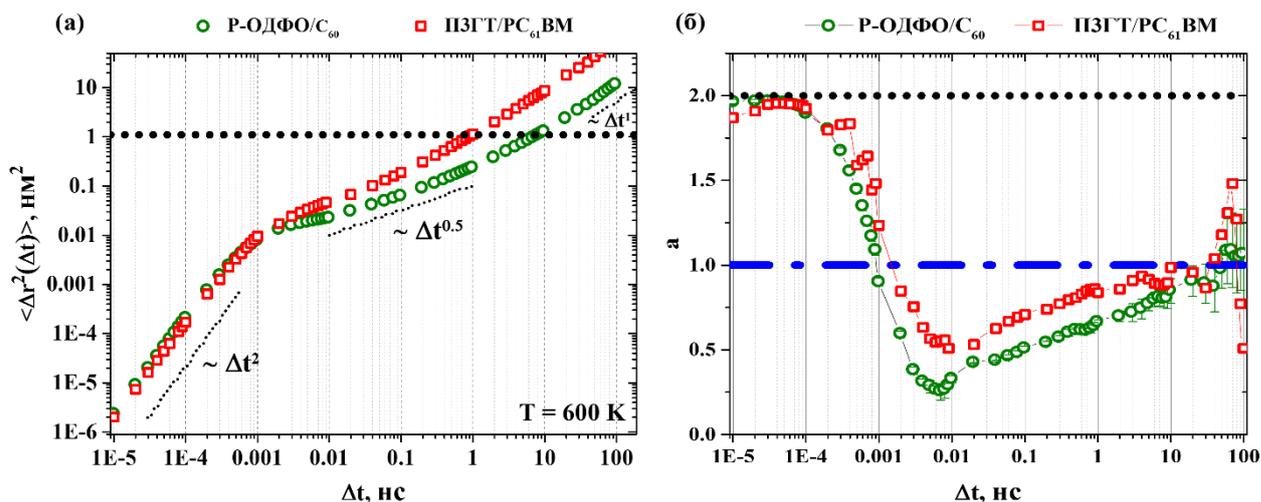


Рисунок 9 – (а) Временные зависимости среднеквадратичных смещений центров масс фуллерена C_{60} в Р-ОДФО (зеленые открытые кружки) и $PC_{61}BM$ в ПЗГТ (красные открытые квадратики) при 600 К, представленные в логарифмических координатах. Черной пунктирной линией обозначен квадрат диаметра фуллерена C_{60} . (б) Показатели степени временных зависимостей среднеквадратичных смещений центров масс фуллерена C_{60} в Р-ОДФО (зеленые открытые кружки) и $PC_{61}BM$ в ПЗГТ (красные открытые квадратики), представленные в полулогарифмических координатах. Синяя штрих-пунктирная линия соответствует наклону среднеквадратичного смещения в нормальном режиме диффузии. Черная пунктирная линия отвечает наклону в баллистическом режиме диффузии.

Анализ Рисунка 9(б) показывает, что среднеквадратичные смещения центров масс фуллеренов характеризуются наличием 3 режимов диффузии. На масштабах времен $\Delta t < 0,1$ пс наблюдается баллистический режим, для которого $\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle \sim \Delta t^2$. На масштабах времен, превышающих 10 нс (для $PC_{61}BM$) и 50 нс (для C_{60}), начинается нормальный режим диффузии, когда $\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle \sim \Delta t$. В свою очередь, на масштабах времен от 0,008 нс до 10 нс (для $PC_{61}BM$ в ПЗГТ) и от 0,008 нс до 50 нс (для C_{60} в Р-ОДФО) движение фуллеренов происходит в субдиффузионном режиме, для которого $\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle \sim \Delta t^a$, $0 < a < 1$.

Полученные результаты показывают, что диффузия наночастиц, диаметр которых не превосходит корреляционной длины полимеров в расплавах, т.е. «малых» наночастиц, согласно классификации Рубинштейна с соавт. [1], характеризуется наличием субдиффузионного режима. При этом стоит отметить, что режим субдиффузии можно обнаружить даже при рассмотрении диффузии гелия в расплаве Р-ОДФО, Рисунок 10.

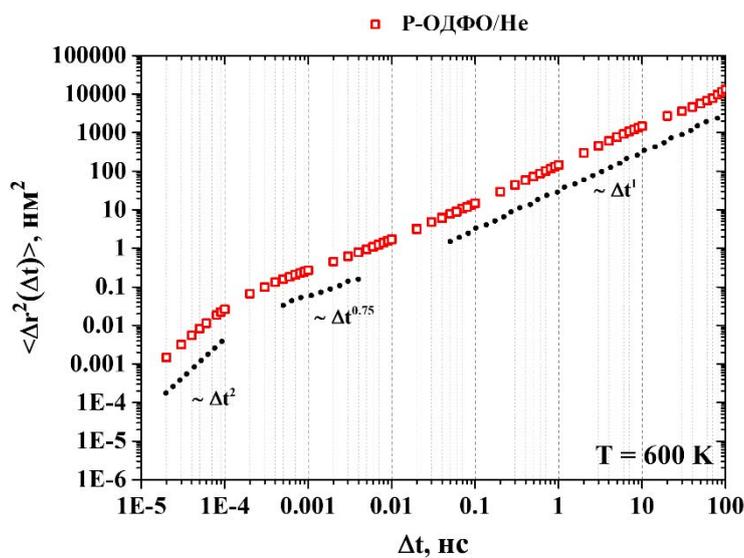


Рисунок 10 – (а) Временная зависимость среднеквадратичного смещения гелия в Р-ОДФО при 600 К, представленная в логарифмических координатах. Черные пунктирные линии отвечают наклонам кривой в различных режимах диффузии.

Таким образом, подвижность частиц, характерные размеры которых не превосходят корреляционной длины полимеров в расплавах, характеризуется наличием трех режимов диффузии: баллистического, субдиффузионного и нормального.

3.3. Диффузионные свойства фуллеренов в полимерах

С целью валидации используемых в данной работе методов и моделей было выполнено сравнение диффузионных свойств фуллеренов в расплавах полимеров с представленными в литературе экспериментальными данными. Такое сравнение

подразумевает сопоставление как коэффициентов диффузии, так и энергий активации, определяемых путем аппроксимации температурных зависимостей коэффициентов диффузии аррениусовской зависимостью [3]:

$$D = D_0 e^{-E_a/k_B T}, \quad (44)$$

где D – коэффициент диффузии, E_a – энергия активации диффузии, T – температура.

На первом этапе были определены коэффициенты диффузии фуллеренов C_{60} в Р-ОДФО и $PC_{61}BM$ в ПЗГТ при 600 К. Кроме того, было проведено дополнительное моделирование диффузии фуллерена C_{60} в ПИ Р-ОДФО при других температурах (530, 550, 650 и 700 К) для определения энергии активации его диффузии. Также была рассмотрена диффузия $PC_{61}BM$ в ПЗГТ при 425 К для определения его коэффициента диффузии. Результаты компьютерного моделирования были сопоставлены с представленными в литературе экспериментальными данными по диффузионным свойства фуллерена C_{60} в сополиимиде ДФО-ПФ-ПРМ, синтезируемом на основе 3,3',3,4'-дифенилоксида тетракарбоновой кислоты (ДФО), парафенилендиамина (ПФ) и 2,5-бис(4-аминофенил)-пиримидина (ПРМ) [144] и $PC_{61}BM$ в ПЗГТ [117], Рисунок 11.

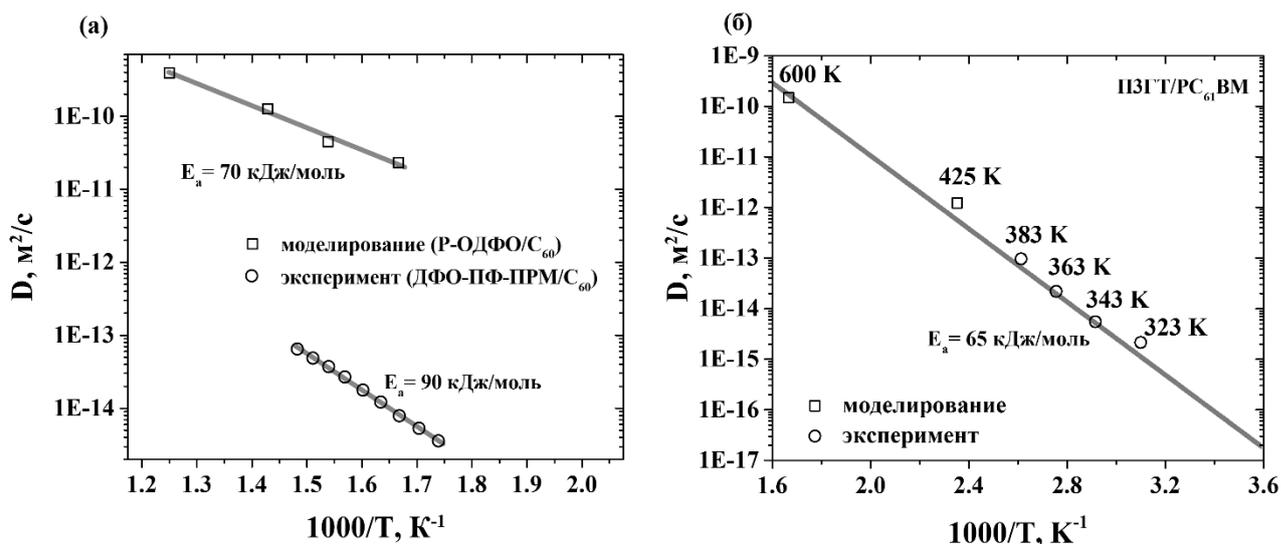


Рисунок 11 – (а) Зависимости коэффициентов диффузии фуллерена C_{60} в полиимиде Р-ОДФО, рассчитанные в компьютерном моделировании, (квадратики) и в сополиимиде ДФО-ПФ-ПРМ, синтезируемом на основе 3,3',3,4'-дифенилоксида тетракарбоновой кислоты (ДФО), парафенилендиамина (ПФ) и 2,5-бис(4-аминофенил)-пиримидина (ПРМ) [144], определенные экспериментально (кружки), от обратной температуры, представленные в полулогарифмических координатах. (б) Зависимость коэффициентов диффузии $PC_{61}BM$ в ПЗГТ от обратной температуры в компьютерном моделировании (квадратики) и эксперименте (кружки) [117]. Сплошные линии на графиках соответствуют аппроксимациям аррениусовскими функциями $D = D_0 e^{-E_a/k_B T}$ (конкретные значения E_a для каждой системы приведены на Рисунке).

Значение энергии активации диффузии фуллерена C_{60} в расплаве Р-ОДФО, определенное на основании анализа зависимости на Рисунке 11(а), составляет 70 кДж/моль. Это значение сопоставимо с энергией активации 90 кДж/моль, рассчитанной Поздняковым с соавт. в ходе исследования диффузионных свойств C_{60} в тонких пленках сополиимида ДФО-ПФ-ПРМ ($T_g = 600$ К) в диапазоне температур 575–675 К с использованием метода термодесорбционной масс-спектрометрии [144].

Экспериментальные зависимости коэффициентов диффузии $PC_{61}BM$ в ПЗГТ получены Тритом с соавт. [117] с применением метода масс-спектрометрии вторичных ионов. Из Рисунка 11(б) видно, что коэффициенты диффузии $PC_{61}BM$, определенные в компьютерном моделировании при $T = 425$ и 600 К, хорошо ложатся на экспериментальную аррениусовскую зависимость.

Таким образом, результаты компьютерного моделирования диффузионных свойств фуллеренов в расплавах гетероциклических полимеров находятся в согласии с экспериментальными данными, что свидетельствует о корректности используемых в данной работе методов и моделей.

3.4. Теоретический подход, допускающий точное описание подвижности фуллеренов в расплавах полимеров

Для выбора теоретического подхода, в рамках которого возможно точное описание подвижности наночастиц в расплавах полимеров, был проведен анализ свойств стохастического процесса, соответствующего диффузии фуллерена C_{60} в расплаве Р-ОДФО при 600 К (см. Главу 2, раздел 2.4). Выбор данной системы обусловлен тем, что в ней субдиффузионный режим подвижности наночастицы реализуется на бóльших масштабах времен, чем в системе ПЗГТ/ $PC_{61}BM$.

На первом этапе была проверена стационарность и эргодичность стохастического процесса, а также проанализировано наличие в нем корреляций.

Для проверки стационарности были построены линии квантилей (см. Главу 2, раздел 2.4.1), рассчитанные по ансамблю пяти траекторий диффузии фуллерена, Рисунок 12(а).

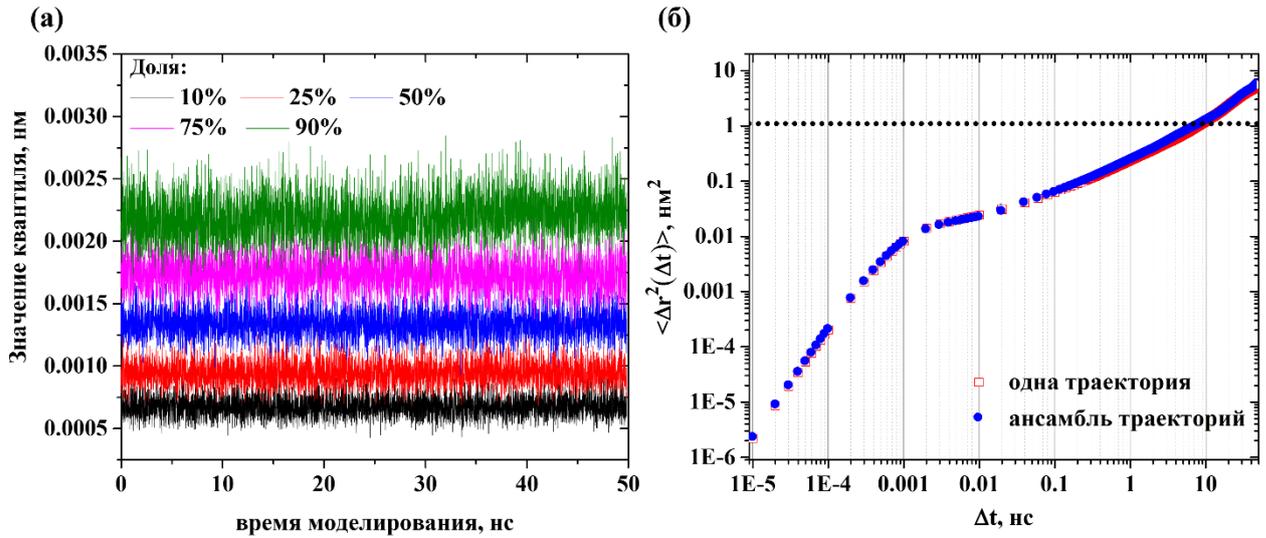


Рисунок 12 – (а) Линии квантилей, рассчитанные по пяти различным траекториям диффузии фуллерена C_{60} в Р-ОДФО длительностью 50 нс при температуре $T = 600$ К. (б) Временные зависимости среднеквадратичных смещений центра масс фуллерена C_{60} в Р-ОДФО, представленные в логарифмических координатах. Сплошные синие кружки соответствуют функции, рассчитанной по одной траектории моделирования, красные открытые квадратики – функции, полученной по ансамблю траекторий.

Анализ Рисунка 12(а) показывает, что угол наклона линий квантилей варьируется в небольших пределах от 10^{-6} до 10^{-9} нм/нс, т.е. линии практически параллельны друг другу и временной оси. Это свидетельствует о том, что распределение смещений центра масс фуллерена (представляющих собой приращения случайного процесса) не изменяется во времени. Таким образом, диффузия фуллерена является **стационарным** процессом.

Проверка эргодичности проводилась путем сравнения среднеквадратичного смещения центра масс фуллерена, рассчитанного по одной длительной траектории моделирования, с соответствующей функцией, полученной по ансамблю траекторий. Сравнение кривых, представленных на Рисунке 12(б) показывает, что эти функции совпадают. Это свидетельствует об **эргодичности** диффузии фуллерена.

Для выявления наличия корреляций в рассматриваемом диффузионном процессе была рассчитана корреляционная функция смещений центра масс фуллерена $DC(\Delta t)$ (см. Глава 2, раздел 2.4.3, формула (37)), Рисунок 13.

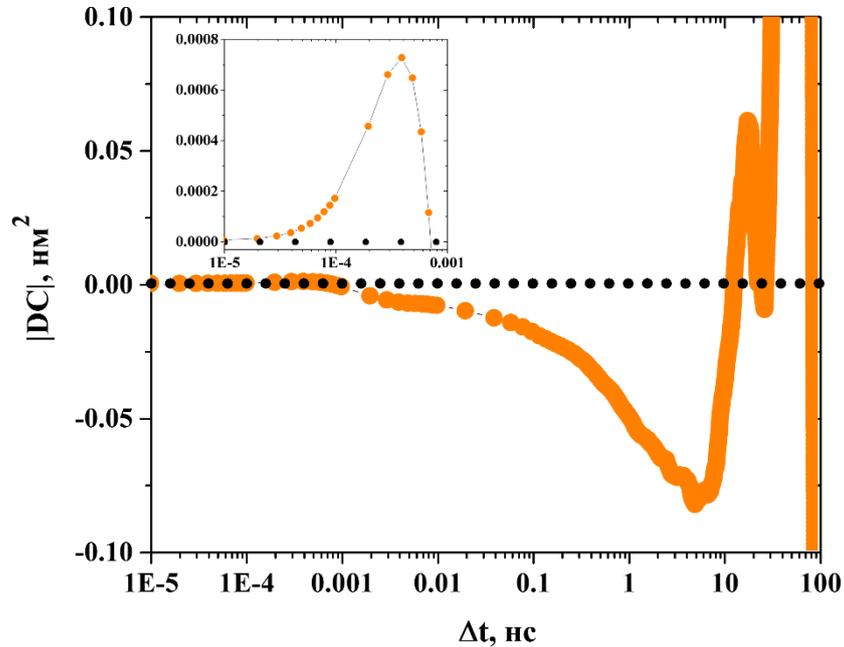


Рисунок 13 – Временная зависимость корреляционной функции смещений $DC(\Delta t)$, рассчитанная по траекториям диффузии фуллерена C_{60} в расплаве Р-ОДФО при $T = 600$ К. На вставке показана временная зависимость $DC(\Delta t)$ в области малых масштабов времен ($\Delta t < 10^{-3}$ нс), соответствующих движению фуллерена в баллистическом режиме.

Из Рисунка 13 следует, что на масштабах времен $\Delta t < 10^{-3}$ нс функция $DC(\Delta t)$ положительна, что свидетельствует о том, что последовательные смещения на данных масштабах времен происходят в одном направлении (**положительные корреляции**). В свою очередь, при 10^{-3} нс $< \Delta t < 10$ нс, т.е. на масштабах времен субдиффузионного режима, функция $DC(\Delta t)$ принимает отрицательные значения. Это означает, что последовательные смещения фуллерена в данном режиме могут происходить в различных направлениях (**отрицательные корреляции**). Немонотонное поведение функции $DC(\Delta t)$ на масштабах времен $\Delta t > 10$ нс может быть обусловлено особенностями диффузии фуллерена в нормальном режиме (см. Главу 3, раздел 3.6).

На следующем этапе была выполнен анализ вида функций Ван Хова (см. Главу 1, раздел 1.2, формула (2)). Для этого был рассмотрен параметр негауссовости α_2 (см. Главу 2, раздел 2.4.5, формула (38)), характеризующий отклонение функции Ван Хова от гауссовой функции на масштабах времен, соответствующих субдиффузионному режиму. Результаты представлены на Рисунке 14(a).

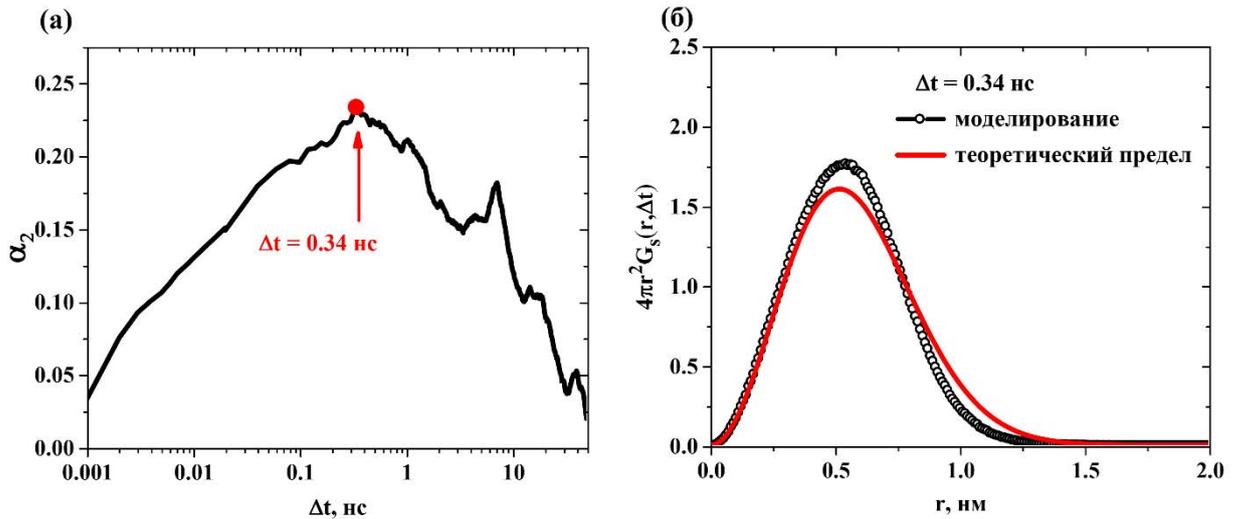


Рисунок 14 – (а) Временная зависимость параметра негауссовости α_2 для масштабов времен, соответствующих движению фуллерена в субдиффузионном режиме, представленная в полулогарифмических координатах. Красной точкой обозначен масштаб времен, соответствующий наибольшему значению параметра α_2 . (б) Плотность распределения вероятностей смещений центра масс фуллерена, соответствующих масштабу времен $\Delta t = 0,34$ нс. Черные круги отвечают результатам компьютерного моделирования, сплошная красная линия соответствует аппроксимации полученной кривой гауссовой функцией.

Как видно из Рисунка 14(a), на масштабах времен субдиффузионного режима α_2 не превышает 0,24, принимая при этом наибольшее значение при $\Delta t = 0,34$ нс. Анализ плотности распределения вероятностей смещений центра масс фуллерена для этого масштаба времен показал, что оно согласуется с гауссовой функцией, Рисунок 14(б).

Таким образом, диффузия фуллерена C_{60} в расплаве Р-ОДФО является стационарным, эргодическим и гауссовским процессом, который характеризуется наличием корреляций. Это свидетельствует о том, что точное описание подвижности наночастиц в субдиффузионном режиме возможно в рамках GLE-подхода.

Интересно отметить, что обобщенное уравнение Ланжевена, лежащее в основе этой теории, также является отправной точкой метода пробной частицы (микрореологии) [60]. Таким образом, можно предположить, что данные о подвижности фуллерена C_{60} в расплаве Р-ОДФО, могут быть использованы для расчета его реологических характеристик. Соответствующие результаты представлены в Разделе 3.7.

3.5. Подвижность фуллерена C_{60} в субдиффузионном режиме

3.5.1. Механизм диффузии фуллерена

Как было показано в предыдущем разделе, отличительной особенностью диффузии фуллерена на масштабах времен, соответствующих движению в режиме субдиффузии, является наличие отрицательных корреляций в его последовательных смещениях. Наличие таких корреляций должно вести к ограничениям в диффузии наночастицы, которые можно отметить при визуальном анализе траектории движения его центра масс, Рисунок 15.

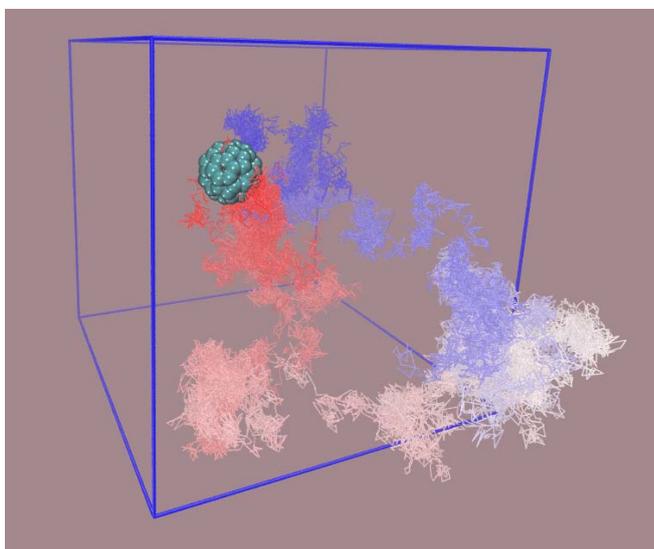


Рисунок 15 – Траектория движения центра масс фуллерена C_{60} в расплаве Р-ОДФО в течение 500 нс моделирования. Началу траектории соответствует синий цвет, а ее окончанию – красный. Изменение цвета траектории демонстрирует зависимость положения центра масс фуллерена от времени.

Вероятно, что физическая причина ограниченного движения фуллерена связана с достаточно плотной упаковкой полимерных цепей. При этом, согласно теории Рубинштейна с соавт., причиной этого является связанность подвижности наночастицы и фрагментов полимерных цепей, сравнимых по размеру с ее диаметром [1]. С целью проверки этого положения теории было выполнено сопоставление временных зависимостей среднеквадратичных смещений центров

масс фуллерена C_{60} и дифенильных фрагментов ПИ Р-ОДФО (аналогичные результаты были получены и для фталимидных фрагментов), Рисунок 16.

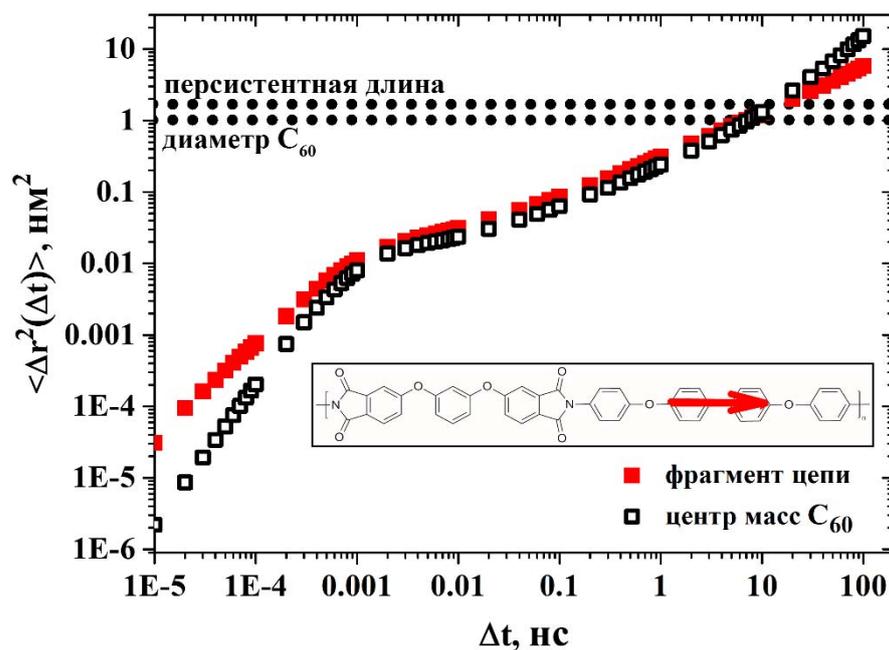


Рисунок 16 – Временные зависимости среднеквадратичных смещений центра масс фуллерена C_{60} (пустые черные квадратики) и дифенильного фрагмента цепи Р-ОДФО (сплошные красные квадратики), представленные в логарифмических координатах. На вставке представлено повторяющееся звено Р-ОДФО, в котором дифенильный фрагмент выделен красной стрелкой. Пунктирные линии соответствуют характерным масштабам размеров: диаметру фуллерена C_{60} (нижняя линия) и персистентной длине Р-ОДФО (верхняя линия).

Из Рисунка 16 следует, что на масштабах времен, соответствующих движению фуллерена в субдиффузионном режиме, его среднеквадратичные смещения практически полностью совпадают с соответствующими значениями смещений дифенильного фрагмента. Однако, на масштабах времен $\Delta t > 10$ нс данные кривые начинают расходиться. При этом, характерное смещение фуллерена за 10 нс составляет около 1 нм, что соответствует диаметру наночастицы и персистентной длине Р-ОДФО.

Это позволяет предположить, что на масштабах времен субдиффузионного режима движение фуллерена действительно связано с трансляционной

подвижностью фрагментов полимерных цепей. С этой точки зрения, окончание режима субдиффузии фуллерена происходит в результате рассогласования его движения с подвижностью фрагментов макромолекул, о чем свидетельствует расхождение временных зависимостей среднеквадратичных смещений. Таким образом, результаты компьютерного моделирования подтверждают справедливость предположения теории Рубинштейна с соавт. об определяющей роли в диффузии наночастиц подвижности сопоставимых с ними по размеру фрагментов полимерных цепей. С другой стороны, тот факт, что для фуллеренов наблюдается режим субдиффузии может означать необходимость использования меньшего характерного размера полимерной системы (по сравнению с сегментом Куна) в качестве параметра, определяющего отношение наночастиц к «малому» или «среднему» типу в рамках классификации, предложенной в теории.

3.5.2. Влияние гетерогенности локальной структуры полимера на диффузию фуллерена

Наряду с трансляционной подвижностью фрагментов полимерных цепей, другим важным фактором согласно теории Рубинштейна с соавт. [1], определяющим диффузию наночастиц в расплавах полимеров в субдиффузионном режиме, является гетерогенность химической структуры полимерной цепи на масштабах диаметра сферических наночастиц.

Для проверки этого предположения диффузия фуллерена в системе Р-ОДФО/ C_{60} была рассмотрена с помощью двух крупнозернистых моделей, в которых макромолекулы Р-ОДФО имели различную степень гетерогенности химической структуры ПИ. При этом фуллерен в каждой из моделей был представлен в качестве одной крупнозернистой частицы.

На предварительном этапе были рассчитаны среднеквадратичные смещения макромолекул Р-ОДФО как целого, Рисунок 17.

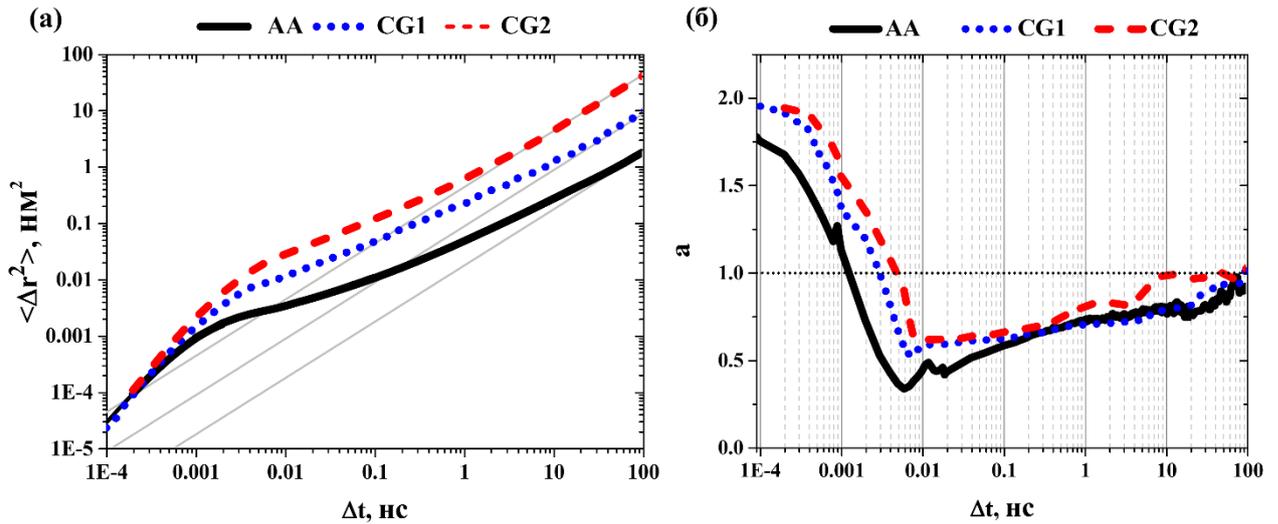


Рисунок 17 – (а) Временная зависимость среднеквадратичного смещения цепи как целого в системе Р-ОДФО/ C_{60} , моделирование которой проводилось с помощью двух крупнозернистых моделей, характеризующихся большей (модель CG1) и меньшей (модель CG2) степенью «огрубления» химической структуры ПИ. Для сравнения на графиках представлены результаты, полученные при исследовании данной системы с помощью полноатомной модели (модель AA). (б) Показатели степени временных зависимостей среднеквадратичных смещений центров масс цепей Р-ОДФО как целого, представленные в полулогарифмических координатах. Черная пунктирная линия соответствует наклону среднеквадратичного смещения в нормальном режиме диффузии.

Из Рисунка 17 следует, что «огрубление» химической структуры полимерной цепи и фуллерена приводит к повышению их подвижности в исследуемых системах. Подобное поведение типично для крупнозернистых систем и обусловлено использованием более «мягких» потенциалов взаимодействия между частицами в системе [92]. Это приводит к уменьшению эффективного трения между крупнозернистыми частицами, и, как следствие, повышению подвижности молекул в них. В качестве меры гетерогенности химической структуры Р-ОДФО в крупнозернистых системах можно рассматривать коэффициенты поступательного трения ζ_{chain} макромолекул ПИ, которые определяются с помощью следующего соотношения [17]:

$$D = \frac{k_B T}{\zeta_{chain}}, \quad (45)$$

где D – коэффициент диффузии цепей полимера как целого, T – температура.

Исходя из значений коэффициентов диффузии полимерных цепей в системе Р-ОДФО/ C_{60} , моделирование которой проводилось с использованием двух крупнозернистых моделей ($D_{CG1} = 0,016$ нм²/нс, $D_{CG2} = 0,067$ нм²/нс), коэффициенты трения цепей для системы CG1 и CG2 составляют $5,2 \cdot 10^{-10}$ Н·м/с и $1,2 \cdot 10^{-10}$ Н·м/с, соответственно. В предположении, что трение равномерно перераспределяется между крупнозернистыми частицами, составляющими полимерную цепь, можно ожидать, что уменьшение гетерогенности химической структуры Р-ОДФО при переходе от модели CG1 к CG2 должно привести к сокращению длительности режима субдиффузии фуллерена C_{60} , в котором его движение определяется трением о фрагменты полимерных цепей.

Для подтверждения этого предположения по аналогии с анализом, выполненным в предыдущем разделе, для каждой из рассмотренных крупнозернистых моделей системы Р-ОДФО/ C_{60} были рассчитаны временные зависимости среднеквадратичных смещений центра масс фуллерена C_{60} , а также дифенильного фрагмента Р-ОДФО, Рисунок 18.

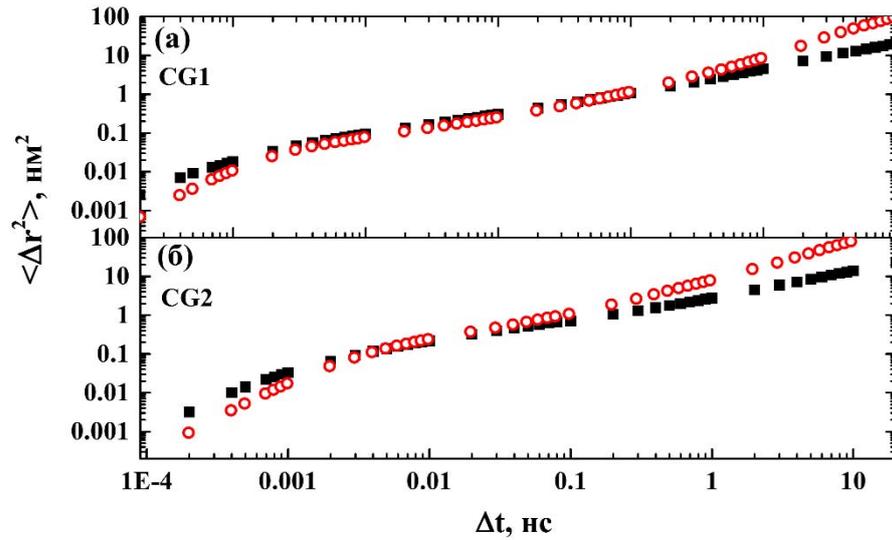


Рисунок 18 – Временные зависимости среднеквадратичных смещений центра масс фуллерена C₆₀ (красные кружки) и дифенильного фрагмента цепи ПИ (черные квадратики) в системе Р-ОДФО/C₆₀, моделирование которой проводилось с помощью двух крупнозернистых моделей Р-ОДФО, характеризующихся (а) большей (модель CG1) и (б) меньшей (модель CG2) степенью «огрубления» химической структуры ПИ.

Из Рисунка 18 видно, что на промежуточных масштабах времен по-прежнему наблюдается совпадение кривых среднеквадратичного смещения фуллерена и плоского фрагмента цепи ПИ, как и для полноатомной системы, рассмотренной ранее. Тем не менее, длительность режима субдиффузии фуллерена существенно уменьшается при сокращении степени гетерогенности локальной структуры полимерной цепи в результате перехода от одной крупнозернистой модели к другой. Это следует из анализа показателя степени временной зависимости среднеквадратичного смещения фуллерена, а также абсолютной разницы между среднеквадратичными смещениями фуллерена и дифенильного фрагмента ПИ, Рисунок 19.

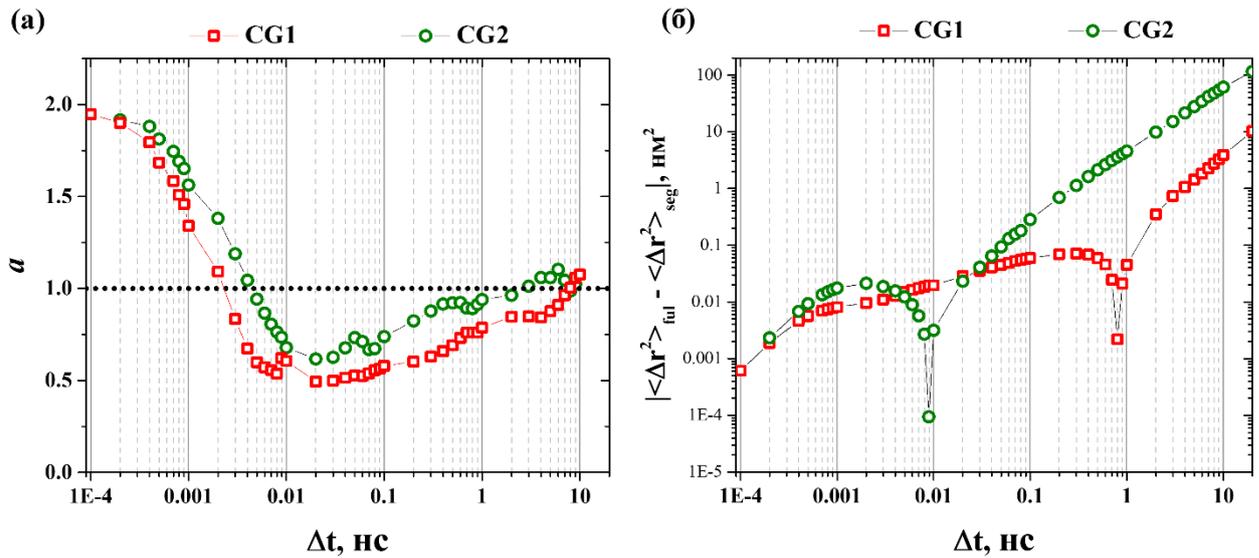


Рисунок 19 – (а) Показатели степени временных зависимостей среднеквадратичного смещения центра масс фуллерена C_{60} в системе Р-ОДФО/ C_{60} , моделирование которой проводилось с помощью крупнозернистой модели CG1 (красные квадратики) и CG2 (зеленые кружки), представленные в логарифмических координатах. Черная пунктирная линия соответствует наклону среднеквадратичного смещения в нормальном режиме диффузии. (б) Абсолютная разница среднеквадратичных смещений центров масс фуллерена C_{60} и дифенильного фрагмента цепи ПИ в системе Р-ОДФО/ C_{60} , моделирование которой проводилось с помощью крупнозернистой модели ПИ CG1 (красные квадратики) и CG2 (зеленые кружки), представленная в логарифмических координатах.

Из Рисунка 19(а) следует, что в системе, моделирование которой проводилось с помощью модели CG2, нормальный режим диффузии фуллерена начинается практически на порядок раньше, чем в случае использования модели CG1. При этом сравнение положений пиков на Рисунке 19(б) показывает, что окончание режима субдиффузии фуллерена в системе CG2 соответствует масштабу времен $\Delta t = 0,009$ нс, который на два порядка меньше, чем в системе CG2 – $\Delta t = 0,8$ нс. Значения среднеквадратичных смещений дифенильного фрагмента ПИ и фуллерена в системе CG1 становятся равны на масштабах длин $\sim 0,9$ нм², как и в полноатомных системах. Иначе говоря, за это время фуллерен в среднем проходит расстояние, соответствующее собственным размерам и превышающее средний

масштаб длин, на котором «огрублена» химическая структура цепи ПИ в модели CG1 (0,2 нм). Однако в системе CG2, где расхождение функций происходит на масштабах длин около 0,02 нм² временах, что меньше, чем масштаб «огрубления» (0,7 нм). Последний результат показывает, что движение фуллерена в режиме субдиффузии в системе CG2 практически не зависит от трансляционной подвижности фрагментов цепей ПИ.

Результаты исследования подвижности фуллерена C₆₀ в Р-ОДФО с помощью различных крупнозернистых моделей показали, что «огрубление» химической структуры полимерной цепи приводит к значительному повышению подвижности фуллерена и более быстрому переходу из субдиффузионного в нормальный режим диффузии. Кроме того, оказалось, что масштаб времен, на котором движение фуллерена происходит в режиме субдиффузии, существенно зависит от гетерогенности химической структуры цепи, в особенности, на масштабах размера наночастицы. Это свидетельствует об определяющей роли локальной структуры полимерной цепи в подвижности наночастицы, что подтверждает справедливость теории Рубинштейна с соавт.

3.6. Механизм диффузии фуллерена C₆₀ в нормальном режиме

Как было показано ранее, движение фуллерена в субдиффузионном режиме происходит на ограниченных масштабах времен (до 10 нс в случае диффузии в Р-ОДФО). На бóльших масштабах ее движение происходит в нормальном режиме, в котором подвижность определяется другим механизмом диффузии. Об этом, например, может свидетельствовать появление экстремумов на графиках корреляционной функции смещений (Рисунок 13) и бóльшие значения среднеквадратичного смещения фуллерена по сравнению с дифенильным фрагментом полимера на масштабах времен, превышающих 10 нс (Рисунок 16). Для определения этого механизма был выполнен анализ плотности распределения вероятностей смещений центра масс фуллерена, построенной для различных масштабов времен диффузии фуллерена C₆₀, Рисунок 20.

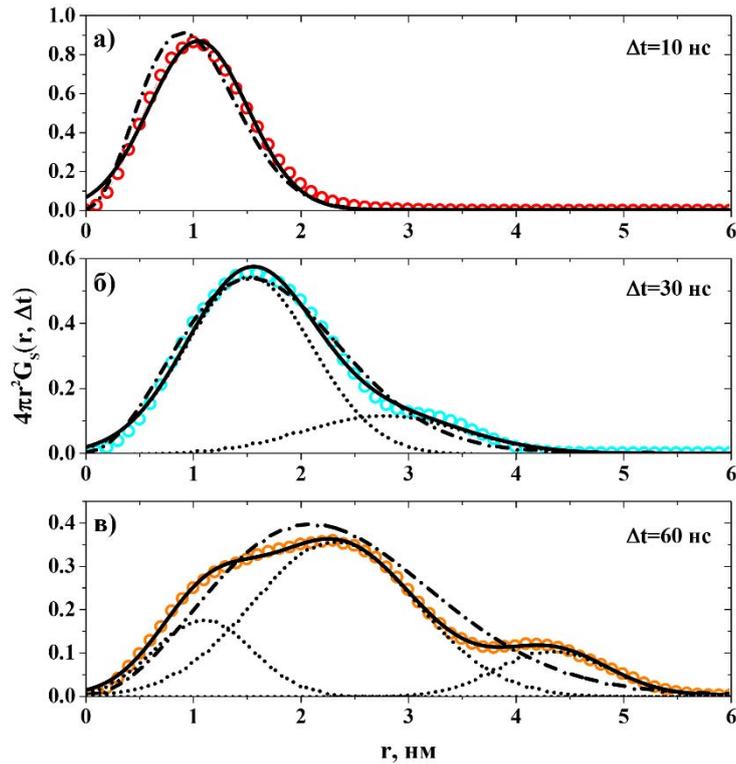


Рисунок 20 – Плотность распределения вероятностей смещения центра масс фуллерена C_{60} в расплаве Р-ОДФО при $T = 600$ К на различных масштабах времен Δt : (а) 10, (б) 30 и (в) 60 нс. Штрихпунктирные черные линии соответствуют теоретическому виду функции Ван Хова для нормального режима диффузии. Пунктирными линиями показаны гауссовы функции. Сплошные линии соответствуют суммам гауссовых функций, изображенных пунктирными линиями.

Как видно из Рисунка 20, при $\Delta t > 10$ нс, наряду с основными максимумами на распределениях также наблюдается появление дополнительных локальных максимумов в области больших значений смещений. Число этих максимумов растет с увеличением времени. Это свидетельствует об отклонении функций Ван Хова от своего теоретического вида, характерного для нормального режима диффузии (см. Главу 1, раздел 1.2, формула (3)). Тем не менее, оказывается, что распределения хорошо аппроксимируются суммами гауссовых функций, положения максимумов которых соответствуют положениям локальных и основных максимумов на распределениях, рассчитанных в компьютерном моделировании.

Обнаруженные эффекты характерны для диффузии молекул газов [140,141] в стеклообразных полимерах или отдельных молекул в жидких кристаллах [145-147]. Эти отклонения, наблюдающиеся как в компьютерном моделировании, так и в эксперименте, могут быть объяснены:

1) существованием нескольких популяций частиц, движение которых происходит с разной скоростью,

2) неоднородностью структуры среды, которая допускает прерывистое движение молекул в ней посредством механизма «прыжков».

Учитывая, что в рассматриваемой системе содержится лишь одна молекула фуллерена, можно сделать предположение, что его диффузия может происходить именно по **механизму «прыжков»**.

Тот факт, что расстояние между положениями соседних максимумов на графиках распределений смещений практически не изменяется и составляет 1-2 нм. Это позволяет предположить, что расстояния, лежащие в этом диапазоне, являются длинами «прыжков» фуллерена. При этом интересно отметить, что расхождение функций среднеквадратичного смещения фуллерена и фрагментов полимерных цепей также происходит на временах смещения фуллерена на 1-2 нм.

Визуальный анализ траектории центра масс фуллерена в течение небольшого отрезка траектории диффузии длительностью 100 нс также показывает, что его движение происходит в результате скачка между двумя областями пространства (или «клетками»), в которых его движение ограничено, в результате сравнительно больших и последовательных смещений в одном направлении, Рисунок 21(а).

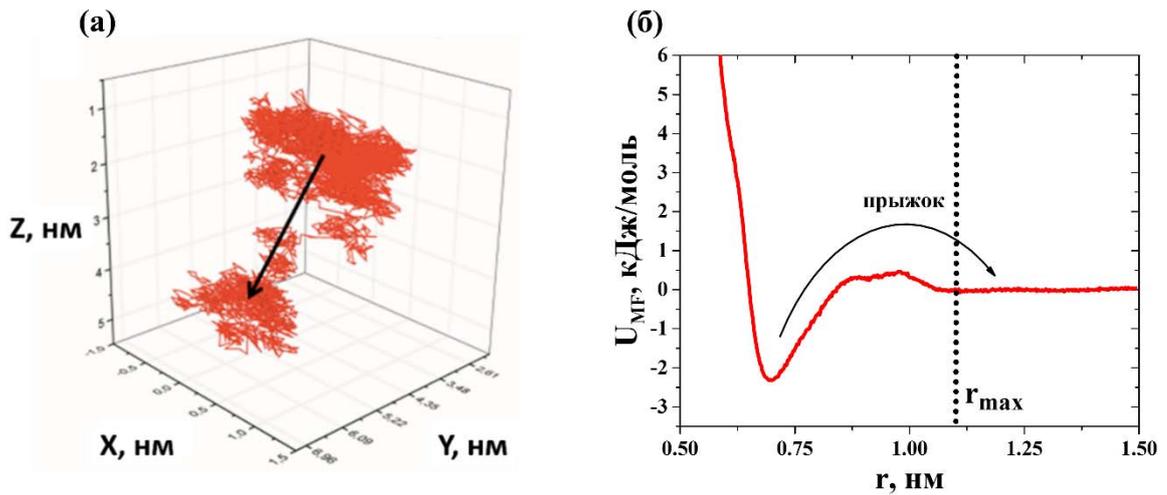


Рисунок 21 – (а) Траектория центра масс фуллера C_{60} в расплаве ПИ Р-ОДФО в течение 100 нс моделирования. Стрелкой указано направление движения фуллера между двумя областями пространства («клетками»), в которых движение фуллера ограничено. (б) Потенциал средней силы U_{MF} между центром масс фуллера и атомами Р-ОДФО. Пунктирная линия указывает критическое расстояние r_{max} , на котором фуллерен выходит из «клетки», сформированной полимером вокруг него.

Для доказательства того, что движение фуллеренов в нормальном режиме действительно происходит по механизму «прыжков», необходимо показать, что образование первого локального максимума на графике функции Ван Хофа связано с переходом фуллера из одной «клетки» в другую.

С этой целью был выполнен расчет времени пребывания фуллера в «клетке» с помощью метода, предложенного в работе Лаажа и Хайнса [148]. В рамках данного подхода критерием идентификации перехода молекулы из одной «клетки» в другую является смещение ее центра масс на расстояние, на котором происходит преодоление энергетического барьера (ΔU_1), связанного с наличием окружения вокруг нее.

Из анализа потенциала средней силы, Рисунок 21(б) (см. раздел 3.1), следует, что в качестве такого расстояния можно выбрать $r_{max} = 1,1$ нм, после которого $U_{MF} = 0$.

Параметр r_{max} использовался при определении вероятности $P(t)$ того, что фуллерен, расположенный внутри «клетки» в момент времени $t = 0$, все еще остается внутри нее в момент времени t :

$$P(t) = 1 - \langle p(t) \rangle, \quad (46)$$

где $p(t) = 0$, если смещение $r \leq r_{max}$ и $p(t) = 1$, если $r > r_{max}$.

При расчете $P(t)$ не учитывалась ситуация, когда фуллерен возвращался обратно в «клетку» сразу после выхода из нее, ввиду низкой вероятности таких событий. Полученная функция $P(t)$ представлена на Рисунке 22(a).

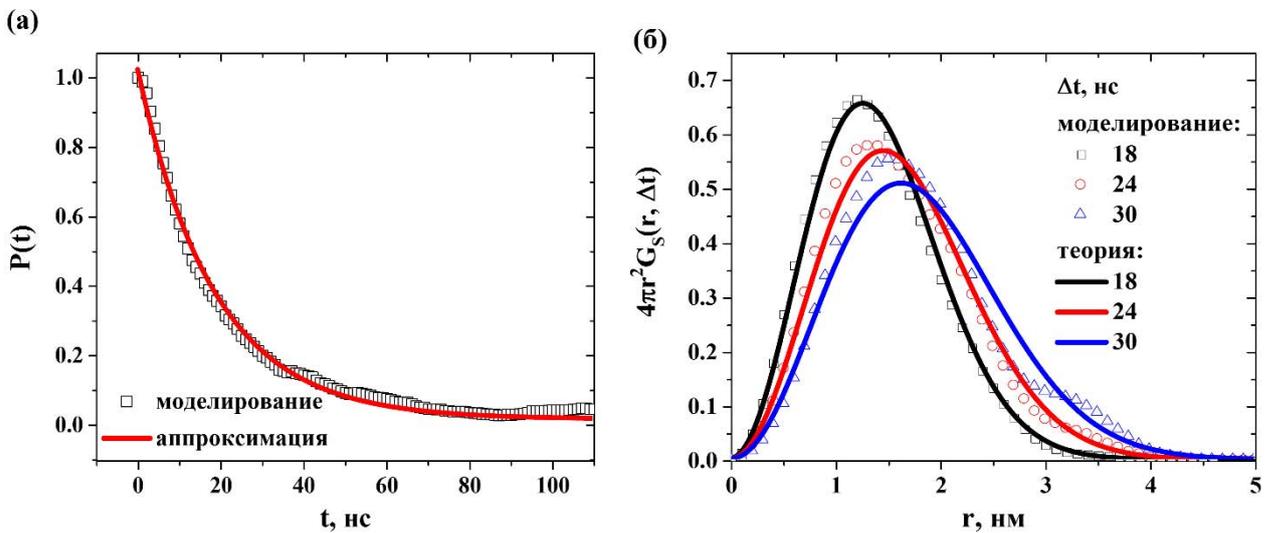


Рисунок 22 – (а) Временная корреляционная функция $P(t)$, описывающая вероятность нахождения фуллерена внутри «клетки». Открытые символы соответствуют результатам компьютерного моделирования, а сплошная красная линия соответствует аппроксимации экспоненциальной функцией. (б) Плотность распределения вероятностей смещения центра масс фуллерена C_{60} в расплаве Р-ОДФО на различных масштабах времен Δt : 18, 24 и 30 нс. Открытые символы соответствуют результатам компьютерного моделирования, а сплошные линии – теоретическому виду функции Ван Хова в нормальном режиме диффузии.

Для определения среднего времени τ нахождения фуллерена в «клетке» функция $P(t)$ была аппроксимирована экспоненциальной функцией вида $e^{-t/\tau}$, что привело к следующей оценке характерного времени τ значению: $\tau = 18$ нс. Это

время сопоставимо с масштабом времен $\Delta t = 10$ нс, после которого среднеквадратичные смещения фуллерена превышают соответствующие значения для дифенильного фрагмента ПИ. Анализ плотностей распределения вероятностей смещения центра масс фуллерена показывает, что с увеличением Δt от 18 до 30 нс действительно наблюдается постепенное появление второго локального максимума в области смещений 3-4 нм, Рисунок 22(б), что подтверждает предположение о наличии механизма «прыжков».

На основании средней длины прыжка $l_{jump} = 1-2$ нм, а также среднего времени пребывания фуллерена в «клетке» $\tau = 18$ нс, можно рассчитать коэффициент диффузии фуллерена (см. Главу 1, раздел 1.2.1, формула (7)). Он равен $D = (0,01 - 0,04)$ нм²/нс, что близко к значению $D = 0,022$ нм²/нс, определенному напрямую при анализе временных зависимостей среднеквадратичного смещения центра масс фуллерена в нормальном режиме.

Таким образом, на малых масштабах времен ($\Delta t < 0,1$ пс) движение фуллерена происходит в баллистическом режиме диффузии. С увеличением масштаба времен диффузии подвижность фуллерена снижается из-за геометрических ограничений, вызванных плотной упаковкой полимерных цепей. Это приводит к возникновению субдиффузионного режима ($0,008$ нс $< \Delta t < 10$ нс), в котором диффузия фуллерена определяется подвижностью фрагментов полимерных цепей, сопоставимых с ним по размеру, и гетерогенностью их химической структуры. На больших масштабах времен ($\Delta t > 50$ нс) движение фуллерена происходит в нормальном режиме диффузии за счет механизма «прыжков». При этом точное описание диффузии фуллерена в баллистическом и субдиффузионном режимах возможно в рамках подхода, основанного на применении обобщенного уравнения Ланжевена. Тем не менее, в рамках этого подхода не учитывается наличие механизма «прыжков», что требует его модификации для описания диффузии наночастиц в расплавах полимеров.

3.7. Расчет реологических характеристик полиимида Р-ОДФО с использованием фуллерена как пробной частицы

Одним из прикладных аспектов исследования диффузии наночастиц в расплавах полимеров является возможность использования данных об их подвижности для изучения реологического поведения полимеров. Как будет показано ниже, в компьютерном моделировании важную роль с точки зрения расчета реологических характеристик полимеров играют данные о подвижности наночастицы в режиме субдиффузии.

3.7.1. Определение границ применимости метода пробной частицы

При использовании пробных частиц для определения реологических характеристик необходимо учитывать размер частиц, а также характер их взаимодействия с полимером [149].

Как было показано в разделе 3.1, граничные условия на поверхности фуллерена C_{60} при его диффузии в Р-ОДФО носят характер «проскальзывания», что позволяет использовать данные о подвижности фуллерена как пробной частицы. В свою очередь, для установления зависимости результатов применения обобщенного соотношения Стокса-Эйнштейна (см. Главу 2, раздел 2.5, формула (40)) от размера фуллерена были проанализированы среднеквадратичные смещения фуллеренов C_{60} и C_{240} , диаметр которых отличается практически вдвое, Рисунок 23.

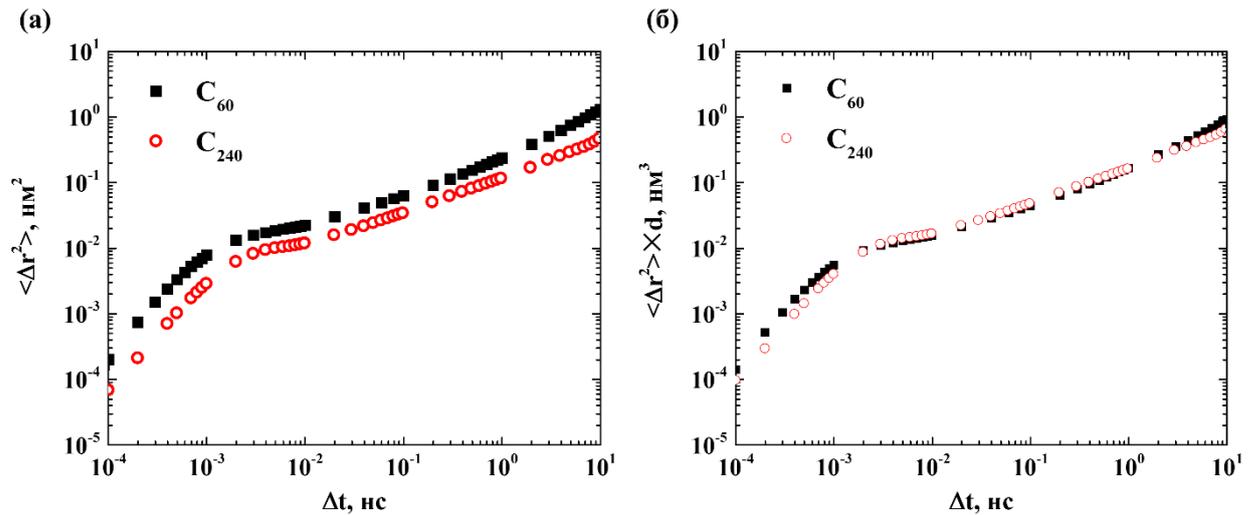


Рисунок 23 – (а) Временные зависимости среднеквадратичных смещений центров масс фуллеренов C_{60} (черные сплошные квадратики) и C_{240} (красные открытые кружки) в Р-ОДФО при $T = 600$ К. (б) Временные зависимости среднеквадратичных смещений фуллеренов, помноженные на их диаметры.

Из Рисунка 23(а) видно, что с увеличением размера фуллерена его подвижность снижается, о чем свидетельствуют меньшие значения среднеквадратичного смещения при фиксированном масштабе времен диффузии. Однако, если помножить функции среднеквадратичного смещения на диаметры фуллеренов, Рисунок 23(б), оказывается, что на масштабах времен $\Delta t = 0,01-10$ нс, относящихся к режиму субдиффузии, кривые совпадают. Это свидетельствует о применимости метода пробной частицы для расчета реологических характеристик в частотном диапазоне от 10^8 до 10^{11} Гц, соответствующем данным масштабам времен [96,97]. Интересно, что именно в этом же интервале находятся частоты, при которых обычно выполняется циклическая сдвиговая деформация в компьютерном моделировании.

3.7.2. Сопоставление результатов расчета реологических характеристик методом пробной частицы с данными циклической сдвиговой деформации

Данные о подвижности фуллерена C_{60} в качестве пробной частицы были использованы для расчета модулей упругости G' и потерь G'' при $T \geq 530$ К. В свою

очередь, при $T \leq 530$ К расчет реологических характеристик был основан на анализе результатов компьютерного моделирования циклической сдвиговой деформации ненаполненных образцов Р-ОДФО (результаты предоставлены к.ф.-м.н. В. М. Назарычевым, лаборатория №7 ИВС РАН) [150]. Деформация образцов выполнялась с амплитудой $\gamma^I_{max} = 0,12$, которая соответствует началу режима пластической деформации образцов Р-ОДФО.

Использование метода пробной частицы позволило существенно расширить диапазон температур при исследовании реологических характеристик Р-ОДФО в компьютерном моделировании, поскольку применение циклической сдвиговой деформации при более высоких температурах невозможно из-за резкого увеличения текучести полимера.

Частотные зависимости модуля упругости G' и модуля потерь G'' представлены на Рисунке 24.

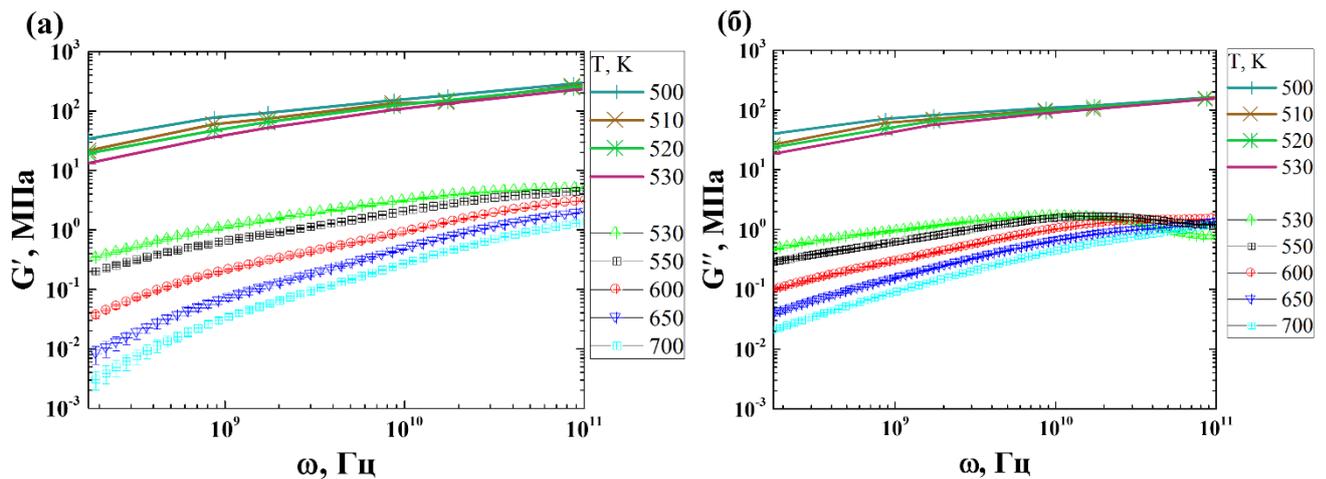


Рисунок 24 – Частотные зависимости (а) модуля упругости G' и (б) модуля потерь G'' Р-ОДФО, полученные с применением метода пробной частицы ($T \geq 530$ К) и циклической сдвиговой деформации ($T \leq 530$ К). Результаты, полученные в результате приложения к ненаполненному образцу Р-ОДФО циклической сдвиговой деформации, получены и предоставлены к.ф.-м.н. В.М. Назарычевым (лаборатория № 7 ИВС РАН).

Из Рисунка 24 видно, что с увеличением температуры наблюдается постепенное уменьшение значений реологических модулей, определенных с

использованием обоих методов. Однако количественное различие между конкретными значениями модулей при $T = 530$ К, полученных в результате циклической сдвиговой деформации Р-ОДФО и на основании данных о подвижности фуллерена как пробной частицы, составляет 1-2 порядка.

Наличие подобного эффекта можно также отметить при сравнении температурных зависимостей реологических характеристик, Рисунок 25.

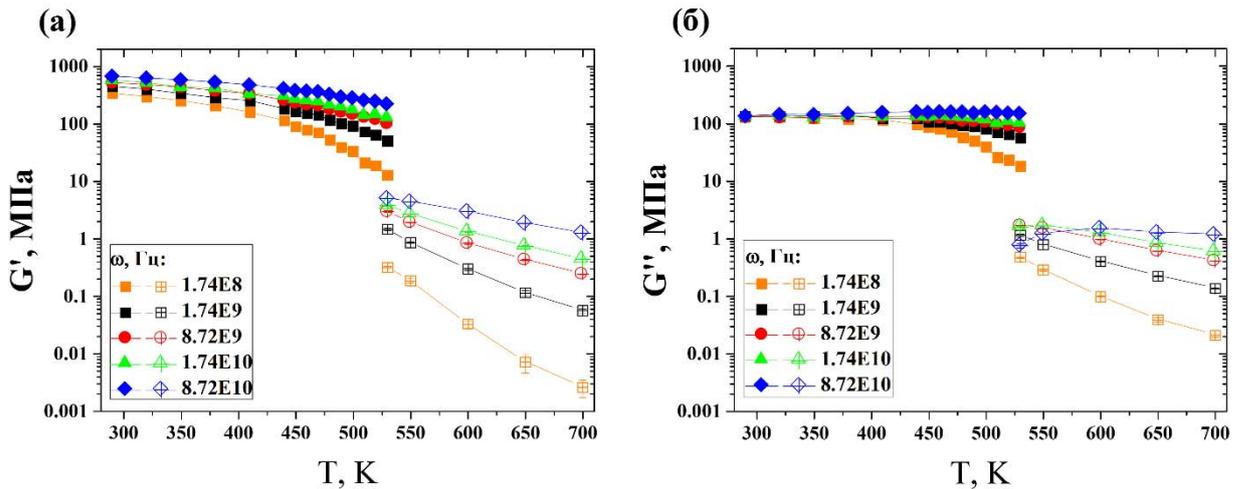


Рисунок 25 – Температурные зависимости (а) модуля упругости G' и (б) модуля потерь G'' Р-ОДФО, полученные с применением метода пробной частицы ($T \geq 530$ К) и циклической сдвиговой деформации ($T \leq 530$ К). Результаты, полученные в результате приложения к ненаполненному образцу Р-ОДФО циклической сдвиговой деформации, получены и предоставлены к.ф.-м.н. В.М. Назарычевым (лаборатория № 7 ИВС РАН).

Причиной количественного различия может быть тот факт, что в ходе циклической сдвиговой деформации измеряется «макроскопический» отклик всего образца полимера на прикладываемое внешнее воздействие, в то время как при использовании столь малых пробных наночастиц как фуллерены возможно измерение лишь локального отклика среды на масштабах размера наночастицы. Похожий аргумент был предложен Ямамото и Швейцером для объяснения нарушения применимости соотношения Стокса-Эйнштейна для предсказания коэффициентов диффузии сферических наночастиц, диаметр которых меньше расстояния между зацеплениями полимерных цепей [39,41].

Обнаруженные выше различия в результатах применения циклической сдвиговой деформации и метода пробной частицы, можно исключить при рассмотрении температурной зависимости тангенса угла механических потерь $tg(\delta)$, представляющего собой отношение модуля потерь G'' к модулю упругости G' , Рисунок 26.

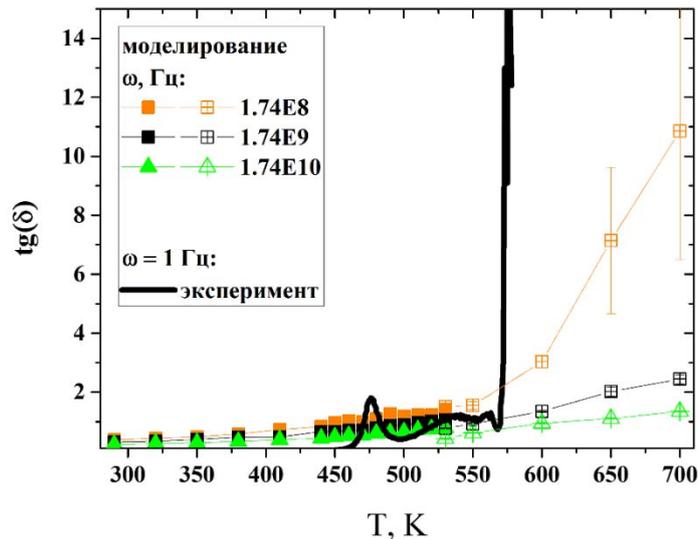


Рисунок 26 – Температурные зависимости тангенса угла механических потерь $tg(\delta)$ Р-ОДФО при различных частотах ω , полученные с применением метода пробной частицы при температуре $T \geq 530$ К (открытые символы) и циклической сдвиговой деформации при $T \leq 530$ К (сплошные символы). Сплошная черная кривая соответствует экспериментальной зависимости $tg(\delta)$ для ненаполненного образца полиимида Р-ОДФО со среднечисленной молекулярной массой 20 000 г/моль, полученной методом ДМА при частоте $\omega = 1$ Гц (данные предоставлены к.т.н. В.Ю. Елоховским и д.ф.-м.н. В.Е. Юдиным, лаборатория №8 ИВС РАН).

Из Рисунка 12 видно, что $tg(\delta)$ при фиксированной частоте с ростом температуры увеличивается, в то время как его значения при фиксированной температуре с увеличением частоты деформации снижаются, что соответствует типичным экспериментальным зависимостям. Более того, видно, что кривые, полученные в компьютерном моделировании, согласуются с экспериментальными данными.

Таким образом, совместное применение циклической сдвиговой деформации и метода пробной частицы дает возможность определения тангенса угла механических потерь полимера в широком интервале температур, как выше, так и ниже температуры стеклования полимера. При этом оказывается, что для определения этой характеристики выше температуры стеклования полимера достаточно данных о подвижности наночастицы в режиме субдиффузии. Это позволяет проводить теоретическую оценку температуры текучести расплава полимера, являющейся важным технологическим параметром при производстве нанокомпозитов на основе термопластичных полимеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе выполнено исследование диффузии фуллеренов в расплавах гетероциклических полимеров методами компьютерного моделирования с помощью как полноатомных, так и крупнозернистых моделей.

С применением полноатомных моделей полиимида Р-ОДФО и ПЗГТ, изучены особенности диффузии фуллеренов в расплавах полимеров. Отдельное внимание уделено теоретическому анализу диффузии C_{60} в расплаве Р-ОДФО с целью выявления механизмов подвижности фуллерена. С помощью крупнозернистых моделей полиимида Р-ОДФО различной детализации определено влияние локальной структуры полимерной цепи на подвижность фуллерена C_{60} , а также выбран универсальный теоретический подход, допускающий точное описание подвижности наночастицы. Важным этапом исследований стало обнаружение согласия результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными при рассмотрении диффузионных свойств фуллеренов $PC_{61}BM$ в ПЗГТ и фуллерена C_{60} в полиимиде Р-ОДФО.

Результаты, полученные в диссертационной работе, позволили выполнить проверку теории Рубинштейна с соавт., а также уточнить границы ее применимости при описании подвижности сферических наночастиц, диаметры которых не превышают корреляционной длины полимеров в расплавах. Была показана определяющая роль ряда факторов в диффузии сферических наночастиц. В частности, анализ подвижности фуллеренов показал, что их движение в режиме субдиффузии определяется трансляционной подвижностью и локальной структурой фрагментов полимерной цепи, размер которых сопоставим с диаметром фуллеренов. При этом, само обнаружение режима субдиффузии фуллеренов показывает необходимость учета наличия данного режима при описании в рамках теории Рубинштейна с соавт. подвижности сферических наночастиц в случае, когда их диаметр не превосходит корреляционной длины полимеров в расплавах.

Результаты работы также показали, что стохастический процесс, соответствующий диффузии фуллеренов в субдиффузионном режиме, является стационарным, эргодическим и гауссовским (функция Ван Хофа незначительно отличается от гауссовой формы). Кроме того, было обнаружено, что в режиме субдиффузии более вероятными являются последовательные перемещения фуллерена в противоположных направлениях. Наличие этих свойств свидетельствует о возможности описания субдиффузионной подвижности наночастиц в расплавах полимеров с помощью обобщенного уравнения Ланжевена.

Следствием применимости этой теории диффузии является возможность оценки реологических характеристик полимеров в рамках микрореологии, когда для их определения используются данные о среднеквадратичном смещении пробных частиц (метод пробной частицы). Этот метод был применен для определения частотных зависимостей модулей упругости и потерь, а также тангенса угла механических потерь полиимида Р-ОДФО при нескольких температурах в интервале от 530 до 700 К (в качестве пробной частицы был использован фуллерен C_{60}). При этом результаты расчета тангенса угла механических потерь, полученные методом пробной частицы, оказались в хорошем количественном согласии с данными, полученным на основании циклической сдвиговой деформации ненаполненного образца Р-ОДФО при различных частотах. В рамках полноатомного компьютерного моделирования данный результат был получен впервые, что открывает перспективы использования фуллеренов в качестве пробных частиц для теоретической оценки реологического поведения новых термопластичных полимеров.

Анализ данных о подвижности фуллеренов в нормальном режиме диффузии показал, что с увеличением масштаба времен диффузии на графиках плотности распределения вероятностей смещения фуллеренов (функций Ван Хофа) наблюдается формирование локальных максимумов, которые соответствуют наиболее вероятным смещениям фуллеренов. Это позволяет предположить, что диффузия фуллеренов на больших временах определяется механизмом «прыжков».

Данное предположение подтверждается визуальным анализом траектории диффузии фуллерена, а также расчетами среднего времени пребывания фуллерена внутри ограниченной полимером области пространства. Полученное значение среднего времени (18 нс) сопоставимо с временным масштабом (10 нс), на котором движение фуллерена и отдельных фрагментов полимера перестает быть скоррелированным. При этом, формирование первого локального максимума на графиках функции Ван Хофа происходит на временах больше 18 нс. Оценка расстояния между положениями соседних максимумов функции Ван Хофа можно интерпретировать как среднюю длину «прыжка» фуллерена (1-2 нм). Оценки показывают, что ее величина сопоставима с персистентной длиной полимерной цепи. Стоит отметить, что в рамках теории Рубинштейна с соавт. наличие механизма «прыжков» рассматривается только для сферических наночастиц, диаметры которых сопоставимы с длиной участка цепи между зацеплениями. Однако, результаты компьютерного моделирования показали, что диффузия наночастицы с диаметром меньше корреляционной длины полимеров в расплавах также происходит за счет данного механизма.

В ходе исследований было установлено наличие различных режимов диффузии фуллеренов (баллистического, субдиффузионного и нормального) в расплавах полиимидов, проведена оценка характерных пространственных и временных масштабов данных режимов, выявлены механизмы подвижности фуллеренов в субдиффузионном и нормальном режимах диффузии, проведена проверка теории диффузии сферических наночастиц Рубинштейна с соавт., а также выбрана теория диффузии, подходящая для точного описания подвижности фуллеренов в расплавах полимеров. Было обнаружено, что диффузия наночастиц, диаметры которых не превосходят корреляционной длины полимеров в расплавах, контролируется трансляционной подвижностью фрагментов полимерных цепей в режиме субдиффузии и механизмом «прыжков» в нормальном режиме диффузии. Кроме того, показана перспективность использования данных о подвижности таких наночастиц в субдиффузионном режиме для определения реологических характеристик полимеров в компьютерном моделировании.

Полученные в диссертационной работе результаты существенно расширяют современные теоретические представления о диффузии наночастиц в расплавах полимеров, а также подчеркивают необходимость учета химической структуры исследуемых соединений на атомарном уровне при исследовании методами компьютерного моделирования.

ВЫВОДЫ

1. С использованием методов компьютерного моделирования проведено исследование особенностей диффузии и механизмов подвижности фуллеренов в расплавах гетероциклических полимеров. Показано, что диффузия фуллеренов, диаметры которых не превосходят корреляционной длины полимера в расплаве, характеризуется наличием трех режимов диффузии: баллистического, субдиффузионного и нормального.
2. Определены механизмы диффузии фуллеренов в субдиффузионном и нормальном режимах диффузии. Показано, что движение фуллеренов в субдиффузионном режиме определяется трансляционной подвижностью фрагментов полимерной цепи, характерный размер которых сопоставим с диаметром фуллеренов, в то время как диффузия фуллеренов в нормальном режиме происходит по механизму «прыжков».
3. Результаты компьютерного моделирования диффузии фуллеренов в расплавах гетероциклических полимеров, полученные с использованием различных крупнозернистых моделей макромолекул, показали, что сокращение детализации химической структуры макромолекулы приводит к уменьшению длительности субдиффузионной подвижности фуллерена вплоть до ее исчезновения.
4. Подтверждена справедливость предположений теории диффузии Рубинштейна с соавт. об определяющей роли локальной структуры фрагментов полимерных цепей и их подвижности в определении особенностей движения сферических наночастиц в субдиффузионном режиме в случае, когда их диаметры не превосходят корреляционной длины полимеров в расплавах.
5. Показано, что стохастический процесс, соответствующий диффузии фуллерена в субдиффузионном режиме, является стационарным, эргодическим и гауссовским и может быть описан с помощью обобщенного уравнения Ланжевена, что позволяет использовать фуллерены в качестве пробных частиц для оценки реологических характеристик полимеров.

6. На основании данных о подвижности фуллеренов в субдиффузионном режиме проведена оценка реологических характеристик перспективного термопластичного полиимида Р-ОДФО и установлено согласие полученных результатов с данными циклической сдвиговой деформации при расчете тангенса угла механических потерь в компьютерном моделировании, что показывает возможность одновременного использования двух методов моделирования для теоретической оценки реологического поведения полимеров как ниже, так и выше их температур стеклования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cai, L.H. Mobility of nonsticky nanoparticles in polymer liquids / L.H. Cai, S. Panyukov, M. Rubinstein // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. – P. 7853–7863.
2. Meroz, Y. A toolbox for determining subdiffusive mechanisms / Y. Meroz, I.M. Sokolov // *Phys. Rep.* – 2015. – V. 573. – P. 1–29.
3. Чалых, А.Е. Диффузия в полимерных системах / А.Е. Чалых. – Москва: Химия, 1987. – 312 с.
4. Маклаков, А.И. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров / А.И. Маклаков, В.Д. Скирда, Н.Ф. Фаткуллин. – Казань: Издательство Казанского университета, 1987. – 224 с.
5. Masaro, L. Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids / L. Masaro, X.X. Zhu // *Progress in Polymer Science*. – 1999. – V. 24. – P. 731-775.
6. Николаев, Н.И. Диффузия в мембранах / Н.И. Николаев. – Москва: Химия, 1980. – 231 с.
7. Squires, T.M. Fluid mechanics of microrheology / T.M. Squires, T.G. Mason // *Annu. Rev. Fluid Mech.* – 2010. – V. 42. – P. 413–438.
8. Bailey, E.J. Dynamics of polymer segments, polymer chains, and nanoparticles in polymer nanocomposite melts: A review / E.J. Bailey, K.I. Winey // *Prog. Polym. Sci.* – 2020. – V. 105. – P. 101242.
9. Lemons, D.S. Paul Langevin’s 1908 paper “On the Theory of Brownian Motion” / D.S. Lemons, A. Gythiel // *Am. J. Phys.* – 1997. – V. 65. – P. 1079–1081.
10. Einstein, A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen / A. Einstein // *Ann. Phys.* – 1905. – V. 322. – P. 549–560.
11. Chowdhury, D. 100 years of Einstein’s theory of Brownian motion: from Pollen grains to protein trains-1 / D. Chowdhury // *Resonance*. – 2005. – V. 10. – P. 63–78.
12. Hansen, J.P. *Theory of Simple Liquids: With Applications to Soft Matter* / J.P. Hansen, I.R. McDonald. – New York: Academic Press, 2013. – 636 p.

13. Metzler, R. Anomalous diffusion models and their properties: Non-stationarity, non-ergodicity, and ageing at the centenary of single particle tracking / R. Metzler, J.H. Jeon, A.G. Cherstvy, E. Barkai // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 24128–24164.
14. Попов, П.В. Диффузия: учебно-методическое пособие по курсу Общая физика / П.В. Попов. – Москва: МФТИ, 2016. – 94 с.
15. Coffey, W.T. The Langevin Equation. With Applications to Stochastic Problems in Physics, Chemistry and Electrical Engineering / W.T. Coffey, Y.P Kalmykov. – Singapore: World Scientific Publishing, 2017. – 928 p.
16. Neogi, P. Diffusion in polymers / P. Neogi. – New York: Macrel Dekker, Inc., 1996. – 328 p.
17. Готлиб, Ю.Я. Физическая кинетика макромолекул / Ю.Я. Готлиб, А.А. Даринский, Ю.Е. Светлов. – Ленинград: Химия, 1986. – 272 с.
18. Rubinstein, M. Polymer Physics / M. Rubinstein, R.H. Colby. – United Kingdom: Oxford University Press, 2003. – 454 p.
19. Mark, J.E. Physical properties of polymers handbook / J.E. Mark. – Netherlands: Springer, 2006. – 1096 p.
20. Tuteja, A. Wong, Breakdown of the continuum Stokes-Einstein relation for nanoparticle diffusion / A. Tuteja, M.E. Mackay, S. Narayanan, S. Asokan, M.S. Wong // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – P. 1276–1281.
21. Grabowski, C.A. Dynamics of gold nanoparticles in a polymer melt / C.A. Grabowski, B. Adhikary, A. Mukhopadhyay // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94. – P. 021903.
22. Poling-Skutvik, R. Size-Dependent Dynamics of Nanoparticles in Unentangled Polyelectrolyte Solutions / R. Poling-Skutvik, R. Krishnamoorti, J.C. Conrad // *ACS Macro Lett.* – 2015. – V. 4. – P. 1169–1173.
23. Omari, R.A. Diffusion of nanoparticles in semidilute and entangled polymer solutions / R.A. Omari, A.M. Aneese, C.A. Grabowski, A. Mukhopadhyay // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. – P. 8449–8452.

24. Guo, H. Entanglement-controlled subdiffusion of nanoparticles within concentrated polymer solutions / H. Guo, G. Bourret, R.B. Lennox, M. Sutton, J.L. Harden, R.L. Leheny // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 109. – P. 055901.
25. Nath, P. Dynamics of Nanoparticles in Entangled Polymer Solutions / P. Nath, R. Mangal, F. Kohle, S. Choudhury, S. Narayanan, U. Wiesner, L.A. Archer // *Langmuir.* – 2018. – V. 34. – P. 241–249.
26. Lungova, M. Nanoscale Motion of Soft Nanoparticles in Unentangled and Entangled Polymer Matrices / M. Lungova, M. Krutyeva, W. Pyckhout-Hintzen, A. Wischnewski, M. Monkenbusch, J. Allgaier, M. Ohl, M. Sharp, D. Richter // *Phys. Rev. Lett.* – 2016. – V. 117. – P. 1–5.
27. Guo, H. Nanoparticle motion within glassy polymer melts / H. Guo, G. Bourret, M.K. Corbierre, S. Rucareanu, R.B. Lennox, K. Laaziri, L. Piche, M. Sutton, J.L. Harden, R.L. Leheny // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 102. – P. 20–23.
28. Hoshino, T. Dynamical crossover between hyperdiffusion and subdiffusion of polymer-grafted nanoparticles in a polymer matrix / T. Hoshino, D. Murakami, Y. Tanaka, M. Takata, H. Jinnai, A. Takahara // *Phys. Rev. E.* – 2013. – V. 88. – P. 1-7.
29. Xue, C. Probing Non-Gaussianity in Confined Diffusion of Nanoparticles / C. Xue, X. Zheng, K. Chen, Y. Tian, G. Hu // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2016. – V. 7. – P. 514-519.
30. Slim, A.H. Local Confinement Controls Diffusive Nanoparticle Dynamics in Semidilute Polyelectrolyte Solutions / A.H. Slim, R. Poling-Skutvik, J.C. Conrad // *Langmuir.* – 2020. – V. 36. – P. 9153–9159.
31. Cai, L.H. Hopping diffusion of nanoparticles in polymer matrices / L.H. Cai, S. Panyukov, M. Rubinstein // *Macromolecules.* – 2015. – V. 48. – P. 847–862.
32. Park, J. Single-Particle Tracking of Nonsticky and Sticky Nanoparticles in Polymer Melts / J. Park, E.J. Bailey, R.J. Composto, K.I. Winey // *Macromolecules.* – 2020. – V. 53. – P. 3933–3939.
33. Ganesan, V. Noncontinuum effects in nanoparticle dynamics in polymers / V. Ganesan, V. Pryamitsyn, M. Surve, B. Narayanan // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 124. – P. 221102.

34. Somoza, M.M. Torsional relaxation and friction on the nanometer length scale: Comparison of small-molecule rotation in poly(dimethylsiloxane) and poly(isobutylene) / M.M. Somoza, M.I. Sluch, M.A. Berg // *Macromolecules*. – 2003. – V. 36. – P. 2721–2732.
35. Gisser, D.J. Comparison of Various Measurements of Microscopic Friction in Polymer Solutions / D.J. Gisser, B.S. Johnson, M.D. Ediger, E.D. von Meerwall // *Macromolecules*. – 1993. – V. 26. – P. 512–519.
36. Egorov, S.A. Anomalous nanoparticle diffusion in polymer solutions and melts: A mode-coupling theory study / S.A. Egorov // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 134. – P. 084903.
37. Bhattacharyya, S. Anomalous diffusion of small particles in dense liquids / S. Bhattacharyya, B. Bagchi // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 106. – P. 1757–1763.
38. Dell, Z.E. Theory of localization and activated hopping of nanoparticles in cross-linked networks and entangled polymer melts / Z.E. Dell, K.S. Schweizer // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47. – P. 405–414.
39. Yamamoto, U. Microscopic theory of the long-time diffusivity and intermediate-time anomalous transport of a nanoparticle in polymer melts / U. Yamamoto, K.S. Schweizer // *Macromolecules*. – 2015. – V. 48. – P. 152–163.
40. Yamamoto, U. Schweizer, Spatially dependent relative diffusion of nanoparticles in polymer melts / U. Yamamoto, K.S. Schweizer // *J. Chem. Phys.* – 2013. – V. 139. – P. 064907.
41. Yamamoto, U. Theory of nanoparticle diffusion in unentangled and entangled polymer melts / U. Yamamoto, K.S. Schweizer // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 135. – P. 224902.
42. Yamamoto, U. Theory and Simulation of Attractive Nanoparticle Transport in Polymer Melts / U. Yamamoto, J.M.Y. Carrillo, V. Bocharova, A.P. Sokolov, B.G. Sumpter, K.S. Schweizer // *Macromolecules*. – 2018. – V. 51. – P. 2258–2267.
43. Brochard Wyart, F. Viscosity at small scales in polymer melts / F. Brochard Wyart, P.G. de Gennes // *Eur. Phys. J. E*. – 2000. – V. 1. – P. 93–97.

44. де Жен, П. Идеи скейлинга в физике полимеров / П. де Жен. – Москва: Мир, 1982. – 368 с.
45. Huang, R. Direct observation of the full transition from ballistic to diffusive Brownian motion in a liquid / R. Huang, I. Chavez, K.M. Taute, B. Lukić, S. Jeney, M.G. Raizen, E.L. Florin // *Nat. Phys.* – 2011. – V. 7. – P. 576–580.
46. Vert, M. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC recommendations 2012) / M. Vert, Y. Doi, K.H. Hellwich, M. Hess, P. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo, F. Schué // *Pure Appl. Chem.* – 2012. – V. 84. – P. 377–410.
47. van Meerveld, J. A method to extract the monomer friction coefficient from the linear viscoelastic behavior of linear, entangled polymer melts / J. van Meerveld // *Rheol. Acta.* – 2004. – V. 43. – P. 615–623.
48. Cherdhirankorn, T. Fluorescence correlation spectroscopy study of molecular probe diffusion in polymer melts / T. Cherdhirankorn, V. Harmandaris, A. Juhari, P. Voudouris, G. Fytas, K. Kremer, K. Koynov // *Macromolecules.* – 2009. – V. 42. – P. 4858–4866.
49. Sokolov, I.M. Models of anomalous diffusion in crowded environments / I.M. Sokolov // *Soft Matter.* – 2012. – V. 8. – P. 9043–9052.
50. Scher, H. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids / H. Scher, E.W. Montroll // *Phys. Rev. B.* – 1975. – V. 12. – P. 2455–2477.
51. Helfferich, J. Continuous-time random-walk approach to supercooled liquids. I. Different definitions of particle jumps and their consequences / J. Helfferich, F. Ziebert, S. Frey, H. Meyer, J. Farago, A. Blumen, J. Baschnagel // *Phys. Rev. E.* – 2014. – V. 89. – P. 34–36.
52. Helfferich, J. Continuous-time random-walk approach to supercooled liquids. II. Mean-square displacements in polymer melts / J. Helfferich, F. Ziebert, S. Frey, H. Meyer, J. Farago, A. Blumen, J. Baschnagel // *Phys. Rev. E.* – 2014. – V. 89. – P. 042604.
53. Skaug, M.J. Single-molecule diffusion in a periodic potential at a solid-liquid interface / M.J. Skaug, A.M. Lacasta, L. Ramirez-Piscina, J.M. Sancho, K. Lindenberg, D.K. Schwartz // *Soft Matter.* – 2014. – V. 10. – P. 753–759.

54. Morrin, G.T. Three Regimes of Polymer Surface Dynamics under Crowded Conditions / G.T. Morrin, D.K. Schwartz // *Macromolecules*. – 2018. – V. 51. – P. 1207-1214.
55. Samanta, N. Tracer diffusion in a sea of polymers with binding zones: Mobile vs. frozen traps / N. Samanta, R. Chakrabarti // *Soft Matter*. – 2016. – V. 12. – P. 8554-8563.
56. Weber, S.C. Subdiffusive motion of a polymer composed of subdiffusive monomers / S.C. Weber, J.A. Theriot, A.J. Spakowitz // *Phys. Rev. E*. – 2010. – V. 82. – P. 1–11.
57. Jeon, J.H. Anomalous diffusion and power-law relaxation of the time averaged mean squared displacement in worm-like micellar solutions / J.H. Jeon, N. Leijnse, L.B. Oddershede, R. Metzler // *New J. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 045011.
58. Weiss, M. Single-particle tracking data reveal anticorrelated fractional Brownian motion in crowded fluids / M. Weiss // *Phys. Rev. E*. – 2013. – V. 88. – P. 1-4.
59. Park, M. Fractional brownian motion run with a multi-scaling clock mimics diffusion of spherical colloids in microstructural fluids / M. Park, J.H. Cushman, D. O'Malley // *Langmuir*. – 2014. – V. 30. – P. 11263–11266.
60. Mason, T.G. Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids / T.G. Mason, D.A. Weitz // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – V. 74. – P. 1250–1253.
61. Coscia, B.J. Capturing Subdiffusive Solute Dynamics and Predicting Selectivity in Nanoscale Pores with Time Series Modeling / B.J. Coscia, M.R. Shirts // *J. Chem. Theory Comput.* – 2020. – V. 16. – P. 5456–5473.
62. Glagolev, M. Coarse-grained A-graft-B model of poly(lactic acid) for molecular dynamics simulations / M. Glagolev, A. Glova, D. Mezhenkaia, S. Falkovich, S. Larin, V. Vasilevskaya, S. Lyulin // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* – 2018. – V. 56. – P. 604-612.
63. Nazarychev, V.M. Evaluation of the characteristic equilibration times of bulk polyimides via full-atomic computer simulation / V.M. Nazarychev, S.V. Larin,

N.V. Lukasheva, A.D. Glova, S.V. Lyulin // *Polym. Sci. Ser. A.* – 2013. – V. 55. – P. 570-576.

64. Lyulin, S.V. Microsecond atomic-scale molecular dynamics simulations of polyimides / S.V. Lyulin, A.A. Gurtovenko, S.V. Larin, V.M. Nazarychev, A.V. Lyulin // *Macromolecules.* – 2013. – V. 46. – P. 6357–6363.

65. Larin, S.V. Molecular-dynamics simulation of polyimide matrix pre-crystallization near the surface of a single-walled carbon nanotube / S.V. Larin, S.G. Falkovich, V.M. Nazarychev, A.A. Gurtovenko, A.V. Lyulin, S.V. Lyulin // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – P. 830–844.

66. Rapaport, D.C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation* / D.C. Rapaport // Cambridge University Press. – 2004. – 564 p.

67. Larin, S.V. Influence of the carbon nanotube surface modification on the microstructure of thermoplastic binders / S.V. Larin, A.D. Glova, E.B. Serebryakov, V.M. Nazarychev, J.M. Kenny, S.V. Lyulin // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – P. 51621-51630.

68. Glova, A.D. Poly(lactic acid)-based nanocomposites filled with cellulose nanocrystals with modified surface: all-atom molecular dynamics simulations / A.D. Glova, S.G. Falkovich, S. V. Larin, D.A. Mezhenkaia, N. V. Lukasheva, V.M. Nazarychev, D.A. Tolmachev, A.A. Mercurieva, J.M. Kenny, S. V. Lyulin // *Polym. Int.* – 2016. – V. 65. – P. 892–898.

69. Lukasheva, N.V. Influence of specific intermolecular interactions on the thermal and dielectric properties of bulk polymers: atomistic molecular dynamics simulations of Nylon 6 / N.V. Lukasheva, D.A. Tolmachev, V.M. Nazarychev, J.M. Kenny, S. V. Lyulin // *Soft Matter.* – 2017. – V. 13. – P. 474–485.

70. Lyulin, S.V. Thermal properties of bulk polyimides: Insights from computer modeling versus experiment / S.V. Lyulin, S.V. Larin, A.A. Gurtovenko, V.M. Nazarychev, S.G. Falkovich, V.E. Yudin, V.M. Svetlichnyi, I.V. Gofman, A.V. Lyulin // *Soft Matter.* – 2014. – V. 10. – P. 1224–1232.

71. Falkovich, S.G. Influence of the electrostatic interactions on thermophysical properties of polyimides: Molecular-dynamics simulations / S.G. Falkovich, S.V. Lyulin,

V.M. Nazarychev, S.V. Larin, A.A. Gurtovenko, N.V. Lukasheva, A.V. Lyulin // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* – 2014. – V. 52. – P. 640–646.

72. Nazarychev, V.M. Correlation between the High-Temperature Local Mobility of Heterocyclic Polyimides and Their Mechanical Properties / V.M. Nazarychev, A.V. Lyulin, S.V. Larin, I.V. Gofman, J.M. Kenny, S.V. Lyulin // *Macromolecules.* – 2016. – V. 49. – P. 6700–6710.

73. Nazarychev, V.M. Parameterization of electrostatic interactions for molecular dynamics simulations of heterocyclic polymers / V.M. Nazarychev, S.V. Larin, A.V. Yakimansky, N.V. Lukasheva, A.A. Gurtovenko, I.V. Gofman, V.E. Yudin, V.M. Svetlichnyi, J.M. Kenny, S.V. Lyulin // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* – 2015. – V. 53. – P. 912–923.

74. Vogiatzis, G.G. Multiscale Molecular Simulations of Polymer-Matrix Nanocomposites: or What Molecular Simulations Have Taught us About the Fascinating Nanoworld / G.G. Vogiatzis, D.N. Theodorou // *Arch. Comput. Methods Eng.* – 2018. – V. 25. – P. 591–645.

75. Vergadou, N. Molecular modeling investigations of sorption and diffusion of small molecules in Glassy polymers / N. Vergadou, D.N. Theodorou // *Membranes.* – 2019. – V. 9. – P. 98.

76. Karimi-Varzaneh, H.A. How good are coarse-grained polymer models? A comparison for atactic polystyrene / H.A. Karimi-Varzaneh, N.F.A. Van Der Vegt, F. Müller-Plathe, P. Carbone // *ChemPhysChem.* – 2012. – V. 13. – P. 3428–3439.

77. Ohkuma, T. Comparison of two coarse-grained models of cis-polyisoprene with and without pressure correction / T. Ohkuma, K. Kremer // *Polymer.* – 2017. – V. 130. – P. 88–101.

78. Salerno, K.M. Dynamics in entangled polyethylene melts / K.M. Salerno, A. Agrawal, B.L. Peters, D. Perahia, G.S. Grest // *Eur. Phys. J. Spec. Top.* – 2016. – V. 225. – P. 1707–1722.

79. Salerno, K.M. Resolving Dynamic Properties of Polymers through Coarse-Grained Computational Studies / K.M. Salerno, A. Agrawal, D. Perahia, G.S. Grest // *Phys. Rev. Lett.* – 2016. – V. 116. – P. 3–7.

80. Peters, B.L. Coarse-Grained Modeling of Polyethylene Melts: Effect on Dynamics / B.L. Peters, K.M. Salerno, A. Agrawal, D. Perahia, G.S. Grest // *J. Chem. Theory Comput.* 2017. – V. 13. – P. 2890–2896.
81. Root, S.E. Predicting the Mechanical Properties of Organic Semiconductors Using Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations / S.E. Root, S. Savagatrup, C.J. Pais, G. Arya, D.J. Lipomi // *Macromolecules.* – 2016. – V. 49. – P. 2886–2894.
82. Pandiyan, S. Systematic coarse graining of a high-performance polyimide / S. Pandiyan, P. V. Parandekar, O. Prakash, T.K. Tsotsis, S. Basu // *Macromol. Theory Simulations.* – 2015. – V. 24. – P. 513–520.
83. Gartner, T.E. Modeling and Simulations of Polymers: A Roadmap / T.E. Gartner, A. Jayaraman // *Macromolecules.* – 2019. – V. 52. – P. 755–786.
84. Kremer, K. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation / K. Kremer, G.S. Grest // *J. Chem. Phys.* – 1990. – V. 92. – P. 5057–5086.
85. Liu, J. Molecular dynamics study on nanoparticle diffusion in polymer melts: A test of the Stokes-Einstein law / J. Liu, D. Cao, L. Zhang // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 6653–6661.
86. Kalathi, J.T. Nanoparticle diffusion in polymer nanocomposites / J.T. Kalathi, U. Yamamoto, K.S. Schweizer, G.S. Grest, S.K. Kumar // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – V. 112. – P. 108301.
87. Karatrantos, A. Polymer and spherical nanoparticle diffusion in nanocomposites / A. Karatrantos, R.J. Composto, K.I. Winey, N. Clarke // *J. Chem. Phys.* – 2017. – V. 146. – P. 203331.
88. Patti, A. Molecular dynamics of spherical nanoparticles in dense polymer melts / A. Patti // *J. Phys. Chem. B.* – 2014. – V. 118. – P. 3731–3742.
89. Neyertz, S. Carbon dioxide diffusion and plasticization in fluorinated polyimides / S. Neyertz, D. Brown, S. Pandiyan, N.F.A. Van Der Vegt // *Macromolecules.* – 2010. – V. 43. – P. 7813–7827.
90. Hahn, O. A new mechanism for penetrant diffusion in amorphous polymers: Molecular dynamics simulations of phenol diffusion in bisphenol-A-polycarbonate

/ O. Hahn, D.A. Mooney, F. Müller-Plathe, K. Kremer // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 111. – P. 6061–6068.

91. Forrey, C. Prediction and validation of diffusion coefficients in a model drug delivery system using microsecond atomistic molecular dynamics simulation and vapour sorption analysis / C. Forrey, D.M. Saylor, J.S. Silverstein, J.F. Douglas, E.M. Davis, Y.A. Elabd // *Soft Matter*. – 2014. – V. 10. – P. 7480–7494.

92. Fritz, D. Multiscale modeling of soft matter: Scaling of dynamics / D. Fritz, K. Koschke, V.A. Harmandaris, N.F.A. Van Der Vegt, K. Kremer // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 10412–10420.

93. Harmandaris, V.A. Comparison between coarse-graining models for polymer systems: Two mapping schemes for polystyrene / V.A. Harmandaris, D. Reith, N.F.A. Van Der Vegt, K. Kremer // *Macromol. Chem. Phys.* – 2007. – V. 208. – P. 2109–2120.

94. Harmandaris, V.A. Ethylbenzene diffusion in polystyrene: United atom atomistic/coarse grained simulations and experiments / V.A. Harmandaris, N.P. Adhikari, N.F.A. Van Der Vegt, K. Kremer, B.A. Mann, R. Voelkel, H. Weiss, C.C. Liew // *Macromolecules*. – 2007. – V. 40. – P. 7026–7035.

95. Pommella, A. Using optical tweezers for the characterization of polyelectrolyte solutions with very low viscoelasticity / A. Pommella, V. Preziosi, S. Caserta, J.M. Cooper, S. Guido, M. Tassieri // *Langmuir*. – 2013. – V. 29. – P. 9224–9230.

96. Narita, T. Viscoelastic properties of poly(vinyl alcohol) hydrogels having permanent and transient cross-links studied by microrheology, classical rheometry, and dynamic light scattering / T. Narita, K. Mayumi, G. Ducouret, P. Hébraud // *Macromolecules*. – 2013. – V. 46. – P. 4174–4183.

97. Narita, T. Microrheological study of physical gelation in living polymeric networks / T. Narita, T. Indei // *Macromolecules*. – 2016. – V. 49. – P. 4634–4646.

98. Weihs, D. Bio-microrheology: A frontier in microrheology / D. Weihs, T.G. Mason, M.A. Teitell // *Biophys. J.* – 2006. – V. 91. – P. 4296–4305.

99. Grabowski, C.A. Size effect of nanoparticle diffusion in a polymer melt / C.A. Grabowski, A. Mukhopadhyay // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47. – P. 7238–7242.

100. Karim, M. Determination of viscoelastic properties by analysis of probe-particle motion in molecular simulations / M. Karim, S.C. Kohale, T. Indei, J.D. Schieber, R. Khare // *Phys. Rev. E.* – 2012. – V. 86. – P. 1–6.
101. Karim, M. Determination of linear viscoelastic properties of an entangled polymer melt by probe rheology simulations / M. Karim, T. Indei, J.D. Schieber, R. Khare // *Phys. Rev. E.* – 2016. – V. 93. – P. 012501.
102. Kuhnhold, A. Passive one-particle microrheology of an unentangled polymer melt studied by molecular dynamics simulation / A. Kuhnhold, W. Paul // *Phys. Rev. E.* – 2014. – V. 90. – P. 022602.
103. Kuhnhold, A. Temperature dependent micro-rheology of a glass-forming polymer melt studied by molecular dynamics simulation / A. Kuhnhold, W. Paul // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V. 141. – P. 124907.
104. Xi, L. Molecular simulation for predicting the rheological properties of polymer melts / L. Xi // *Mol. Simul.* – 2019. – V. 45. – P. 1242–1264.
105. Ge, T. Nanorheology of Entangled Polymer Melts / T. Ge, G.S. Grest, M. Rubinstein // *Phys. Rev. Lett.* – 2018. – V. 120. – P. 057801.
106. Song, Y. Understanding nanoparticle diffusion and exploring interfacial nanorheology using molecular dynamics simulations / Y. Song, M. Luo, L.L. Dai // *Langmuir.* – 2010. – V. 26. – P. 5–9.
107. Бессонов, М.И. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус. – Ленинград: Наука, 1983. – 328 с.
108. Ibeh, C.C. Thermoplastic Materials: Properties, Manufacturing Methods, and Applications / C.C. Ibeh. – Boca Raton: CRC Press, 2011. – 640 p.
109. Yudin, V.E. Crystallization of R-BAPB type polyimide modified by carbon nano-particles / V.E. Yudin, A.Y. Feldman, V.M. Svetlichnyi, A.N. Shumakov, G. Marom // *Compos. Sci. Technol.* – 2007. – V. 67. – P. 789–794.
110. Yudin, V.E. The nucleating effect of carbon nanotubes on crystallinity in R-BAPB-type thermoplastic polyimide / V.E. Yudin, V.M. Svetlichnyi, A.N. Shumakov,

D.G. Letenko, A.Y. Feldman, G. Marom // *Macromol. Rapid Commun.* – 2005. – V. 26. – P. 885–888.

111. Kudryavtsev, V.V. Semicrystalline polyimide matrices for composites: Crystallization and properties / V.V. Kudryavtsev, T.E. Sukhanova, A.L. Didenko, G.N. Gubanova, V.M. Svetlichnyi, V.E. Yudin, G. Marom, S. Ratner // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2002. – V. 83. – P. 2873–2882.

112. Yudin, V.E. Morphology and mechanical properties of carbon fiber reinforced composites based on semicrystalline polyimides modified by carbon nanofibers / V.E. Yudin, V.M. Svetlichnyi, A.N. Shumakov, R. Schechter, H. Harel, G. Marom // *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* – 2008. – V. 39. – P. 85–90.

113. Lyulin, S.V. Effect of the SO₂ group in the diamine fragment of polyimides on their structural, thermophysical, and mechanical properties / S.V. Lyulin, S.V. Larin, A.A. Gurtovenko, N.V. Lukasheva, V.E. Yudin, V.M. Svetlichnyi, A.V. Lyulin // *Polym. Sci. Ser. A.* – 2012. – V. 54. – P. 631–643.

114. Peponi, L. Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites / L. Peponi, D. Puglia, L. Torre, L. Valentini, J.M. Kenny // *Mater. Sci. Eng. R Rep.* – 2014. – V. 85. – P. 1–46.

115. Pereira, P. Impact of fullerenes on the thermal stability of melt processed polystyrene and poly(methyl methacrylate) composites / P. Pereira, H. Gaspar, L. Fernandes, G. Bernardo // *Polym. Test.* – 2015. – V. 47. – P. 130–136.

116. Kleinschmidt, A.T. Poly(3-hexylthiophene) (P3HT): Fruit fly or outlier in organic solar cell research? / A.T. Kleinschmidt, S.E. Root, D.J. Lipomi // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – V. 5. – P. 11396–11400.

117. Treat, N.D. Temperature dependence of the diffusion coefficient of PCBM in poly(3-hexylthiophene) / N.D. Treat, T.E. Mates, C.J. Hawker, E.J. Kramer, M.L. Chabynyc // *Macromolecules.* – 2013. – V. 46. – P. 1002–1007.

118. Borzdun, N.I. Molecular dynamics simulation of poly(3-hexylthiophene) helical structure In Vacuo and in amorphous polymer surrounding / N.I. Borzdun, S.V. Larin, S.G. Falkovich, V.M. Nazarychev, I.V. Volgin, A.V. Yakimansky, A.V. Lyulin, V. Negi,

P.A. Bobbert, S.V. Lyulin // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* – 2016. – V. 54. – P. 2448–2456.

119. Falkovich, S.G. Mechanical Properties of a Polymer at the Interface Structurally Ordered by Graphene / S.G. Falkovich, V.M. Nazarychev, S.V. Larin, J.M. Kenny, S.V. Lyulin // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V. 120. – P. 6771–6777.

120. Falkovich, S.G. Influence of the carbon nanofiller surface curvature on the initiation of crystallization in thermoplastic polymers / S.G. Falkovich, S.V. Larin, A.V. Lyulin, V.E. Yudin, J.M. Kenny, S.V. Lyulin // *RSC Adv.* 2014. – V. 4. – P. 48606–48612.

121. Nazarychev, V.M. Molecular dynamics simulations of uniaxial deformation of thermoplastic polyimides / V.M. Nazarychev, A.V. Lyulin, S.V. Larin, A.A. Gurtovenko, J.M. Kenny, S.V. Lyulin // *Soft Matter.* – 2016. – V. 12. – P. 3972-3981.

122. Bicerano, J. Prediction of Polymer Properties / J. Bicerano. – New York: Marcel Dekker, Inc., 2002. – 784 p.

123. Xie, R. Glass Transition Temperature of Conjugated Polymers by Oscillatory Shear Rheometry / R. Xie, Y. Lee, M.P. Aplan, N.J. Caggiano, C. Müller, R.H. Colby, E.D. Gomez // *Macromolecules.* – 2017. – V. 50. – P. 5146–5154.

124. S. Riniker, Fixed-Charge Atomistic Force Fields for Molecular Dynamics Simulations in the Condensed Phase: An Overview / S. Riniker // *J. Chem. Inf. Model.* – 2018. – V. 58. – P. 565–578.

125. Oostenbrink, C. A biomolecular force field based on the free enthalpy of hydration and solvation: The GROMOS force-field parameter sets 53A5 and 53A6 / C. Oostenbrink, A. Villa, A.E. Mark, W.F. Van Gunsteren // *J. Comput. Chem.* – 2004. – V. 25. – P. 1656–1676.

126. Frenkel, D. Understanding molecular simulation: From algorithms to applications / D. Frenkel, B. Smit. – New York: Academic Press, 2001. – 664 p.

127. Darden, T. Particle mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems / T. Darden, D. York, L. Pedersen // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 10089-10092.

128. Rühle, V. Versatile object-oriented toolkit for coarse-graining applications / V. Rühle, C. Junghans, A. Lukyanov, K. Kremer, D. Andrienko // *J. Chem. Theory Comput.* – 2009. – V. 5. – P. 3211–3223.
129. GROMACS User Manual version 2016 [Электронный ресурс] // MANUAL.GROMACS.ORG – информационно-справочный портал. URL: <https://manual.gromacs.org/2016/manual-2016.pdf> (дата обращения: 21.03.2021).
130. Abraham, M.J. Gromacs: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers / M.J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J.C. Smith, B. Hess, E. Lindah // *SoftwareX.* – 2015. – V. 1–2. – P. 19-25.
131. Hess, B. P-LINCS: A parallel linear constraint solver for molecular simulation / B. Hess // *J. Chem. Theory Comput.* – 2008. – V. 4. – P. 116–122.
132. Berendsen, H.J.C. Molecular dynamics with coupling to an external bath / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. Van Gunsteren, A. Dinola, J.R. Haak // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V. 81. – P. 3684–3690.
133. Shirts, M.R. Simple quantitative tests to validate sampling from thermodynamic ensembles / M.R. Shirts // *J. Chem. Theory Comput.* – 2013. – V. 9. – P. 909–926.
134. Basconi, J.E. Effects of temperature control algorithms on transport properties and kinetics in molecular dynamics simulations / J.E. Basconi, M.R. Shirts // *J. Chem. Theory Comput.* – 2013. – V. 9. – P. 2887–2899.
135. Nosé, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble / S. Nosé // *Mol. Phys.* – 1984. – V. 52. – P. 255–268.
136. Hoover, W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions / W.G. Hoover // *Phys. Rev. A.* – 1985. – V. 31. – P. 1695–1697.
137. Parrinello, M. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method / M. Parrinello, A. Rahman // *J. Appl. Phys.* – 1981. – V. 52. – P. 7182-7190.

138. Jeon, J.H. Fractional Brownian motion and motion governed by the fractional Langevin equation in confined geometries / J.H. Jeon, R. Metzler // *Phys. Rev. E.* – 2010. – V. 81. – P. 1–11.
139. Rahman, A. Theory of slow neutron scattering by liquids. I / A. Rahman, K.S. Singwi, A. Sjölander // *Phys. Rev.* – 1962. – V. 126. – P. 986–996.
140. Boshoff, J.H.D. Influence of polymer motion, topology and simulation size on penetrant diffusion in amorphous, glassy polymers: Diffusion of helium in polypropylene / J.H.D. Boshoff, R.F. Lobo, N.J. Wagner // *Macromolecules.* – 2001. – V. 34. – P. 6107-6116.
141. Takeuchi, H. Dynamics of small molecules in a dense polymer matrix: Molecular dynamics studies / H. Takeuchi, K. Okazaki // *Mol. Simul.* – 1996. – V. 16. – P. 59–74.
142. Mason, T.G. Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized Stokes-Einstein equation / T.G. Mason // *Rheol. Acta.* – 2000. – V. 39. – P. 371–378.
143. Maier, T. Python algorithms in particle tracking microrheology / T. Maier, T. Haraszti // *Chem. Cent. J.* – 2012. – V. 6. – P. 516.
144. Поздняков, А.О. Термостимулированная десорбция фуллеренов C_{60} и C_{70} из пленок жесткоцепного полиимида / А.О. Поздняков, Б.М. Гинзбург, Т.А. Маричева, В.В. Кудрявцев, О.Ф. Поздняков // *Физика Твердого Тела.* 2004. – Т. 46. – С. 1328–1332.
145. Busselez, R. Discotic columnar liquid crystal studied in the bulk and nanoconfined states by molecular dynamics simulation / R. Busselez, C. V. Cerclier, M. Ndao, A. Ghoufi, R. Lefort, D. Morineau // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V. 141. – P. 134902.
146. Mukherjee, B. Dual translocation pathways in smectic liquid crystals facilitated by molecular flexibility / B. Mukherjee, C. Peter, K. Kremer // *Phys. Rev. E.* – 2013. – V. 88. – P. 010502.
147. Lettinga, M.P. Self-diffusion of rodlike viruses through smectic layers / M.P. Lettinga, E. Grelet // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 99. – P. 197802.

148. Laage, D. On the residence time for water in a solute hydration shell: Application to aqueous halide solutions / D. Laage, J.T. Hynes // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. – P. 7697–7701.
149. Waigh, T.A. Advances in the microrheology of complex fluids / T.A. Waigh // *Reports Prog. Phys.* – 2016. – V. 79. – P. 74601.
150. Linear viscoelasticity of polymers and polymer nanocomposites: molecular dynamics LAOS and probe rheology simulations // *The Scaling of Relaxation Processes* / T. Davris, A.V. Lyulin, A.R.C. Baljon, V.M. Nazarychev, I.V. Volgin, S.V. Larin, S.V. Lyulin. – Cham: Springer International Publishing, 2018. – P. 375-404.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. С.В. Люлину и глубокую признательность д.ф.-м.н. Т.М. Бирштейн, д.ф.-м.н. А.А. Даринскому, д.ф.-м.н. А.А. Полоцкому, д.ф.-м.н. А.А. Гуртовенко, к.ф.-м.н. С.В. Ларину, к.ф.-м.н. А.А. Меркурьевой, к.ф.-м.н. Л.И. Клушину, к.ф.-м.н. А.В. Люлину, к.ф.-м.н. Н.В. Лукашевой, к.ф.-м.н. В.П. Тощевикову, к.ф.-м.н. В.М. Назарычеву, к.ф.-м.н. Д.А. Толмачеву, м.н.с. А.Д. Глова за плодотворные дискуссии и всестороннюю поддержку.