

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ ПОДХОД В МЕХАНИКЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕД¹

Ю.Г. Яновский², И.Ф. Образцов³, Е.А. Никитина⁴

QUANTUM MECHANICAL APPROACH IN THE MECHANICS OF HETEROGENEOUS SYSTEMS

Yanovsky Yu. G., Obraztsov I. F., Nikitina E. A.

An application of a direct computational quantum mechanical approach for the study of mechanical characteristics of heterogeneous systems has been proposed. A microscopic aspect of the process of deformation caused by both mechanical stresses and the adsorption has been studied in the computational modeling in the framework of a cluster approach in which co-ordinate of mechanochemical deformation approximation has been realized. The impact of the filler particle adsorption on the stress-strain characteristics of rubber, i.e., Young's modulus, energy and force of deformation, and tensile strength at break, as well as on the internal friction in the heterogeneous system has been studied at the molecular level.

Применение прямого вычислительного эксперимента для изучения механических свойств гетерогенных систем предложено в рамках квантово-механического подхода. Микроскопический аспект процесса деформации межфазного слоя сложных композиционных материалов с учетом механических напряжений и адсорбционных процессов изучался в вычислительном эксперименте в рамках кластерного подхода, в котором была реализована схема координаты механохимической реакции. В ходе квантово-механических расчетов было установлено, что модули Юнга, работа и максимальное напряжение, необходимые для разрыва полимерных молекул, находящихся в контакте с частицей наполнителя, примерно в 1,5–2,0 раза ниже по сравнению с изолированной молекулой и зависят от модификации поверхности частиц наполнителя. Рассчитанное усиление сцепления фрагментов полимерных молекул с поверхностью частицы наполнителя для части полимерной молекулы, адсорбированной на поверхности наполнителя, примерно в 3 раза больше, чем для полимера в полимерной матрице. В рамках описанного компьютерного квантово-механического эксперимента возможен целенаправленный подбор строения и свойств поверхности частицы наполнителя для варьирования деформационных свойств композита в нужном направлении.

Введение

Моделирование в вычислительном эксперименте структуры и механических свойств межфазных слоев гетерогенных полимерных сред представляется перспективным для целенаправленного подбора строения и свойств наполнителей для варьирования деформационных свойств композитов в нужном направлении [1]. Ранее квантово-механическое приближение успешно использовалось для исследования микроскопических механизмов деформации простейших органических систем [2]. В настоящей работе авторы предлагают квантово-механический подход, в соответствии с которым в прямом вычислительном эксперименте исследуются механические характеристики пограничных (межфазных) слоев композитов на основе полимеров и наночастиц. Этот подход позволяет проводить расчет деформируемого состояния нанокластеров в приближении координаты механохимической реакции [3, 4].

Различные виды деформации, такие, как сдвиговая деформация, растяжение, изгиб, вводились на микроскопическом уровне. Метод дает возможность с высокой точностью оптимизировать геометрию изучаемой системы и одновременно оценивать ее энергетические параметры в свободном и деформируемом состоянии, а также рассчитывать элек-

¹Работа выполнена при поддержке РФФИ Р2003ЮГ (№ 03-01-00694, 03-01-96537, 03-01-96551, 03-01-96602), ФЦП «Интеграция» (Б0102).

²Яновский Юрий Григорьевич, д-р техн. наук, профессор, директор Института прикладной механики РАН.

³Образцов Иван Филиппович, академик РАН, д-р физ.-мат. наук, профессор Института прикладной механики РАН.

⁴Никитина Екатерина Александровна, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник Института прикладной механики РАН.

тронную структуру и другие характеристики, дающие представление о природе связей в исследуемых веществах, что важно для исследования микроскопических механизмов механохимических реакций.

Вычислительный эксперимент был реализован в кластерном приближении [5] (использован полуэмпирический метод PM3 [6]), в котором элементы реальных нанокompозитных материалов моделируются кластерами достаточно большой величины (до нескольких десятков нм), различного химического состава и пространственного строения. Было показано [7], что такой кластерный подход дает надежные результаты, как при определении атомной структуры, так и при расчете электронных состояний.

Расчеты проводились в параллельном режиме в рамках пакета NANOPACK (межведомственный суперкомпьютерный центр, МВС-1000).

1. Механохимический эксперимент

Для моделирования перестройки структуры кластера при увеличении деформации и для анализа микроскопических характеристик деформации молекулярной системы вычислительный эксперимент был построен по аналогии с механическими испытаниями в режиме активного нагружения.

Вначале осуществлялось построение и минимизация в квантово-механическом расчете микроскопической модели как полимера и ультрадисперсной частицы наполнителя, так и модели их комплекса, пригодной для проведения квантово-механического исследования границы раздела компонентов композита. Далее выбиралась деформационная координата реакции, изменение которой позволяет описать требуемую последовательность деформационных состояний. Деформационная внутренняя координата задавалась двумя группами атомов, определяющих плоскости приложения деформирующей силы, направление и вид деформации. Вычислительный эксперимент состоял в последовательной пошаговой деформации молекулярной системы из стабильного исходного состояния до разрыва связей и разрушения вдоль ДКР. Полная оптимизация пространственного строения молекулярной системы проводилась в рамках квантово-механического расчета на каждом шаге. Определяющие ДКР атомы были исключены из процесса оптимизации. Приложенная сила рассчитывалась как градиент полной энергии системы по ДКР.

Описанный подход применялся к расчетам микроскопических механических характеристик для систем изолированных и наполненных органических и силоксановых полимеров.

2. Квантово-механическое исследование деформации органической молекулы

Вначале приведем результаты квантово-механического моделирования деформации изолированной органической молекулы, которую можно рассматривать как модель насыщенного углеводородного полимера.

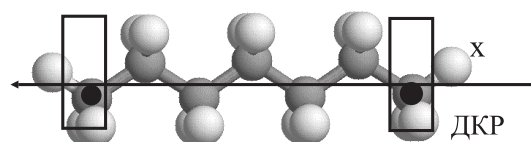


Рис. 1. Модельная схема введения одноосной деформации молекулы гептана

На рис. 1 приведена схема одноосной деформации молекулы гептана, которая была рассчитана в рамках ДКР-приближения. Как видно из рис. 1, в случае одноосной деформации (растяжения или сжатия) в качестве деформационной координаты реакции удобно выбрать расстояния между ядрами граничных атомов, которые смещаются по оси x в пошаговом режиме. Смещения этих атомов как вдоль оси x , так и в перпендикулярных этой оси направлениях исключаются из процедуры поиска минимума энергии на каждом шаге деформации. Координаты всех остальных атомов полностью оптимизируются на каждом шаге деформации. Соответственные энергетические и силовые микроскопические характеристики, рассчитанные для одноосного растяжения гептана, показаны на рис. 2, *a* и *б*.

Полученные кривые свидетельствуют о том, что для данной молекулярной системы наиболее значимой является область гукковского удлинения, или область энтальпийной деформации, в которой в основном происходит растяжение валентных связей в молекулярной системе, связанное со значительными энергетическими затратами. Силовая кривая имеет максимум, соответствующий критическому значению деформационной силы разрыва межатомных связей в молекулярной системе. Необходимо отметить, что величина и положение критической силы разрыва в

разных молекулярных системах существенно различаются.

В данном численном эксперименте были получены микроскопические характеристики деформации и критические, разрушающие силы, необходимые для разрыва индивидуальных связей в цепях неперекрещенных углеводородных полимеров при одноосной деформации. Было установлено, что силы, необходимые для разрыва химических связей в молекулах углеводородных полимеров, могут быть оценены как 100–80 ккал/моль·Å. Величины этих сил определяются химическими свойствами индивидуальных связей и, как показали специальные исследования, не зависят от длины цепи в молекуле.

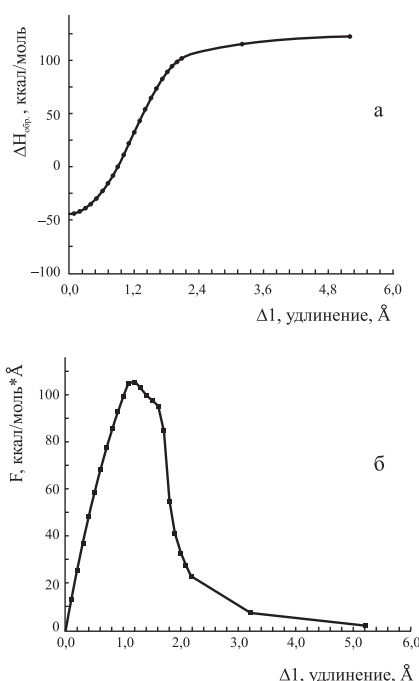


Рис. 2. Зависимость энергии (а) и силы (б) одноосной деформации молекулы гептана от удлинения молекулы

3. Квантово-механическое исследование деформации молекул полимера в адсорбционном комплексе с частицей наполнителя

Для исследования микроскопических механизмов влияния наполнителя на механические характеристики и разрыв связей в молекулах каучука реализуется более сложная схема квантово-механического вычислительного эксперимента. Сначала моделируется де-

формация изолированной молекулы каучука (свободное состояние) аналогично описанной выше схеме. Затем вблизи молекулы каучука размещается адсорбируемая частица наполнителя, квантово-химически оптимизируется строение полученного адсорбционного комплекса, и задача о деформации молекулы каучука в присутствии контакта с частицей наполнителя решается заново. При этом находят количественные характеристики влияния адсорбции на микроскопические механические и разрывные свойства цепи полимера.

Далее представлены данные о деформации полидиметилсилоксановых (ПДМС) полимеров в присутствии силикатных частиц. Вначале была исследована система не взаимодействующего олигомера ПДМС. Последовательные шаги одноосной деформации для ПДМС олигомера Si_5 (5 мономерных звеньев) представлены на рис. 3.

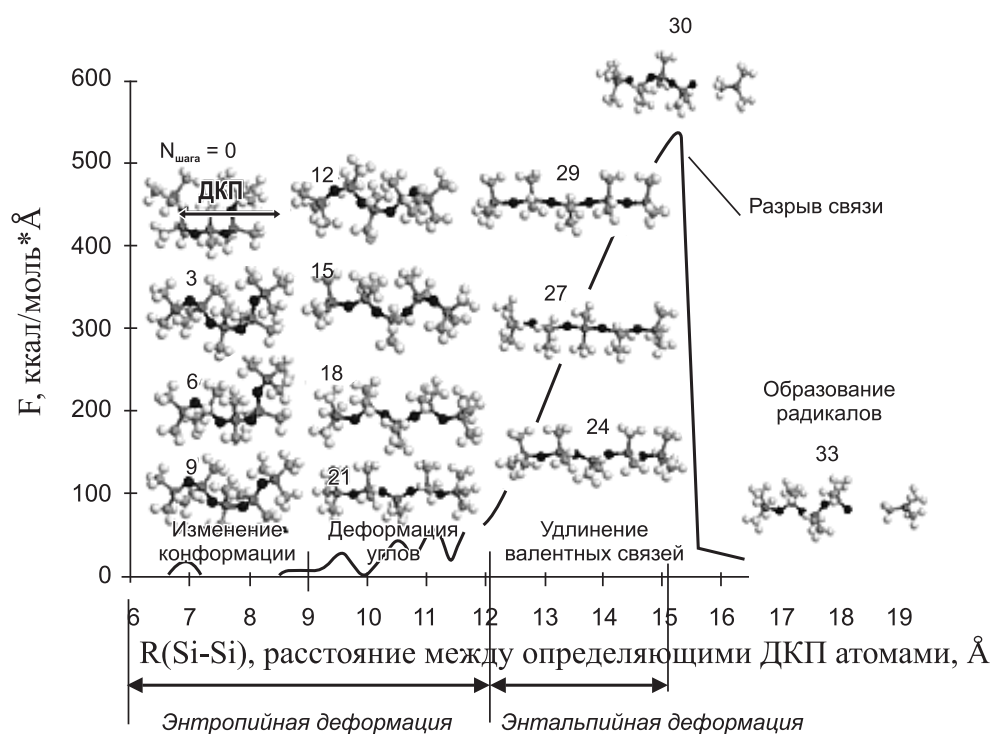
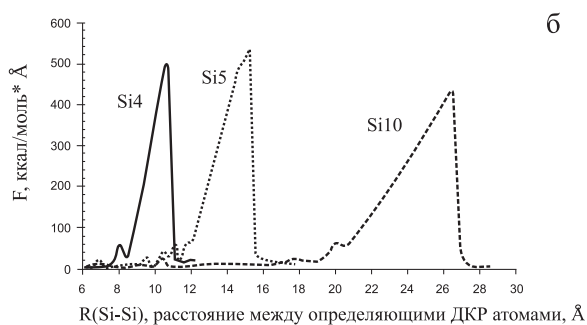
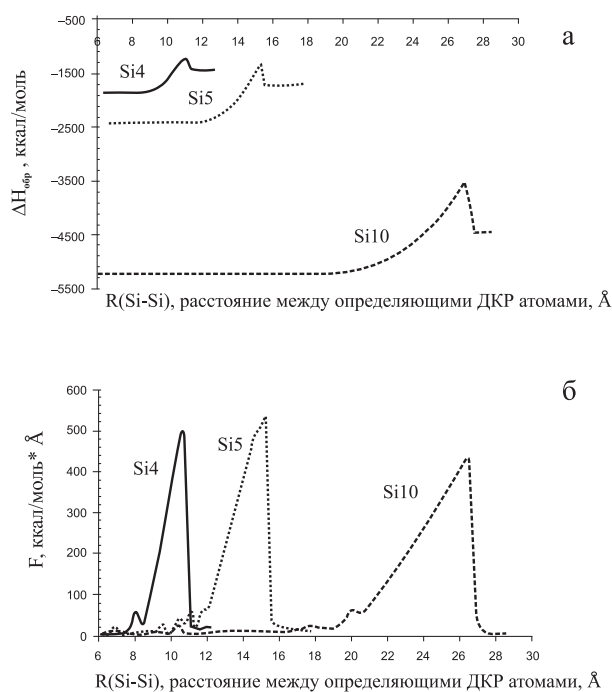
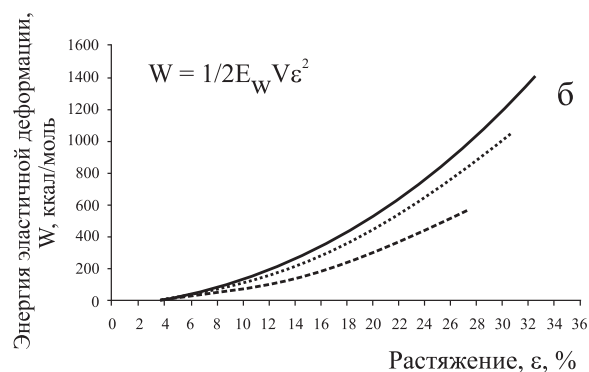
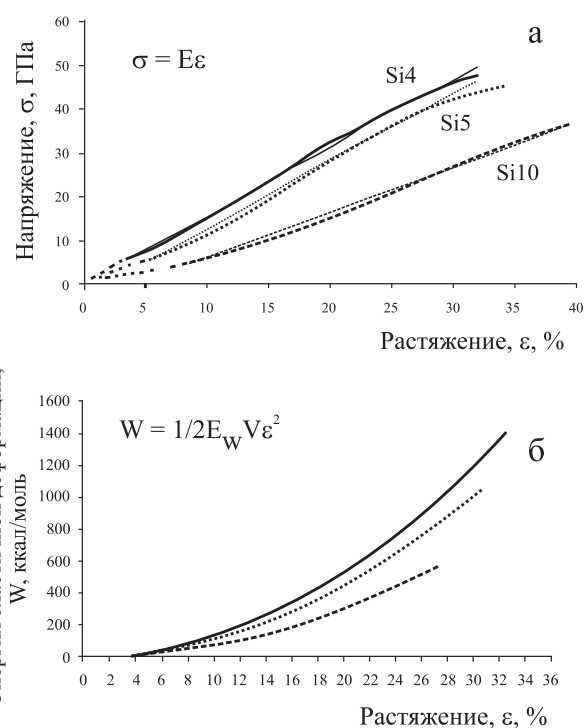
Аналогичные данные были получены и для олигомеров с 4 и 10 мономерными единицами. Суммарные энергетические и силовые кривые для этих случаев показаны на рис. 4, а и б.

Как видно из этих кривых, с ростом длины цепи энтропийная часть удлинения, соответствующая конформационным торсионным изменениям в цепи, увеличивается, а величина критической силы, необходимой для разрыва связи, уменьшается.

В процессе моделирования вычислен ряд микроскопических деформационных характеристик, например, зависимость напряжения от удлинения, модули Юнга (микроскопические) (рис. 5).

Аналогичные расчеты деформации были проведены для молекулы ПДМС олигомера, находящегося в контакте с частицей силиката.

В ходе квантово-механических расчетов было установлено, что модули Юнга, работа и максимальное напряжение, необходимые для разрыва полимерных молекул, находящихся в контакте с силикатной частицей, примерно в 1,5–2,0 раза ниже по сравнению с изолированной молекулой (в зависимости от характера модификации поверхностно-активных групп частиц наполнителя). Следовательно, модификация поверхности ультрадисперсного наполнителя позволяет управлять прочностными характеристиками композита, составленного из ПДМС полимера и силикатного наполнителя.


 Рис. 3. Последовательные шаги одноосной деформации молекулы ПДМС (Si_5)

 Рис. 4. Энергетические (а) и силовые (б) характеристики одноосной деформации ПДМС олигомеров (Si_4 , Si_5 , Si_{10})

 Рис. 5. Микроскопические деформационные характеристики ПДМС олигомеров (Si_4 , Si_5 , Si_{10}): а — зависимость напряжения от растяжения; б — зависимость энергии эластичной деформации от растяжения

В рамках описанного компьютерного квантово-механического эксперимента вполне возможен целенаправленный подбор строения и свойств поверхности частицы наполнителя для варьирования деформационных свойств композита в нужном направлении.

4. Вычислительный эксперимент, основанный на подходе микроскопической координаты трения

Сравнение энергетических и силовых характеристик микроскопического межмолекулярного трения молекул полимера в чистой полимерной матрице и трения молекулы полимера о частицу наполнителя в адсорбционном комплексе на границе межфазных слоев композита, полученных в квантово-механическом численном эксперименте, может дать полезную информацию о химических (микроскопических) причинах усиления органических каучуков при наполнении их частицами углеродного наполнителя. Решение этой задачи может быть проведено в рамках реализованного в настоящей работе подхода микроскопической координаты трения (МКТ), который во многом аналогичен описанному подходу деформационной координаты реакции. В этом случае микроскопическая координата трения задается двумя группами атомов в системе из двух молекул, определяющими направление и плоскости приложения силы трения. Положение одного фрагмента молекулы фиксируется путем исключения некоторых его атомов из процесса оптимизации. Вычислительный эксперимент состоит в последовательном пошаговом перемещении второго фрагмента из исходного состояния вдоль МКТ. Полная оптимизация пространственного строения атомов, не определяющих МКТ, проводится на каждом шаге. Определяющие МКТ атомы исключены из процесса оптимизации. Микроскопическая сила трения определяется как градиент энергии системы по МКТ.

5. Внутреннее микроскопическое трение изолированной молекулы полимера и в адсорбционном комплексе с частицей наполнителя

В рамках этого подхода были рассчитаны микроскопические силовые и энергетические характеристики трения двух сегментов цепи органического неопределенного полимера, моделируемого молекулой гептана (полностью

оптимизированная стартовая структура комплекса, состоящего из двух молекул гептана, представлена на рис. 6).

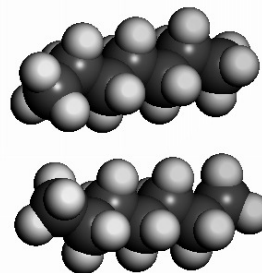


Рис. 6. Полностью оптимизированная структура адсорбционного комплекса, состоящего из двух молекул

Полученные характеристики сравнивались с результатами аналогичного расчета для системы адсорбционного комплекса сегмента молекулы органического неопределенного полимера, моделируемого молекулой гептана, и поверхности углеродной частицы, моделируемой кластером углерода в sp^2 -гибридизации со структурой графита (полностью оптимизированная структура соответствующего адсорбционного комплекса показана на рис. 7). Введение микроскопической координаты трения и последовательные шаги сдвига фрагментов молекул относительно друг друга для обеих систем представлены на рис. 8 и 9.

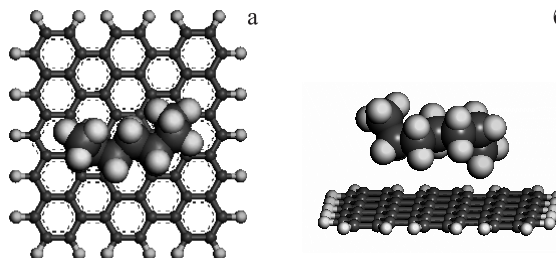


Рис. 7. Полностью оптимизированная структура адсорбционного комплекса молекулы гептана и поверхности углеродной частицы, моделируемой кластером углерода в sp^2 -гибридизации со структурой графита: *а* — вид сверху; *б* — вид сбоку

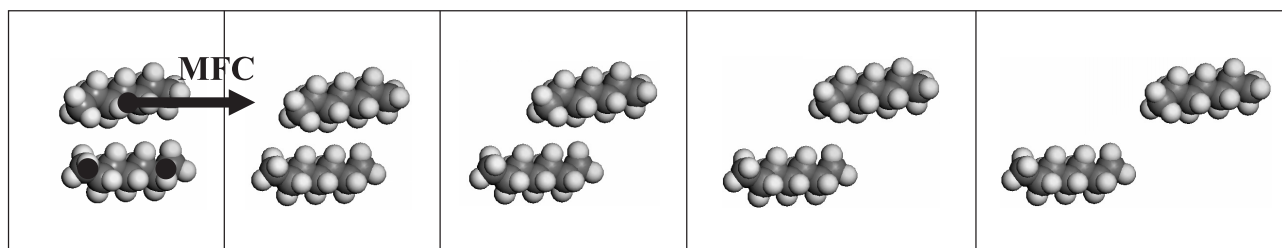


Рис. 8. Введение микроскопической координаты трения (МКТ) и последовательные шаги сдвига двух молекул гептана относительно друг друга

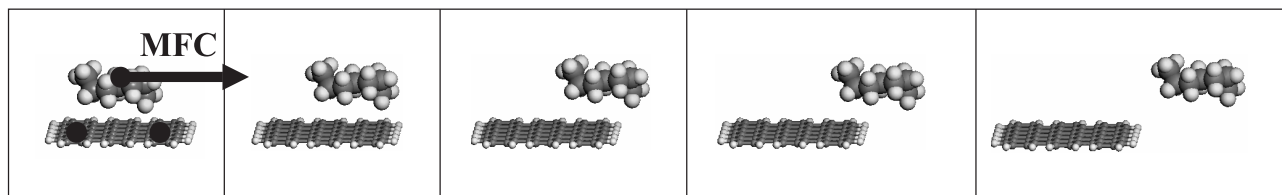


Рис. 9. Введение микроскопической координаты трения (МКТ) и последовательные шаги сдвига фрагментов молекул относительно друг друга для адсорбционного комплекса, состоящего из молекулы гептана и углеродной частицы, моделируемой кластером углерода в sp^2 -гибридизации со структурой графита

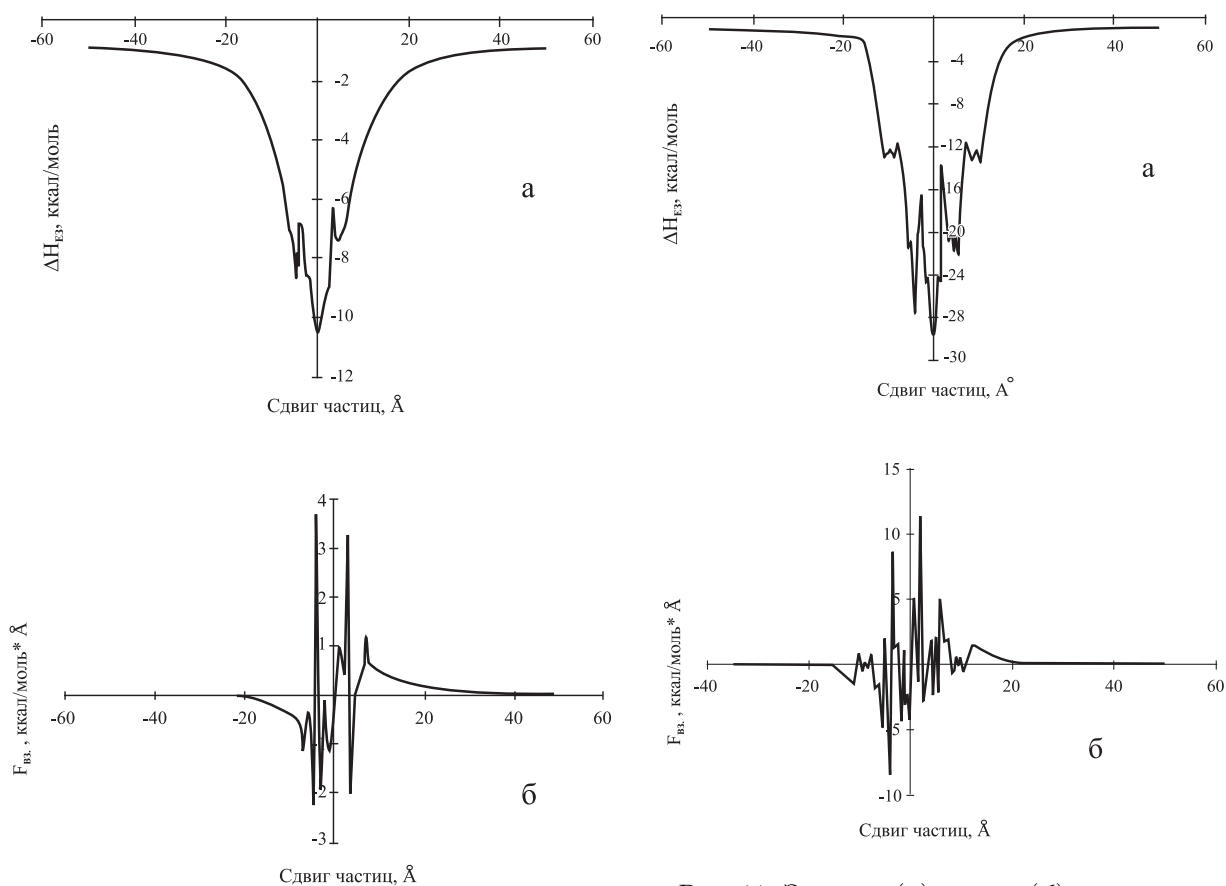


Рис. 10. Энергия (*a*) и сила (*б*) микроскопического межмолекулярного трения в системе двух молекул гептана

Рис. 11. Энергия (*a*) и сила (*б*) микроскопического межмолекулярного трения в адсорбционном комплексе, состоящем из молекулы гептана и углеродной частицы, моделируемой кластером углерода в sp^2 -гибридизации со структурой графита

Энергетические и силовые характеристики, полученные в ходе квантово-механического моделирования микроскопического трения молекул гептана друг о друга и трения молекулы гептана о частицу углеродного графитового наполнителя в адсорбционном комплексе на границе межфазных слоев композита представлены на рис. 10, а и б и 11, а и б.

Выводы

В результате расчетов установлено, что величина силы сдвиговой деформации для системы «полимер – полимер» равняется примерно 4 ккал/моль·Å, а аналогичная сдвиговая характеристика для системы «полимер – углеродная частица» — примерно 10–12 ккал/моль·Å. В то же время величина разрушающей силы для полимерной цепи равна примерно 80–100 ккал/моль·Å для индивидуальных полимерных цепей, и в 1,5–2,0 раз меньше для полимерных цепей, находящихся в контакте с поверхностью частицы наполнителя. Рассчитанное на базе квантово-механического подхода усиление сцепления фрагментов полимерных молекул с поверхностью частицы наполнителя (максимальная сила отрывного взаимодействия при сдвиговой деформации) для фрагмента полимера, адсорбированного на поверхности наполнителя, примерно в 3 раза больше, чем для полимера в полимерной матрице. Результаты расчетов указывают на то, что, по всей видимости, за счет относительно слабых (однако вполне достаточных для иммобилизации сегментов полимерной цепи на поверхности наполнителя) ван-дер-ваальсовых сил адсорбции вокруг частицы углеродного наполнителя образуется уплотненный слой каучука с пониженной подвижностью, который отвечает за

усиление органических полимеров углеродными наполнителями.

Представленные результаты говорят о перспективе использования описанного вычислительного квантово-механического эксперимента для целенаправленного компьютерного подбора строения и свойств наполнителя для варьирования деформационных свойств композита в нужном направлении.

Литература

1. Яновский Ю.Г., Згаевский В.Э. Иерархическое моделирование механического поведения и свойств гетерогенных сред // Физическая мезомеханика. 2001. Т. 4. № 3. С. 63–71.
2. Yushenko V.S., Ponomareva T.P., Shchukin E.D. Environmental influence on the mechanical strength of chemical bonds in solids-*ab initio* quantum calculations // J. Mat. Sci. 1992. Vol. 27. P. 1659–1662.
3. Nikitina E., Malkin A., Yushenko V., Khavryutchenko V., Sheka E. Computational investigation of the influence of the environment on mechanical properties of the solids // Int. Jn. of Quant. Chem. 1995. Vol. 29. P. 161–173.
4. Nikitina E., Barthel H. Quantum-chemical study on the mechanical behaviour of polydimethylsiloxane under deformation: interaction with fumed silica surfaces // Composite Interface. 2001. Vol. 8. № 3–4. P. 263–290.
5. Nikitina E., Khavryutchenko V., Sheka E., Barthel H., Weis J. Deformation of Poly(dimethylsiloxane) Oligomers under Uniaxial Tension: Quantum Chemical View // J. Phys. Chem. A. 1999. Vol. 103. № 51. P. 11355–11365.
6. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods // J. Comp. Chem. 1989. Vol. 10. № 2. P. 209–220.
7. Никитина Е. Computational modelling of surfaces and interfaces of nanoobjects // Механика композиционных материалов и конструкций. 2001. Т. 7. № 3. С. 288–310.