

14,19,12

## Зависимость теплопроводности полимерной цепи от ее натяжения

© А.В. Савин<sup>1</sup>, О.И. Савина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Российский государственный торгово-экономический университет, Москва, Россия

E-mail: asavin@center.chph.ras.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 3 марта 2014 г.)

Проведено моделирование теплопереноса вдоль конечной макромолекулы полиэтилена с закрепленными концами. Показано, что возникающий в цепи тепловой поток существенно зависит от расстояния между ее концами. Тепловой поток вдоль цепи возрастает при ее растяжении и уменьшается при сближении ее концов. Существует критическое значение сближения концов, при котором в цепи начинается переход клубок—глобула. При более сильном сближении в цепи образуется глобула, а при более слабом цепочка всегда свободно изгибается в пространстве. Именно при этом критическом сближении концов натяжение цепи и теплоперенос вдоль нее будут наиболее слабыми. Сближая и удаляя концы, можно более чем на два порядка изменить величину теплового потока. Данный эффект связан с сильной зависимостью морфологии полимерной цепи от ее натяжения. В нанотехнологии такая полимерная макромолекула с изменяемым расстоянием между ее закрепленными концами может быть использована как регулируемое фоновое сопротивление, т. е. как фоновый реостат.

### 1. Введение

Полимеры с высокой теплопроводностью могут найти много приложений в различных микроэлектронных устройствах, так как эти электроизоляторы могут быть также использованы и для теплоотвода. Аморфные полимеры имеют низкую теплопроводность ( $0.1-1 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ) и поэтому являются теплоизоляторами. Это связано со случайным скручиванием молекул полимера. Отдельная вытянутая молекула является квазиодномерной структурой и поэтому должна иметь высокую теплопроводность. Моделирование теплопереноса показывает, что теплопроводность отдельной молекулы полиэтилена (ПЭ) может быть очень высокой и даже в некоторых случаях расходиться при увеличении длины молекулы [1]. Так, теплопроводность отдельной молекулы ПЭ длиной 100 nm достигает значений  $310-350 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  [1,2] и монотонно увеличивается с ростом длины цепи. Это подтверждено экспериментально. Растяжение исходно аморфного геля ПЭ в 400 раз [3] позволяет получить нановолокна ПЭ диаметром 50–500 nm, имеющие теплопроводность  $104 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  (в 300 раз большую, чем у исходного аморфного образца). Исследование теплопроводности отдельных шелковых нитей паутины [4] показало, что из-за высокой упорядоченности в них макромолекул полимера нити обладают аномально высокой теплопроводностью  $416 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ .

Высокая теплопроводность отдельной вытянутой макромолекулы ПЭ связана с баллистическим потоком длинноволновых фононов [5,6]. Поскольку фоновый транспорт чувствителен к наличию в цепи дефектов,

морфология цепи ПЭ должна сильно влиять на ее теплопроводность. Методом неравновесной молекулярной динамики показано [7], что локальные конформационные изменения цепи ПЭ приводят к понижению ее теплопроводности. Так, если короткая вытянутая цепь из 200 групп  $\text{CH}_2$ , находящаяся в транс-конформации, практически не имеет теплового сопротивления (теплоперенос осуществляется баллистическим потоком фононов), то введение локальных участков гош-конформации (изломов цепи) приводит к появлению ненулевого теплового сопротивления (каждая гош-конформация действует как центр рассеяния фононов). С другой стороны, натяжение цепи приводит к повышению ее упорядоченности и поэтому повышает ее теплопроводность [8,9]. Все это позволяет заключить, что, изменяя расстояние между концами отдельной макромолекулы ПЭ, мы можем существенно менять ее теплопроводность.

Целью настоящей работы является моделирование теплопереноса вдоль конечной макромолекулы ПЭ с закрепленными концами.

### 2. Модель

Для моделирования динамики макромолекулы полиэтилена воспользуемся моделью объединенных атомов, в которой каждая группа атомов  $\text{CH}_2$  рассматривается как один объединенный атом, центр которого совпадает с центром атома углерода.

Пусть вектор  $\mathbf{u}_n = (u_{n,1}, u_{n,2}, u_{n,3})$ ,  $n = 1, 2, \dots, N$ , задает координаты  $n$ -го атома углерода макромолекулы полиэтилена  $(\text{CH}_2)_N$ , где  $N$  — число атомов углерода.

Тогда гамильтониан макромолекулы будет иметь вид

$$H = \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} M(\dot{\mathbf{u}}_n, \dot{\mathbf{u}}_n) + \sum_{n=1}^{N-1} V(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}) + \sum_{n=1}^{N-2} U(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}) + \sum_{n=1}^{N-3} W(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}, \mathbf{u}_{n+3}) + \sum_{n=1}^{N-4} \sum_{k=n+4}^N P(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_k). \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое описывает кинетическую энергию макромолекулы,  $M = 14m_p$  — масса группы атомов  $\text{CH}_2$  ( $m_p = 1.6603 \cdot 10^{-27}$  kg — масса одного протона). Второе слагаемое задает энергию деформации валентных связей, третье — энергию изменения валентных углов, четвертое — энергию изменения торсионных углов, а последнее слагаемое — энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия атомов.

Возьмем потенциал валентной связи  $\text{CH}_2\text{—CH}_2$

$$V(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}) = D_0 \{1 - \exp[-\alpha(r_n - r_0)]\}^2 \quad (2)$$

и потенциал валентного угла  $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$

$$U(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}) = \epsilon_\theta (\cos \theta_n - \cos \theta_0)^2, \quad (3)$$

где  $r_n = |\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n|$  — текущая длина  $n$ -й валентной связи,  $r_0 = 1.53 \text{ \AA}$  — равновесная длина валентной связи, косинус  $n$ -го валентного угла  $\cos \theta_n = (\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+2} - \mathbf{u}_{n+1}) / r_n r_{n+1}$ , равновесное значение угла  $\theta_0 = 109^\circ$ . Согласно [10], энергия валентной связи  $D_0 = 3.4691 \text{ eV}$ , параметр  $\alpha = 1.91 \text{ \AA}^{-1}$ . Энергия деформации валентного угла  $\epsilon_\theta = 67.114 \text{ kcal/mol}$ . Потенциал торсионного угла [11]

$$W(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}, \mathbf{u}_{n+3}) = \epsilon_0 - \epsilon_1 \cos \phi_n - \epsilon_2 \cos(2\phi_n) - \epsilon_3 \cos(3\phi_n), \quad (4)$$

где коэффициенты  $\epsilon_1 = 0.81 \text{ kcal/mol}$ ,  $\epsilon_2 = -0.43 \text{ kcal/mol}$ ,  $\epsilon_3 = 1.62 \text{ kcal/mol}$ ,  $\epsilon_0 = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3$ , а  $\phi_n$  — угол между векторами  $(\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n) \times (\mathbf{u}_{n+2} - \mathbf{u}_{n+1})$  и  $(\mathbf{u}_{n+2} - \mathbf{u}_{n+1}) \times (\mathbf{u}_{n+3} - \mathbf{u}_{n+2})$ .

Потенциал невалентного взаимодействия атомов

$$P(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_k) = 4\epsilon_{\text{LJ}} [(\sigma/r_{nk})^{12} - (\sigma/r_{nk})^6], \quad (5)$$

где  $r_{nk} = |\mathbf{u}_k - \mathbf{u}_n|$  — расстояние между атомами углерода  $n$  и  $k$ . Согласно [11], энергия взаимодействия  $\epsilon_{\text{LJ}} = 0.112 \text{ kcal/mol}$ ,  $\sigma = 4.01 \text{ \AA}$ . Для ускорения вычислений мы будем учитывать невалентные взаимодействия только для расстояний  $r < 100 \text{ \AA}$ .

Ранее модель цепи ПЭ с потенциалами взаимодействия (2)–(5) была использована для описания динамики топологических солитонов в зигзагообразной цепи [12,13]. Набор параметров для данных потенциалов был определен исходя из экспериментальных данных и квантовых расчетов коротких молекул ПЭ, он позволяет аккуратно промоделировать плавление ПЭ [11,14,15].

### 3. Дисперсионное уравнение

В основном состоянии макромолекула полиэтилена имеет форму плоского транс-зигзага с продольным  $h_{x,0} = r_0 \sin(\theta_0/2)$  и поперечным шагом  $h_{y,0} = r_0 \cos(\theta_0/2)$ . При растяжении макромолекулы ее плоская зигзагообразная форма сохраняется, только увеличиваются продольный шаг и угол зигзага. Теплопроводность такой цепи имеет в первую очередь фононную природу. Ее высокая теплопроводность связана с баллистическим потоком длинноволновых фононов [5, 6]. Поэтому для понимания изменения теплопроводности цепи при ее растяжении нужно знать, как при растяжении меняются скорости длинноволновых фононов. Для этого мы рассмотрим изменение дисперсионного уравнения при растяжении транс-зигзага. Заметим, что малоамплитудные колебания нерастянутого транс-зигзага рассматривались ранее во многих работах [16–18].

При растяжении цепи ван-дер-ваальсовы взаимодействия атомов углерода можно не учитывать. Гамильтониан цепи можно взять в виде

$$H = \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} M(\dot{\mathbf{u}}_n, \dot{\mathbf{u}}_n) + \sum_{n=1}^{N-1} V(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}) + \sum_{n=1}^{N-2} U(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}) + \sum_{n=1}^{N-3} W(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}, \mathbf{u}_{n+3}). \quad (6)$$

Найдем основное состояние растянутого транс-зигзага

$$\mathbf{u}_n^0 = (h_x [1 + (-1)^n] h_y / 2, 0), \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

где продольный шаг  $h_x = c h_{x,0}$ , а  $c \geq 1$  — коэффициент растяжения. Для этого нужно численно решить задачу на минимум

$$E(h_y) = V(\mathbf{u}_1^0, \mathbf{u}_2^0) + U(\mathbf{u}_1^0, \mathbf{u}_2^0, \mathbf{u}_3^0) \rightarrow \min \quad (7)$$

при фиксированном значении продольного шага зигзага  $h_x$ .

Элементарная ячейка транс-зигзага состоит из двух соседних атомов углерода. Для описания малоамплитудных колебаний зигзага запишем уравнения движения в форме

$$H = \sum_n \left\{ \frac{1}{2} M(\dot{\mathbf{x}}_n, \dot{\mathbf{x}}_n) + \mathcal{P}(\mathbf{x}_{n-1}, \mathbf{x}_n, \mathbf{x}_{n+1}) \right\}, \quad (8)$$

где  $\mathbf{x}_n = (\mathbf{u}_{2n-1} - \mathbf{u}_{2n-1}^0, \mathbf{u}_{2n} - \mathbf{u}_{2n}^0)$  — шестимерный вектор, описывающий смещения атомов  $n$ -й элементарной ячейки из их положения равновесия ( $n$ -я ячейка состоит из атомов углерода  $2n - 1$  и  $2n$ ). Потенциал

$$\begin{aligned} P(\mathbf{x}_{n-1}, \mathbf{x}_n, \mathbf{x}_{n+1}) &= V(\mathbf{u}_{2n-1}, \mathbf{u}_{2n}) + V(\mathbf{u}_{2n}, \mathbf{u}_{2n+1}) \\ &+ U(\mathbf{u}_{2n-2}, \mathbf{u}_{2n-1}, \mathbf{u}_{2n}) + U(\mathbf{u}_{2n-1}, \mathbf{u}_{2n}, \mathbf{u}_{2n+1}) \\ &+ W(\mathbf{u}_{2n-2}, \mathbf{u}_{2n-1}, \mathbf{u}_{2n}, \mathbf{u}_{2n+1}) \\ &+ W(\mathbf{u}_{2n-1}, \mathbf{u}_{2n}, \mathbf{u}_{2n+1}, \mathbf{u}_{2n+2}). \end{aligned}$$

Гамильтониану (8) соответствует система уравнений движения

$$-M\ddot{\mathbf{x}}_n = \mathcal{P}_{x_1}(\mathbf{x}_n, \mathbf{x}_{n+1}, \mathbf{x}_{n+2}) + \mathcal{P}_{x_2}(\mathbf{x}_{n-1}, \mathbf{x}_n, \mathbf{x}_{n+1}),$$

$$+ \mathcal{P}_{x_3}(\mathbf{x}_{n-2}, \mathbf{x}_{n-1}, \mathbf{x}_n). \quad (9)$$

В линейном приближении система уравнений (9) имеет вид

$$-M\ddot{\mathbf{x}}_n = \mathbf{B}_1\mathbf{x}_n + \mathbf{B}_2\mathbf{x}_{n+1} + \mathbf{B}_2^*\mathbf{x}_{n-1} + \mathbf{B}_3\mathbf{x}_{n+2} + \mathbf{B}_3^*\mathbf{x}_{n-2}, \quad (10)$$

где матрицы размера  $6 \times 6$

$$\mathbf{B}_1 = \mathcal{P}_{x_1x_1} + \mathcal{P}_{x_2x_2} + \mathcal{P}_{x_3x_3},$$

$$\mathbf{B}_2 = \mathcal{P}_{x_1x_2} + \mathcal{P}_{x_2x_3}, \quad \mathbf{B}_3 = \mathcal{P}_{x_1x_3},$$

а матрица частных производных

$$\mathcal{P}_{x_i x_j} = \frac{\partial^2 \mathcal{P}}{\partial x_i \partial x_j}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \mathbf{0}), \quad i, j = 1, 2, 3.$$

Решение системы линейных уравнений (10) можно записать в стандартной форме

$$\mathbf{x}_n(t) = \mathbf{A}\mathbf{e} \exp(iqn - i\omega t), \quad (11)$$

где  $\mathbf{A}$  — амплитуда моды,  $\mathbf{e}$  — нормализованный безразмерный вектор  $[(\mathbf{e}, \mathbf{e}) = 1]$ ,  $q \in [0, \pi]$  — безразмерное волновое число, а  $\omega$  — частота фонона. Подставив выражение (11) в систему уравнений (10), получим задачу на собственные значения эрмитовой матрицы

$$\omega^2 M \mathbf{e} = [\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_2 e^{iq} + \mathbf{B}_2^* e^{-iq} + \mathbf{B}_3 e^{2iq} + \mathbf{B}_3^* e^{-2iq}] \mathbf{e}. \quad (12)$$

Поэтому для нахождения дисперсионных характеристик мод транс-зигзага нужно для каждого фиксированного значения волнового числа  $0 \leq q \leq \pi$  численно найти все собственные значения эрмитовой матрицы (12) размера  $6 \times 6$ . В результате получим шесть ветвей дисперсионной кривой  $\{\omega_j(q)\}_{j=1}^6$ . Четыре ветви соответствуют колебаниям в плоскости транс-зигзага  $xu$ , а две — колебаниям, ортогональным плоскости зигзага, когда атомы смещаются вдоль оси  $z$ .

Вид дисперсионных кривых транс-зигзага представлен на рис. 1. Как видно из рисунка, четыре ветви (кривые 1–4) соответствуют акустическим, а две (кривые 5, 6) — оптическим колебаниям. Кривые 1 и 3 отвечают внеплоскостным изгибным и крутильным колебаниям зигзага. Кривые 2 и 4 соответствуют плоским изгибным и продольным колебаниям зигзага, кривые 5 и 6 — плоским оптическим колебаниям, когда основная энергия колебания приходится на деформации валентных связей С–С. Натяжение транс-зигзага (увеличение коэффициента растяжения  $c$ ) приводит к повышению частот изгибных и крутильных колебаний (соответствующие дисперсионные кривые 1–3 сдвигаются вверх), небольшому уменьшению частоты продольных

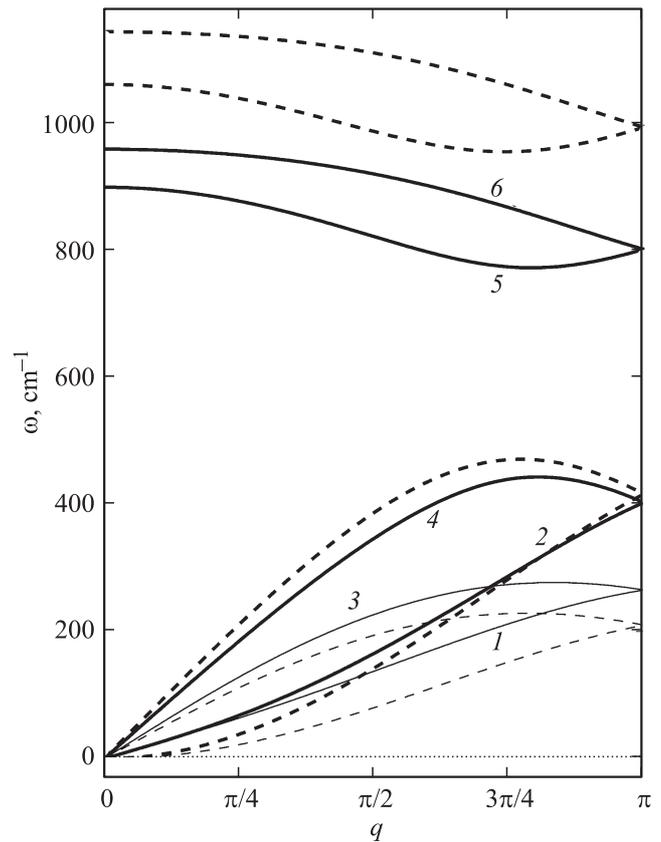


Рис. 1. Вид шести дисперсионных кривых  $\omega_j(q)$ ,  $j = 1, \dots, 6$ , транс-зигзага молекулы ПЭ (кривые 1–6) при коэффициенте растяжения  $c = 1.1$  (сплошные линии) и  $c = 1$  (штриховые линии). Кривые 2, 4–6 соответствуют колебаниям в плоскости зигзага, а кривые 1, 3 — внеплоскостным колебаниям атомов зигзага.

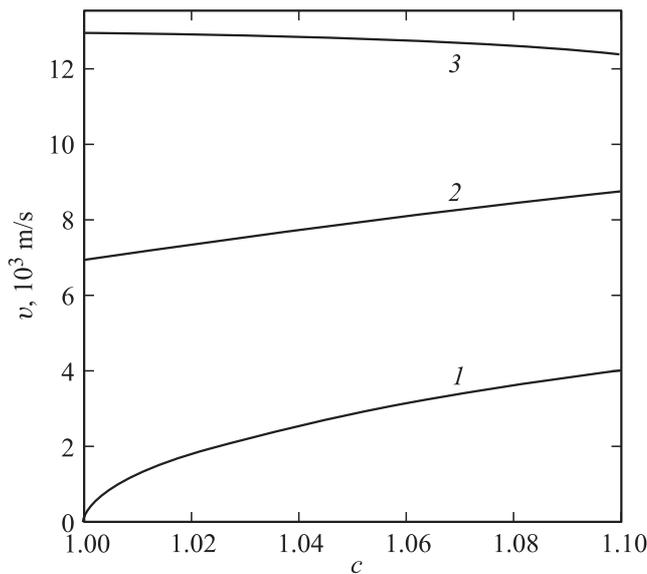
колебаний и существенному уменьшению частоты оптических колебаний (соответствующие дисперсионные кривые 4–6 сдвигаются вниз).

Определим скорости длинноволновых акустических фононов

$$v_j = 2h_x \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\omega_j(q)}{q}, \quad j = 1, 2, 3, 4.$$

Зависимость скоростей акустических фононов  $v_j$  от коэффициента растяжения транс-зигзага  $c$  представлена на рис. 2. В нерастянутом транс-зигзаге скорости изгибных фононов  $v_1 = v_2 = 0$ , скорость крутильных фононов  $v_3 = 6964$  м/с, а скорость продольных фононов  $v_4 = 12914$  м/с. Растяжение зигзага приводит к монотонному росту скоростей изгибных и крутильных фононов и незначительному уменьшению скорости продольных фононов. Так, при  $c = 1.1$  скорости  $v_1 = v_2 = 4035$  м/с,  $v_3 = 8794$  м/с, а  $v_4 = 12366$  м/с.

Заметим, что при растяжении плоский зигзаг остается основным состоянием цепи. Согласно квантовым расчетам [2], разрыв цепи происходит при растяжении  $c = 1.32$ . При несильных растяжениях  $c \leq 1.1$  жесткость зигзага увеличивается, растут скорости изгибных



**Рис. 2.** Зависимость скорости изгибных  $v_1, v_2$  (1), крутильных  $v_3$  (2) и продольных  $v_4$  (3) длинноволновых акустических фононов от коэффициента растяжения транс-зигзага  $c$ .

и крутильных фононов. Увеличение скоростей фононов должно приводить к росту теплопроводности цепи.

При сжатии цепи  $c < 1$  плоский зигзаг перестает быть основным состоянием: происходят изгибы цепи и выход атомов из одной плоскости. Изгибная и крутильная жесткость цепи уменьшается, а основных состояний цепи становится много. В цепи появляется много структурных дефектов. Все это из-за резкого уменьшения длины пробега фононов должно приводить к уменьшению теплопроводности цепи.

Таким образом, следует ожидать, что при растяжении транс-зигзага его теплопроводность должна увеличиваться, а при сжатии уменьшаться. Проверим это далее прямым моделированием теплопереноса вдоль цепи макромолекулы ПЭ.

#### 4. Локальный тепловой поток

Если не учитывать ван-дер-ваальсовы взаимодействия атомов углерода, то систему уравнений движения, соответствующую гамильтониану (6), можно записать в виде

$$-M\ddot{\mathbf{u}}_n = \mathbf{F}_n, \tag{13}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_n = & Q_{\mathbf{u}_1}(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}, \mathbf{u}_{n+3}) + Q_{\mathbf{u}_2}(\mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}) \\ & + Q_{\mathbf{u}_3}(\mathbf{u}_{n-2}, \mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}) + Q_{\mathbf{u}_4}(\mathbf{u}_{n-3}, \mathbf{u}_{n-2}, \mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n), \end{aligned} \tag{14}$$

где объединенный потенциал

$$\begin{aligned} Q(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3, \mathbf{u}_4) = & V(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) + U(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3) \\ & + W(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3, \mathbf{u}_4), \end{aligned}$$

а его производные  $Q_{\mathbf{u}_i} = \partial Q(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3, \mathbf{u}_4) / \partial \mathbf{u}_i$ ,  $i = 1, 2, 3, 4$ .

Для определения потока энергии через  $n$ -е звено макромолекулы ПЭ гамильтониан (6) удобно записать в более компактном виде  $H = \sum_n h_n$ , где продольная плотность энергии в макромолекуле

$$h_n = \frac{1}{2} M(\dot{\mathbf{u}}_n, \dot{\mathbf{u}}_n) + Q(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}, \mathbf{u}_{n+3}). \tag{15}$$

Локальный продольный тепловой поток  $j_n$  связан с локальной продольной плотностью энергии  $h_n$  через дискретную версию уравнения непрерывности

$$\frac{d}{dt} h_n = j_n - j_{n+1}. \tag{16}$$

Используя вид плотности энергии (15) и систему уравнений движения (13), (14), нетрудно показать, что

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} h_n = & M\dot{\mathbf{u}}_n\ddot{\mathbf{u}}_n + Q_{1,n}\dot{\mathbf{u}}_n + Q_{2,n}\dot{\mathbf{u}}_{n+1} + Q_{3,n}\dot{\mathbf{u}}_{n+2} + Q_{4,n}\dot{\mathbf{u}}_{n+3} \\ = & Q_{2,n}\dot{\mathbf{u}}_{n+1} - Q_{2,n-1}\dot{\mathbf{u}}_n + Q_{3,n}\dot{\mathbf{u}}_{n+2} - Q_{3,n-2}\dot{\mathbf{u}}_n \\ & + Q_{4,n}\dot{\mathbf{u}}_{n+3} - Q_{4,n-3}\dot{\mathbf{u}}_n, \end{aligned}$$

где функция  $Q_{i,n} = Q_i(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}, \mathbf{u}_{n+3})$ ,  $i = 1, 2, 3, 4$ . Отсюда в соответствии с (16) следует, что поток энергии через  $n$ -е звено макромолекулы равен

$$\begin{aligned} j_n = & -\dot{\mathbf{u}}_n(Q_{2,n-1} + Q_{3,n-2} + Q_{4,n-3}) \\ & -\dot{\mathbf{u}}_{n+1}(Q_{3,n-1} + Q_{4,n-2}) - \dot{\mathbf{u}}_{n+2}Q_{4,n-1}. \end{aligned} \tag{17}$$

Из формулы (17) следует, что локальный поток энергии  $j_n$  является функцией координат частиц  $\mathbf{u}_{n-3}, \mathbf{u}_{n-2}, \dots, \mathbf{u}_{n+2}$  и скоростей  $\dot{\mathbf{u}}_n, \dot{\mathbf{u}}_{n+1}, \dot{\mathbf{u}}_{n+2}$ .

Подчеркнем, что формула (17) определяет локальный поток энергии через один узел зигзага без учета дальнедействующих невалентных взаимодействий.

#### 5. Моделирование теплопереноса

Для прямого моделирования теплопереноса вдоль макромолекулы ПЭ рассмотрим конечную молекулярную цепь из  $N$  звеньев с фиксированными концами. Возьмем вначале цепочку в конформации транс-зигзаг. В этом случае макромолекула будет иметь форму плоского зигзага длины  $(N-1)h_{x,0}$ . Поместим первые  $N_t = 14$  атомов цепи в термостат Ланжевена с температурой  $T_+$ , а последние — в термостат с температурой  $T_-$ . Динамика молекулярной цепи описывается системой уравнений движения

$$\begin{aligned} M\ddot{\mathbf{u}}_n = & -\mathbf{F}_n - \Gamma M\dot{\mathbf{u}}_n + \Xi_n^+, \\ n = & 2, \dots, N_t, \\ M\ddot{\mathbf{u}}_n = & -\mathbf{F}_n, \\ n = & N_t + 1, \dots, N - N_t, \\ M\ddot{\mathbf{u}}_n = & -\mathbf{F}_n - \Gamma M\dot{\mathbf{u}}_n + \Xi_n^-, \\ n = & N - N_t + 1, \dots, N - 1, \end{aligned} \tag{18}$$

где  $\mathbf{F}_n = \partial H / \partial \mathbf{u}_n$ , коэффициент трения  $\Gamma = 1/t_r$  (время релаксации  $t_r = 0.1$  ps), а  $\Xi_n^\pm = (\xi_{n,1}^\pm, \xi_{n,2}^\pm, \xi_{n,3}^\pm)$  — трехмерный вектор нормально распределенных случайных

сил, нормированных условиями

$$\langle \xi_{n,i}^{\pm}(t_1) \xi_{m,j}^{\pm}(t_2) \rangle = 2M\Gamma k_B T_{\pm} \delta_{nm} \delta_{ij} \delta(t_1 - t_2)$$

( $k_B$  — постоянная Больцмана).

Формула (17) дает значение локального теплового потока, реализуемого за счет сильных валентных взаимодействий соседних звеньев, она будет точной только в отсутствие слабых невалентных взаимодействий, описываемых потенциалом Леннарда–Джонса (5). Для того чтобы по этой формуле найти значение полного теплового потока, будем учитывать дальнедействующие невалентные взаимодействия только для внутренних звеньев цепи с номером  $N_f < n \leq N - N_f$ , где  $N_f = 20 > N_t$ . Гамильтониан такой цепи имеет вид

$$\begin{aligned} H = & \sum_{n=2}^{N-1} \frac{1}{2} M(\dot{\mathbf{u}}_n, \dot{\mathbf{u}}_n) + \sum_{n=1}^{N-1} V(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}) \\ & + \sum_{n=1}^{N-2} U(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}) + \sum_{n=1}^{N-3} W(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}, \mathbf{u}_{n+3}) \\ & + \sum_{n=N_f+1}^{N-N_f} \sum_{k=n+4}^{N-N_f} P(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_k). \end{aligned} \quad (19)$$

При погружении концов цепи в термостаты разной температуры на внутреннем участке цепи  $N_t < n \leq N - N_t$  будет возникать тепловой поток, среднее значение которого  $J$  должно быть постоянным вдоль всего внутреннего участка. Величину этого потока можно найти с помощью формулы (17) только для участков вблизи границ концов, взаимодействующих с термостатами:

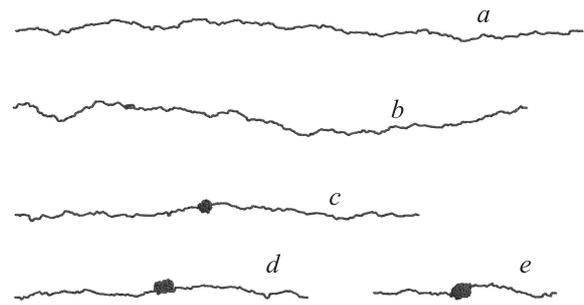
$$\begin{aligned} J_n = \langle j_n(t) \rangle_t = J \quad \text{для} \quad N_t < n < N_f \\ \text{и} \quad N - N_f < n < N - N_t \end{aligned} \quad (20)$$

(только здесь формула (17) точно соответствует полному локальному тепловому потоку). Угловые скобки обозначают усреднение по времени

$$\langle f(t) \rangle_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t f(\tau) d\tau.$$

При моделировании будем использовать число концевых звеньев, взаимодействующих с термостатами  $N_t = 14$ , а число концевых звеньев, не участвующих в слабых невалентных взаимодействиях,  $N_f = 20$ . Тогда общий тепловой поток вдоль цепи  $J$  будем находить по формуле (20) для звеньев с номерами  $N_t < n < N_f$  и  $N - N_f < n < N - N_t$ . Величина локального теплового потока  $J_n$  для этих интервалов звеньев не должна зависеть от номера звена. Выполнение равенства (20) служило критерием точности численного моделирования.

В центральном участке цепи  $N_f < n < N - N_f$  формула (20) дает величину локального теплового потока,



**Рис. 3.** Форма линейной макромолекулы полиэтилена  $(\text{CH}_2)_N$ ,  $N = 1024$ , при расстоянии между закрепленными концами  $R = c(N - 1)h_{x,0}$ , где коэффициент растяжения  $c$  равен 0.81 (a), 0.73 (b), 0.57 (c), 0.42 (d) и 0.26 (e). Концы цепи из  $N_t = 14$  звеньев погружены в термостаты температуры  $T_+ = 310$  К и  $T_- = 290$  К.

реализуемого только за счет сильных валентных взаимодействий, поэтому здесь всегда  $J_n < J$ . Разница  $J - J_n$  соответствует величине теплового потока, реализуемого только за счет слабых невалентных взаимодействий. Долю этих взаимодействий в полном тепловом потоке через звено  $n$  задает соотношение  $(J - J_n)/J$ .

Рассмотрим сначала молекулярную цепочку в конформации плоский транс-зигзаг. Для этого в системе уравнений движения (18) возьмем начальные условия, соответствующие конформации плоский транс-зигзаг:

$$\begin{aligned} u_{n,1} = (n - 1)h_{x,0}, \quad u_{n,2} = (1 + (-1)^n)h_{y,0}/2, \\ u_{n,3} = 0, \quad \dot{\mathbf{u}}_n = \mathbf{0}. \end{aligned} \quad (21)$$

Условие фиксированных концов обеспечивает постоянную длину цепи  $L = (N - 1)h_{x,0}$ . Численно проинтегрируем систему уравнений движения (18). Через некоторое время в цепи возникают температурный градиент и постоянный поток энергии (время образования стационарного режима зависит от длины цепи  $L$ ).

После образования стационарного теплового потока можно найти распределение вдоль цепи температуры  $T_n = M \langle (\dot{\mathbf{u}}(t), \dot{\mathbf{u}}(t)) \rangle_t / 3k_B$  и среднего значения потока энергии  $J_n = \langle j_n(t) \rangle_t$ .

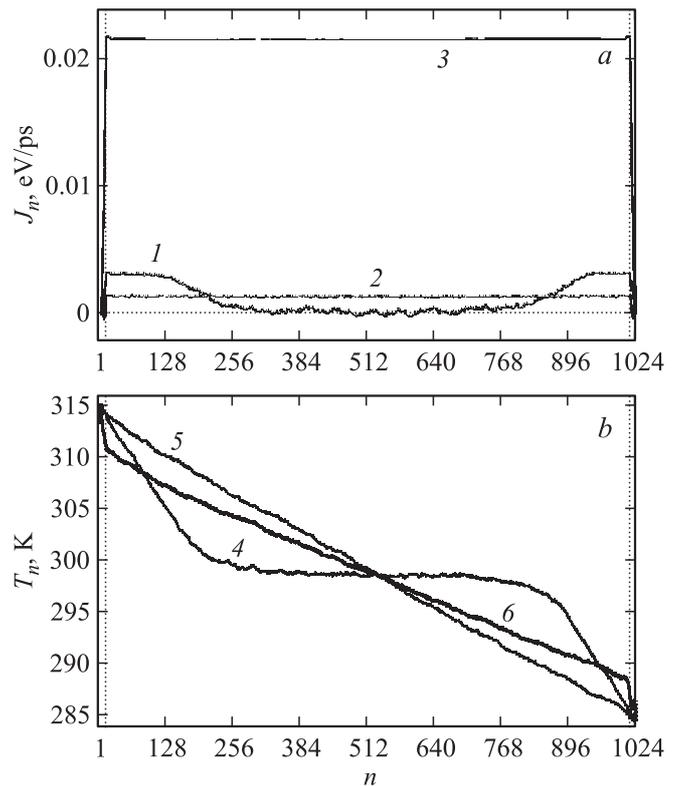
Возьмем цепочку из  $N$  звеньев и зафиксируем ее концы. Концевые фрагменты цепи поместим в термостаты разной температуры  $T_{\pm} = T \pm 15$  К. Будем постепенно уменьшать расстояние между закрепленными концами и следить за изменением конформации цепи и величины теплового потока вдоль цепи. Моделирование проводилось для цепочек из  $N = 256, 512, 1024$  и  $2048$  звеньев при средней температуре  $T = 200, 300, 400, 500$  К. Использовались значения  $N_t = 14, N_f = 20, \Gamma = 10 \text{ ps}^{-1}$  (время релаксации скорости звеньев цепи при взаимодействии с термостатом  $t_r = 0.1 \text{ ps}$ ).

Изменение конформации цепи при сближении закрепленных концов показано на рис. 3. При расстоянии между концами  $R = (N - 1)h_{x,0}$  (коэффициент растяжения

$c = R/(N - 1)h_{x,0} = 1$ ) цепочка имеет форму нерастянутого линейного плоского транс-зигзага. При увеличении  $R$  цепочка сохраняет форму плоского зигзага, а при уменьшении начинает изгибаться в пространстве. Так, при температуре  $T = 300$  К и коэффициенте  $c = 0.81$  цепочка имеет вид изломанной линии (рис. 3, *a*). При  $c = 0.73$  в цепочке начинают появляться зародыши глобул (рис. 3, *b*). При дальнейшем уменьшении  $R$  в цепи образуется растущая глобула (рис. 3, *c–e*). Сложение цепи в глобулу происходит за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий атомов цепи. Уменьшение  $c$  (сближение концов цепи) приводит к переходу клубок–глобула. Теория этого перехода для молекулярных цепей со свободными концами детально разработана Лифшицем, Гроссбергом и Хохловым [19]. Фиксация расстояния между концевыми звеньями цепи приводит к некоторым особенностям. При температуре  $T$ , меньшей температуры  $\Theta$ , существует критическое значение коэффициента растяжения  $c_0$ , выше которого цепочка всегда остается в конформации клубок (изгибается в пространстве, не образуя глобул), а ниже — всегда образует глобулу. Это значение зависит от температуры и не зависит от длины цепи. Так, при  $T = 300$  К критическое значение коэффициента растяжения  $c_0 = 0.73$  для цепочки из  $N = 256, 512, 1024$  и  $2048$  звеньев. Критическое значение  $c_0$  монотонно уменьшается при увеличении температуры:  $c_0 = 0.81$  при  $T = 200$  К,  $c_0 = 0.73$  при  $T = 300$  К,  $c_0 = 0.69$  при  $T = 400$  К и  $c_0 = 0.57$  при  $T = 500$  К.

Распределения теплового потока и температуры вдоль цепи показаны на рис. 4. В нерастянутой цепи ( $c = 1$ ) образуется линейный градиент температуры, а величина локального теплового потока  $J_n$  почти постоянна вдоль всей цепи. Локальный тепловой поток, найденный по формуле (17), в центре цепи составляет 99.03% от полного теплового потока  $J$ , т.е. вклад от дальнедействующих невалентных взаимодействий атомов цепи в полный поток энергии здесь не превышает 1%. При небольшом сжатии ( $c = 0.81$ ) цепь имеет форму изломанной линии. Вдоль нее тоже образуется линейный градиент температуры, а локальный тепловой поток  $J_n$  почти не меняется вдоль цепи. Здесь вклад от дальнедействующих невалентных взаимодействий атомов цепи в полный поток энергии не превышает 4%. Ситуация резко меняется при более сильном сближении концов цепи. При  $c = 0.26$  в цепи образуется глобула, из-за которой в центре цепи температура перестает зависеть от  $n$ : все атомы, участвующие в образовании глобулы, имеют одинаковую температуру. Локальный поток  $J_n$  в центре цепи равен нулю, т.е. в глобуле перенос энергии вдоль цепи валентных связей отсутствует, вся энергия переносится только за счет слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

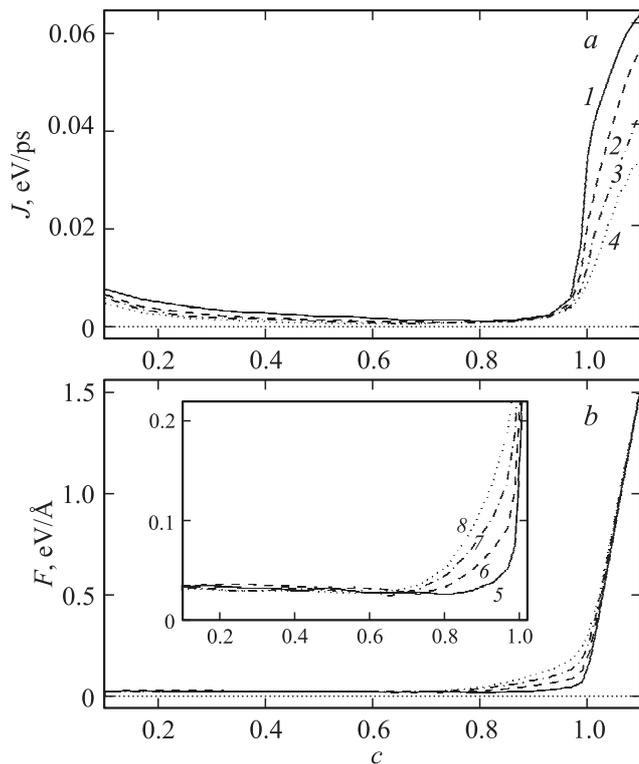
Закрепление концов цепи приводит к ее натяжению. Для определения натяжения цепи найдем средние значения силы  $F_l$ , действующей на левый закрепленный конец, и среднее значение силы  $F_r$ , действующей на правый конец. Сила  $F = F_l = -F_r$  характеризует натяжение цепи.



**Рис. 4.** Распределение вдоль макромолекулы полиэтилена локального теплового потока  $J_n$  (*a*) и локальной температуры  $T_n$  (*b*). Число атомов углерода  $N = 1024$ , число концевых звеньев, помещенных в термостаты  $N_t = 14$ , температуры термостатов  $T_+ = 315$  К,  $T_- = 285$  К. Моделирование проводилось с учетом взаимодействия ван-дер-ваальса ( $N_f = 20$ ). Время усреднения  $t = 4$  ns. Кривые получены при следующих значениях  $c$ : 1, 4 — 0.26, 2, 5 — 0.81, 3, 6 — 1.

Зависимость теплового потока  $J$  и натяжения цепи  $F$  от растяжения цепи  $c$  представлена на рис. 5. Как видно из рисунка, увеличение расстояния между закрепленными концами транс-зигзага приводит к монотонному увеличению теплового потока и возрастанию натяжения цепи, причем, если при  $c > 1$  натяжение цепи слабо зависит от температуры, то увеличение теплопереноса проявляется тем сильнее, чем ниже температура. Это позволяет заключить, что увеличение теплового потока здесь в первую очередь связано с увеличением скорости крутильных и изгибных длинноволновых фононов (с ростом температуры увеличивающаяся нелинейность динамики приводит к уменьшению длины свободного пробега фононов, ослабляя эффект увеличения скорости фононов).

Сближение концов цепи при  $c_0 < c < 1$  приводит к монотонному уменьшению теплового потока и ослаблению натяжения цепи. Здесь цепь свободно изгибается в пространстве, поэтому натяжение цепи обусловлено только ее тепловыми колебаниями и зависит от температуры (рис. 5, *b*). Минимум натяжения цепи и величины теплового потока достигается при  $c = c_0$ . Большие ам-



**Рис. 5.** Зависимость теплового потока  $J$  (a) и натяжения цепи  $F$  (b) от коэффициента ее растяжения  $c$ . Число звеньев цепи  $N = 1024$ ,  $N_t = 14$ ,  $N_f = 20$ . Кривые получены при следующих температурах термостатов  $T_+$  и  $T_-$ , К: 1, 5 — 215 и 185, 2, 6 — 315 и 285, 3, 7 — 415 и 385, 4, 8 — 515 и 485.

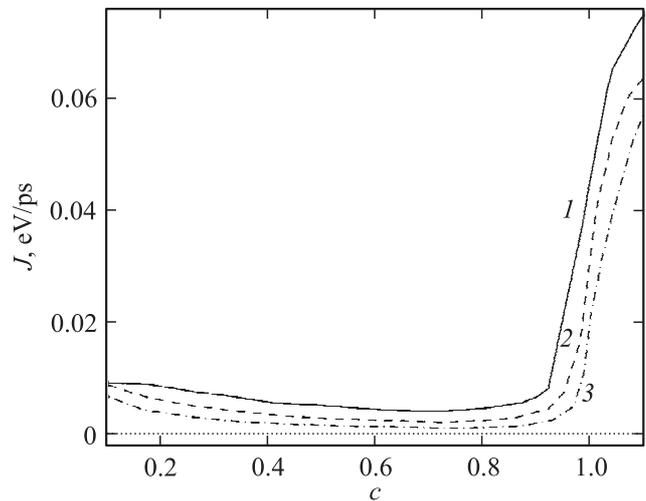
плитуды изгибных и крутильных деформаций поджатой цепи приводят к сильному рассеянию фононов.

При дальнейшем сближении ( $c < c_0$ ) ситуация меняется. Внутри цепи образуется глобула, которая, накручивая на себя цепь, приводит к повышению ее натяжения (если бы концы цепи были свободными, глобула наматала бы на себя всю цепь). С повышением натяжения начинает расти и величина теплового потока (рис. 5, a). Образующиеся глобулы находятся в расплавленном состоянии, поэтому теплоперенос внутри глобулы имеет чисто диффузионный характер. Диаметр глобулы значительно меньше длины цепи, поэтому глобула позволяет осуществлять теплоперенос между удаленными звеньями цепи. За счет образования глобулы происходит уменьшение линейного размера цепи, из-за этого при уменьшении коэффициента растяжения  $c$  тепловой поток вдоль цепи начинает медленно расти. Тепловой поток будет наименьшим при  $c = c_0$ , когда глобула еще не образуется, а цепь наиболее сильно изгибается в пространстве. Здесь перенос энергии осуществляется фононами, доля невалентных взаимодействий в теплопереносе не превосходит 6%, а низкая теплопроводность связана с сильным рассеянием фононов на изгибных деформациях цепи.

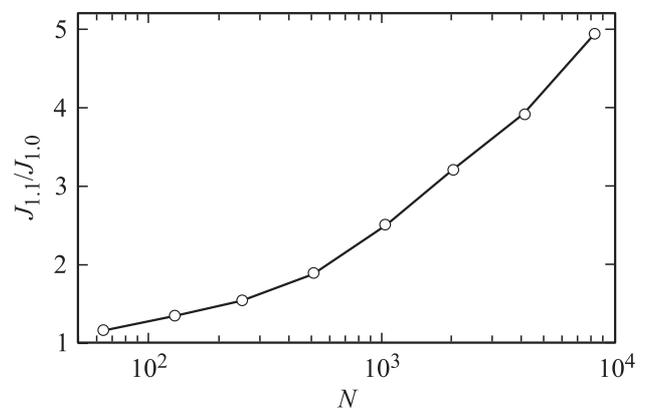
Таким образом, изменяя расстояние между закрепленными концами полимерной цепи, можно значительно

менять величину теплового потока. Чем сильнее натяжение цепи, тем больше становится тепловой поток. Наибольшее уменьшение теплопереноса происходит при значении коэффициента растяжения  $c = c_0$ , когда цепь наиболее сильно изгибается в пространстве, но еще не образует глобул. При таком сближении закрепленных концов цепи ее натяжение становится наиболее низким. Уменьшение теплового потока будет происходить наиболее сильно при низких температурах.

Критическое значение коэффициента растяжения  $c_0$  не зависит от длины цепи. Именно при таком сближении концов цепи происходит наиболее сильное уменьшение теплового потока. Но величина уменьшения зависит от длины: чем длиннее цепочка, тем сильнее уменьшение (см. рис. 6 и таблицу). Чувствительность теплового потока к растяжению цепи увеличивается с ростом числа звеньев цепи  $N$ . На рис. 7 показана зависимость



**Рис. 6.** Зависимость теплового потока  $J$  от коэффициента растяжения  $c$  для длины цепи  $N = 256$  (1), 512 (2) и 1024 (3). Температуры краев  $T_+ = 315$  К и  $T_- = 285$  К.



**Рис. 7.** Зависимость отношения теплового потока  $J_{1,1}$  в растянутой цепи (растяжение  $c = 1.1$ ) к тепловому потоку  $J_{1,0}$  в нерастянутой цепи ( $c = 1.0$ ) от числа звеньев цепи  $N$ . Температуры краев  $T_+ = 315$  К,  $T_- = 285$  К, число краевых звеньев, взаимодействующих с термостатами,  $N_t = 14$ .

Зависимость величины теплового потока  $J$  (в eV/ps) от числа звеньев  $N$  для трех значений коэффициента удлинения цепи  $c$  (температуры термостатов  $T_+ = 315$  K,  $T_- = 285$  K)

$N$	$c = 0.73$	$c = 1$	$c = 1.1$
216	0.0041	0.046	0.076
512	0.0026	0.033	0.062
1024	0.0012	0.022	0.056
2046	0.0005	0.013	0.041

отношения  $J_{1.1}/J_{1.0}$  от  $N$ . Как видно из рисунка, с увеличением числа звеньев это отношение растет как степенная функция  $N$ . Поэтому с увеличением числа звеньев цепи эффективность уменьшения теплового потока будет возрастать.

Насколько известно авторам, зависимость теплового потока вдоль полимерной цепи от ее натяжения ранее не моделировалась. К настоящему времени детально изучена зависимость теплопроводности вытянутой цепи от ее длины [1,2,5,6]. Было также оценено влияние локальных конформационных дефектов на теплопроводность цепи полиэтилена, состоящей из 200 звеньев [7].

Полученная зависимость теплопроводности цепи от ее растяжения согласуется с результатами экспериментов по измерению теплопроводности растянутого геля ПЭ [3]. Было показано, что растяжение исходно аморфного геля ПЭ в 400 раз позволяет получить нановолокна диаметром 50–500 nm, имеющие теплопроводность, в 300 раз большую, чем у исходного аморфного образца.

## 6. Заключение

Проведенное моделирование теплопереноса вдоль конечной макромолекулы полиэтилена с закрепленными концами, погруженными в термостаты разной температуры, показало, что возникающий в цепи тепловой поток существенно зависит от расстояния между ее концами. Тепловой поток вдоль цепи возрастает при ее растяжении и уменьшается при сближении ее концов. Существует критическое значение сближения концов, при котором в цепи начинается переход клубок–глобула. При более сильном сближении в цепи образуется глобула, а при более слабом цепочка всегда свободно изгибается в пространстве. Именно при этом критическом сближении концов натяжение цепи и тепловой поток вдоль нее будут наиболее слабыми. Сближая и удаляя концы, можно более чем на два порядка изменить величину теплового потока. В нанотехнологии такая полимерная макромолекула с изменяемым расстоянием между ее закрепленными концами может быть использована как регулируемое фоновое сопротивление, т. е. как фоновый реостат. Заметим, что эта возможность обусловлена высокой конформационной подвижностью макромолекулы ПЭ. Протяженные углеродные нанотрубки и наноленты обладают высокой теплопроводностью [20,21], но

из-за их жесткости они не обладают такой конформационной подвижностью. Вследствие этого они могут быть использованы только как проводники фононов.

## Список литературы

- [1] A. Henry, G. Chen. Phys. Rev. Lett. **101**, 235 502 (2008).
- [2] J.-W. Jiang, J. Zhao, K. Zhou, T. Rabczuk. J. Appl. Phys. **111**, 124 304 (2012).
- [3] S. Shen, A. Henry, J. Tong, R. Zheng, G. Chen. Nature Nanotechnol **5**, 251 (2010).
- [4] X. Huang, G. Liu, X. Wang. Adv. Mater. **24**, 1482 (2012).
- [5] A. Henry, G. Chen. Phys. Rev. B **79**, 144 305 (2009).
- [6] J. Liu, R. Yang. Phys. Rev. B **86**, 104 307 (2012).
- [7] K. Sasikumar, P. Keblinski. J. Appl. Phys. **109**, 114 307 (2011).
- [8] J. Liu, R. Yang. Phys. Rev. B **81**, 174 122 (2010).
- [9] T. Zhang, T. Luo. J. Appl. Phys. **112**, 094 304 (2012).
- [10] G.L. Liang, D.W. Noid, B.G. Sumpter, B. Wunderlich. Polymer **36**, 109 (1995).
- [11] W. Paul, D.Y. Yoon, G.D. Smith. J. Chem. Phys. **103**, 1702 (1995).
- [12] A.V. Savin, L.I. Manevitch. Phys. Rev. B **58**, 11 386 (1998).
- [13] А.В. Савин, Л.И. Маневич. Высокомолекуляр. соединения А **40**, 931 (1998).
- [14] V.G. Mavrantzas, D.N. Theodorou. Macromolecules **31**, 6310 (1998).
- [15] V.A. Harmandaris, V.G. Mavrantzas, D.N. Theodorou. Macromolecules **31**, 7934 (1998).
- [16] J.G. Kirkwood. J. Chem. Phys. **7**, 7, 506 (1939).
- [17] K.S. Pitzer. J. Chem. Phys. **8**, 8, 711 (1940).
- [18] Л.И. Маневич, А.В. Савин. Высокомолекуляр. соединения А **38**, 7, 1209 (1996).
- [19] И.М. Лифшиц, А.Ю. Гроссберг, А.Р. Хохлов. УФН **127**, 3, 353 (1979).
- [20] A.V. Savin, B. Hu, Y.S. Kivshar. Phys. Rev. B **80**, 195 423 (2009).
- [21] A.V. Savin, Y.S. Kivshar, B. Hu. Phys. Rev. B **82**, 195 422 (2010).