

УДК 544.223.22+54-126+535.335

СПЕКТР КОЛЕБАНИЙ ОРТОРОМБИЧЕСКОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ: ТЕОРИЯ И ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

И.А. Стрельников¹, М.А. Мазо¹, Е.А. Зубова¹, Л.И. Маневич¹,
С.О. Саркисян², А.А. Берлин¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

²Гюмрийский государственный педагогический институт им. М. Налбандяна,
Армения

Используя метод нормальных мод в рамках силового поля AMBER ff99, получен полный набор колебательных мод кристалла орторомбического полиэтилена. В низкочастотной области до 500 см^{-1} построены все дисперсионные кривые и полный спектр колебаний, проведен анализ нормальных мод. Отдельно рассмотрены колебания, соответствующие плоским волнам вдоль полимерных цепочек. Проведено сравнение результатов с экспериментальными данными по неупругому рассеянию нейтронов и расчетами других авторов.

Ключевые слова: Молекулярное моделирование, полиэтилен, кристалл, колебательный спектр, терагерцовый диапазон, дисперсионные кривые.

Широкое применение излучения в терагерцовом диапазоне в химии и физике материалов стало возможным сравнительно недавно, с появлением устойчиво работающих в этой области частот квантово-каскадных лазеров. Длина волны в терагерцовой области такова, что это излучение очень чувствительно к структуре материала, и оно используется для изучения этой структуры, например, для анализа композиционных материалов. Терагерцовая спектроскопия нашла много интересных применений в физике как полярных, так и неполярных полимеров [1].

В цепи такого неполярного полимера, как полиэтилен, в эту область частот попадают скелетные волны: длинноволновые моды, соответствующие изгибно-продольным колебаниям в плоскости зигзага, и коротковолновые моды, соответствующие изгибу и кручению с выходом из плоскости зигзага. Поэтому, теоретически, по терагерцовому спектру кристалла можно определить силовые константы как внутримолекулярных, так и межмолекулярных скелетных взаимодействий. Однако в практической плоскости это определение оказывается нетривиальной задачей.

Экспериментально исследование взаимодействия терагерцового излучения с полиэтиленом проводится спектроскопическими методами [2] и методами нейтронного рассеяния [3]. Спектроскопические методы могут дать и частоты, и волновые числа, но не для всех, а только для

некоторых мод. При этом не всегда легко определить, к какой именно дисперсионной ветви относится полученная точка, из-за близости ветвей в некоторых частях спектра. Кроме того, при сопоставлении дисперсионных кривых для плоских мод с экспериментальными точками, полученными спектроскопическими методами, были обнаружены качественные расхождения [2], которые не могли быть сняты никакой подгонкой силовых констант.

Методы нейтронного рассеяния дают только полное число мод в заданном частотном диапазоне. Очевидно, что сюда могут попадать не только плоские волны, распространяющиеся вдоль оси цепей, но и другие собственные колебания кристалла. Если дисперсионные кривые для плоских продольных мод были построены еще несколько десятков лет назад (для разных силовых полей, например, см. [4]), то другие моды не исследовались, и их возможный вклад в спектр не изучался. Несмотря на то, что в более поздних работах спектр колебаний был получен методами функционала плотности [5, 6], и в этих работах анализ мод не проводился. В единственной работе, в которой использовался метод Гесса [7], расчеты ограничивались моделью полиэтилена из объединенных атомов, и полученный спектр оказался очень далеким от экспериментального, что свидетельствует о неадекватности выбранной модели кристалла.

В настоящей работе методом нормальных мод в рамках полно-атомного силового поля AMBER ff99 получен полный спектр колебаний кристалла орторомбического полиэтилена, построены дисперсионные кривые в области низкочастотных колебаний и проведен анализ нормальных мод в терагерцовом диапазоне. Отдельно были проанализированы колебания, соответствующие плоским волнам вдоль полимерных цепей. Проведено сравнение с экспериментальными спектроскопическими данными, данными нейтронного рассеяния и результатами расчетов других авторов.

Модель и методика расчетов

Расчеты проводились для орторомбического кристалла ПЭ из 48 цепочек по 100 метильных групп каждая. Был рассмотрен образец со свободными концевыми группами и с периодическими граничными условиями в плоскости, перпендикулярной к направлению цепей. Для получения равновесного кристалла мы генерировали кристалл с параметрами ячейки $a = 0.72$ нм, $b = 0.49$ нм и $c = 0.254$ нм. Затем проводилось молекулярно-динамическое моделирование системы при температуре 10 К и давлении 1 атм до выхода макропараметров на постоянные величины. После этого система охлаждалась до 0.1 К со скоростью 1 К/псек. Полученная структура оптимизировалась минимизацией ее энергии (с точностью до 10^{-6} ккал/моль) при фиксированных размерах ячейки методом сопряженных градиентов. В результате был получен кристалл с

параметрами $a = 0.70166$ нм, $b = 0.48352$ нм, $c = 0.25533$ нм и установочным углом $\varphi = 42.42^\circ$. Длины валентных С-С и С-Н связей оказались равными 0.1539 нм и 0.1091 нм соответственно, а валентные С-С-С и Н-С-Н углы – 112.03° и 108.45° соответственно. Для оптимизированной структуры мы получили полный гессиан. Вклад невалентных взаимодействий и валентных связей рассчитывался по аналитическим формулам, для валентных и торсионных углов использовалась конечно-разностная схема с шагом $h = 10^{-8}$ Å. Собственные значения и собственные векторы гессиана находились с помощью функции SSYEVD библиотеки ACML.

Результаты и обсуждение

Мы получили 9736 собственных векторов (и соответствующих им частот) в области $0-550$ см⁻¹ для нашей модельной системы, из них 4.7% составляют плоские волны, бегущие вдоль оси цепей. Распределение этих мод по частотам представлено на рис. 1 в сравнении со спектром, рассчитанным в [3] из данных по нейтронному рассеянию. Пики в спектре соответствуют сгущениям мод на дисперсионных кривых (вертикальным касательным для кривой зависимости волнового вектора k от частоты f). Дисперсионные кривые раньше всегда строились только для плоских волн, бегущих вдоль оси цепей. В соответствии с этим подходом, пики, пронумерованные на рис. 1б, относятся к модам, помеченным теми же числами на рис. 2. На рис. 2в показаны дисперсионные кривые, вычисленные в [2].

Конечно, прямое сравнение полученной нами плотности состояний и спектра рассеяния нейтронов некорректно, потому что в этом спектре число состояний умножается на амплитуду колебаний этой частоты и еще на несколько факторов, связанных с техникой эксперимента. По-видимому, именно поэтому пик 1 имеет в эксперименте такую малую величину. Таким образом, мы не можем рассчитывать на совпадение относительной высоты пиков. Кроме этого, шаг наших гистограмм постоянный и составлял 2 см⁻¹, в то время как в спектре нейтронного рассеяния шаг зависит от передачи энергии образцу на этой частоте. Выбранный нами маленький шаг позволяет разделить пики от близких кривых, однако в эксперименте шаг примерно на порядок больше. Но даже с этими оговорками можно сказать, что использованное нами силовое поле AMBER ff99 нуждается в корректировке: пик 2 в области 200 см⁻¹ сдвинут у нас вправо на 40 см⁻¹, а пик 1 — влево на 30 см⁻¹.

Интересно сравнить полученные нами дисперсионные кривые для мод, бегущих вдоль оси цепей и для всех мод кристалла. Последние располагаются на плоскости (f, k) в очень небольшой области. А

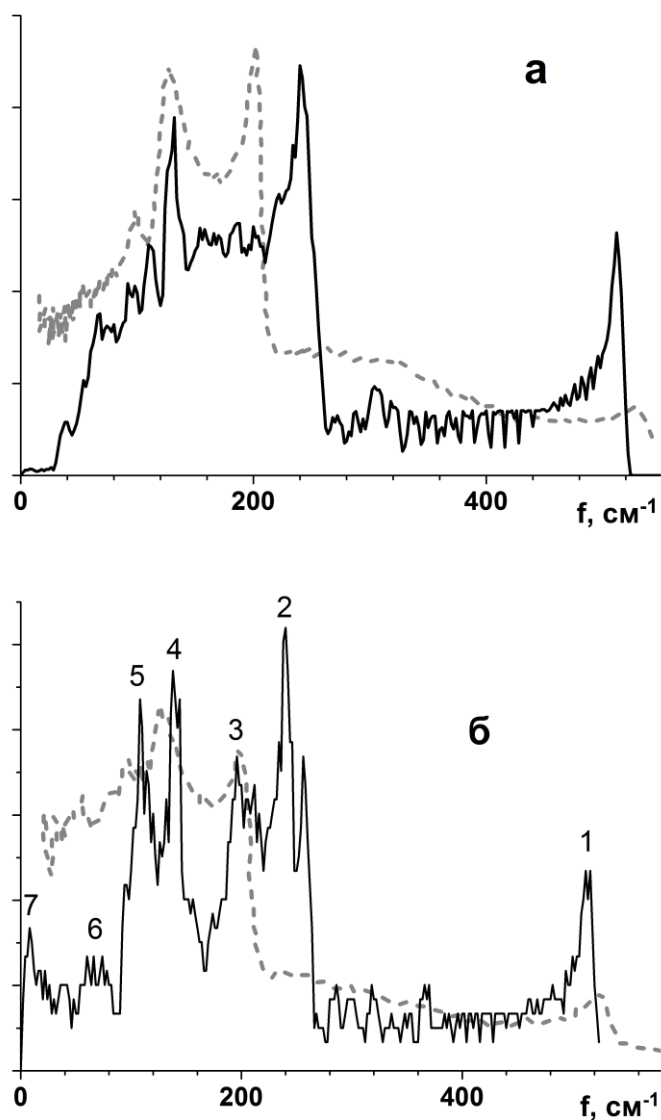


Рис. 1. Спектры орторомбического кристалла ПЭ в терагерцовой области. Сплошные кривые получены в настоящей работе, пунктирные – экспериментальные результаты по неупругому рассеянию нейтронов [3]. (а) – полный спектр, (б) – для мод с волновым вектором вдоль оси цепей. Шаг гистограмм в нашей работе – 2 см^{-1}

именно, в кристалле продольно-изгибная (правая на графиках рис. 2) и крутильно-изгибная (левая) моды деформации одной цепи ПЭ расщепляются каждая на две ветви, соответствующие синхронным и асинхронным движениям двух молекул ПЭ, составляющих элементарную ячейку

в орторомбическом кристалле. Расщепление тем больше, чем больше межцепное взаимодействие в кристалле.

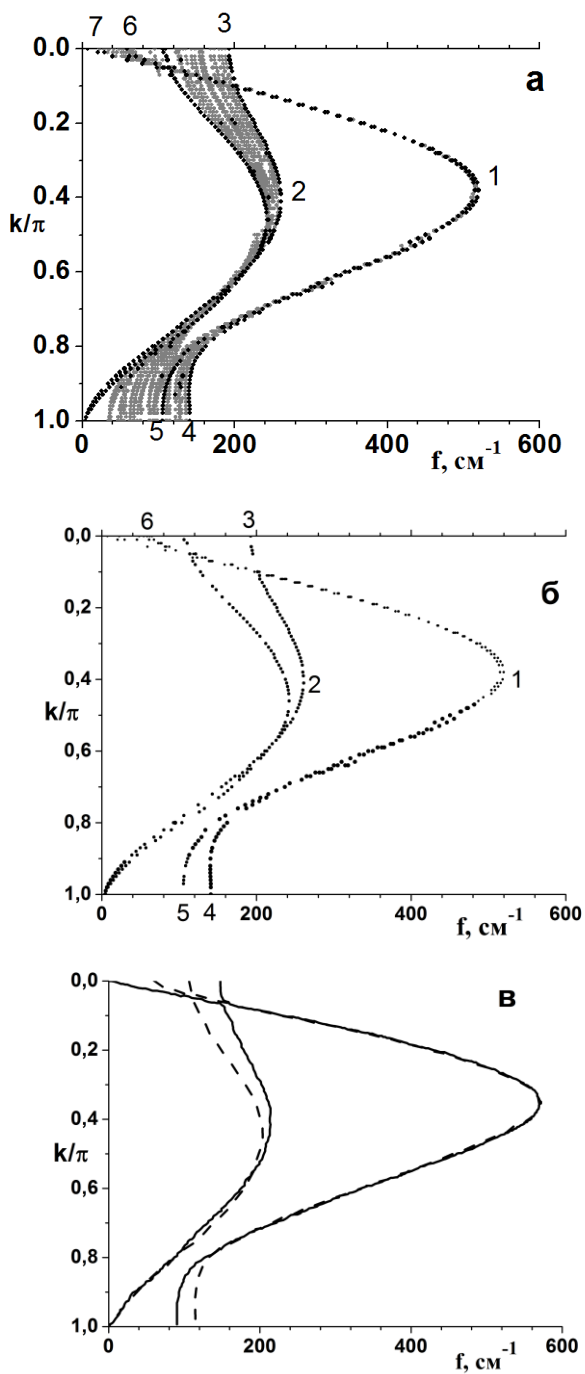


Рис. 2. Сравнение дисперсионных кривых ПЭ в терагерцовой области спектра, полученных в настоящей работе для полного спектра (а) и для плоских волн вдоль оси цепей (б), а также вычисленных в работе Барнса и Фанкони [2] для мод с волновым вектором, направленным вдоль оси цепей (в)

Сравнивая рисунки 2б и 2в, мы видим, что в силовом поле AMBER ff99 взаимодействие ван-дер-Ваальса существенно больше, чем в силовом поле, полученном в работе [2]. Из рис. 2а видно, что продольные моды заполняют, во-первых, обе щели между этими ветвями. Во-вторых, крутильно-изгибная мода в области волновых векторов вблизи π расщепляется на большое количество ветвей, каждая из которых имеет щель в спектре вблизи нуля (в отличие от основной крутильно-изгибной моды). Поскольку непродольных мод существенно больше, чем продольных, неудивительно, что расчеты спектра нейтронного рассеяния, проведенные на основе дисперсионных кривых для продольных мод, оказались столь неправдоподобно далеки от эксперимента (см. рис.5-7 в работе [3]).

Заключение

Таким образом, вычисление полного набора колебательных мод и низкочастотных дисперсионных кривых кристалла полиэтилена в рамках силового поля AMBER ff99 показало, что плотность состояний плоских волн, бегущих вдоль цепей (в нашем случае они составляют всего лишь 4.7% всех мод), существенно отличается от полной плотности состояний всех мод. Это объясняет качественные различия между экспериментальными колебательными спектрами неупругого рассеяния нейтронов от аморфно-кристаллического и ориентированного образцов ПЭ. Сопоставление полученных нами дисперсионных кривых с расчетами других авторов показало, что используемое силовое поле требует корректировки некоторых силовых констант для воспроизведения наблюдаемых частот пиков в спектрах Рамановского рассеяния и инфракрасного поглощения ПЭ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА и РФФИ (РФ) в рамках совместных научных программ 15RS-063 и 15-53-05093 соответственно. Вычислительные ресурсы предоставлены межведомственным суперкомпьютерным центром Российской академии наук.

Список литературы

1. Jansen C., Wietzke S., Koch M. // In: Peiponen K.-E., Zeitler A., Kuwata-Gonokami M. (Eds.), *Terahertz Spectroscopy and Imaging*. 2013 Vol. 171 of Springer Series in Optical Sciences. Berlin Heidelberg, P. 327.
2. Barnes J., Fanconi B. // *J. of Phys. and Chem. Reference Data* 1978. V. 7, №4, P. 1309.
3. Parker S. F. // *J. of the Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996. V. 92, №11. P. 1941.
4. Tasumi M., Shimanouchi T. // *J. Chem. Phys.* 1965. V 43, № 4, P. 1245.
5. Serra S., Iarlori S., Tosatti E., Scandolo S., Santoro G. // *Chem. Phys. Lett.* 2000.V. 331, №2-4, P. 339.
6. Barrera G. D., Parker S. F., Ramirez-Cuesta A. J., Mitchell P. C. H. // *Macromolecules* 2006. V. 39, №7, P. 2683.

7. Fukui K., Sumpter B. G., Noid D. W., Yang C., Tuzun R. E. // The Journal of Physical Chemistry B 2000. V. 104, № 3, P. 526.

THE VIBRATIONAL SPECTRUM OF THE ORTHORHOMBIC POLYETHYLENE IN THE TERAHERTZ FREQUENCY RANGE: THEORY AND NUMERICAL EXPERIMENT

I.A. Strelnikov¹, M.A. Mazo¹, E.A. Zubova¹, L.I. Manevitch¹,
S.O. Sarkisyan², A.A. Berlin¹

¹N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, RAS, Moscow

²Gyumri State Pedagogical Institute, Armenia

Using the method of normal modes in the framework of the force field AMBER ff99, we obtain the full set of vibrational modes of a crystal of the orthorhombic polyethylene. In the low-frequency range up to 500 cm⁻¹, we construct all the dispersion curves and the full vibrational spectrum. Also, we separately consider the oscillations corresponding to plane waves moving along the polymer chains. We carry out a comparison of the results with the experimental data on inelastic neutron scattering and the calculations of other authors.

Key words: Molecular modeling, polyethylene, crystal, vibrational spectrum, terahertz range, dispersion curves

Об авторах:

СТРЕЛЬНИКОВ Иван Александрович – кандидат физ.-мат. наук, м.н.с. Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, strelkv@gmail.com

МАЗО Михаил Абрамович – кандидат физ.-мат. наук, с.н.с. Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, mikhail.mazo1@gmail.com

ЗУБОВА Елена Александровна – кандидат физ.-мат. наук, ст. н.с. Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, zubova@chph.ras.ru

МАНЕВИЧ Леонид Исакович – доктор технических наук профессор, зав. лабораторией Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, manevitchleonid3@gmail.com

САРКИСЯН Самвел Оганесович – доктор физ.-мат. наук, профессор, член корр. НАН РА, зав. кафедрой Высшей математики Гюмрийского гос. педагогический института, s_sargsyan@yahoo.com

БЕРЛИН Александр Александрович – доктор хим. наук, профессор, академик РАН, директор Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, berlin@chph.ras.ru