

УДК 541.64:139(199+2)

© 1991 г. А. А. Даринский, Ю. Я. Готлиб, А. В. Люлин,
И. М. Неелов

**МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ЭВМ ЛОКАЛЬНОЙ ДИНАМИКИ
ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В ОРИЕНТИРУЮЩЕМ ПОЛЕ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИПА**

Методом броуновской динамики проведено моделирование на ЭВМ движения свободно-сочлененной модели полимерной цепи из жестких элементов во внешнем ориентирующем квадрупольном поле, которое может имитировать поведение системы в ЖК-состоянии. Исследована анизотропия равновесных свойств, локальной поступательной и вращательной подвижности и зависимость анизотропии от величины внешнего поля и от положения звена в цепи. Подвижность звеньев цепи во внешнем поле больше, чем это предсказывается теорией Крамерса. Получено аналитическое выражение для среднего времени перехода звена — гантели через внешний потенциальный барьер.

Настоящая работа посвящена изучению влияния внешнего ориентирующего поля на локальную подвижность полимерной цепи. Ориентирующим воздействием подвергаются цепи в растворах в сильных электрических или магнитных полях, в гидродинамических полях. Как внешнее ориентирующее поле может рассматриваться локальное молекулярное поле, действующее в полимерной ЖК-системе на выделенную цепь со стороны других цепей (поле Майера — Заупе или Онсагера). Сходная ситуация реализуется и в аморфных прослойках деформированных аморфно-кристаллических полимеров. Существуют экспериментальные данные [1, 2], свидетельствующие о влиянии ориентации на равновесные и динамические свойства цепи. В работе [3] было показано, что молекулярное поле, создаваемое окружающими ориентированными цепями в ЖК-системах, имеет квадрупольную природу и его действие на равновесные характеристики цепи эквивалентно действию внешнего поля.

Теоретическое исследование динамики цепи в ориентирующих полях представляет собой существенно более сложную задачу. Как известно, в динамике полимеров используются вязкоупругие модели цепи [4], где каждый элемент представляет собой деформированную субцепь, моделирующую участок цепи. Такие модели наиболее пригодны для изучения крупномасштабной динамики цепи. Для исследования локальной подвижности в ориентирующем поле необходимо рассматривать модели цепей с жесткими и недеформируемыми элементами. Изучение подвижности таких цепей даже в отсутствие поля на основе аналитических теорий требует введения определенных приближений [4]. Поэтому представляется целесообразным использование методов численного моделирования на ЭВМ. Впервые моделирование динамики цепи в ориентирующем поле было проведено методом молекулярной динамики в работах [5—8]. Однако в них были рассмотрены только короткие цепочки (до 5 звеньев). В данной работе методом броуновской динамики осуществлено моделирование подвижности более длинной полимерной цепи из жестких звеньев в вязкой среде во внешнем ориентирующем поле квадрупольного типа.

Модель цепи и алгоритм численного моделирования. В численном эксперименте макромолекулу моделировали свободносочлененной цепью (ССЦ), состоящей из N жестких звеньев ($N=16$), соединяющих $N+1$ центров вязкого сопротивления с коэффициентами трения ξ . Использовали метод броуновской динамики, в котором окружение рассматриваемой

полимерной цепи (растворитель или звенья соседних цепей) описывается усредненно как вязкая среда и источник случайных броуновских сил. Движение полимерной цепи во внешнем поле подчиняется уравнению Ланжевена. Рассматривали случай большой вязкости, когда можно пре-небречь инерционным членом [4]:

$$\xi \mathbf{r}_i + \lambda_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1}) + \lambda_{i-1} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}) = \mathbf{F}_i^{\text{ex}} - \partial U / \partial \mathbf{r}_i; \quad i=1, \dots, N+1 \quad (1)$$

Здесь \mathbf{r}_i – координата i -го центра вязкого сопротивления, ξ – его коэффициент трения, \mathbf{F}_i^{ex} – случайная броуновская сила, λ_i – множители Лагранжа, отвечающие условиям фиксации длины отдельного звена цепи, $(\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i)^2 = l^2$, $\lambda_0 = \lambda_{N+1} = 0$, U – потенциал внешнего поля квадрупольного типа:

$$U = -U_0 \sum_{i=1}^N \cos^2 \theta_i, \quad (2)$$

где U_0 – амплитуда поля, θ_i – угол, составляемый звеном цепи с полем.

В работе рассматривалась протекаемая модель цепи, что оправдано в случае не слишком разбавленных растворов, когда можно пре-небречь гидродинамическими и объемными взаимодействиями. Уравнения (1) совместно с уравнениями связи решали численно с помощью ЭВМ «CYBER-172». Алгоритм решения подробно изложен в работе [9]. Каждый расчет начинался с выбора начальной конфигурации ССЦ, отвечающей наиболее вероятному распределению звеньев цепи во внешнем поле U . Статистический вес состояния, в котором угол, составляемый звеном с полем, равен θ , определяется Больцмановским фактором $\exp(-U(\theta)/kT)$, где T – абсолютная температура, k – константа Больцмана. Величину шага интегрирования системы (1) принимали равной $\Delta t = 0,005 \tau_0$ ($\tau_0 = -\xi l^2/kT$ представляет собой единицу времени для нашей системы). Величину амплитуды поля U_0 варьировали в пределах $0-6 kT$. Для каждой величины U_0 выполнено 12 расчетов по $3 \cdot 10^4$ шагов каждый. Кроме расчетов для ССЦ проведено моделирование движения отдельной жесткой гантели, аналогично звену цепи (с той же длиной l и коэффициентом трения ξ для каждой бусинки).

Равновесные характеристики ССЦ и гантели. В поле квадрупольного типа происходит ориентация звеньев полимерной цепи. В качестве меры ориентационного упорядочения системы можно использовать параметр порядка [3] $S = \langle \cos^2 \theta \rangle / \langle \cos^2 \theta \rangle_{\text{свободного пространства}}$ для звеньев цепи и гантели, где скобки $\langle \rangle$ означают усреднение по времени, а θ – угол, составляемый звеном с направлением поля (рис. 1). Рассчитанные в численном эксперименте значения S практически не зависят от положения звена в цепи и близки к величинам S для отдельного звена в квадрупольном поле (кривая 1), рассчитанным с помощью выражения

$$S = \frac{3}{2} \left\{ \int_0^{\pi} \cos^2 \theta \exp(U_0 \cos^2 \theta / kT) \sin \theta d\theta / \int_0^{\pi} \exp(U_0 \cos^2 \theta / kT) \sin \theta d\theta \right\} \langle \cos^2 \theta \rangle_{\text{свободного пространства}}$$

Для ССЦ из жестких звеньев можно получить зависимость от S среднего квадрата проекции на направление поля вектора \mathbf{h} , соединяющего концы цепи

$$\langle h_{\parallel}^2 \rangle = Nl^2 \langle \cos^2 \theta \rangle + N(N-1)l^2 \sum_{i \neq j}^N \langle \cos \theta_i \cos \theta_j \rangle \quad (3)$$

Для ССЦ во внешнем квадрупольном поле второй член в формуле (3) об-ращается в нуль и $\langle h_{\parallel}^2 \rangle = Nl^2 \frac{(2S+1)}{3}$. Аналогично для проекции на

направление, перпендикулярное полю, $\langle h_{\perp}^2 \rangle = Nl^2 \frac{(1-S)}{3}$. Отметим, что

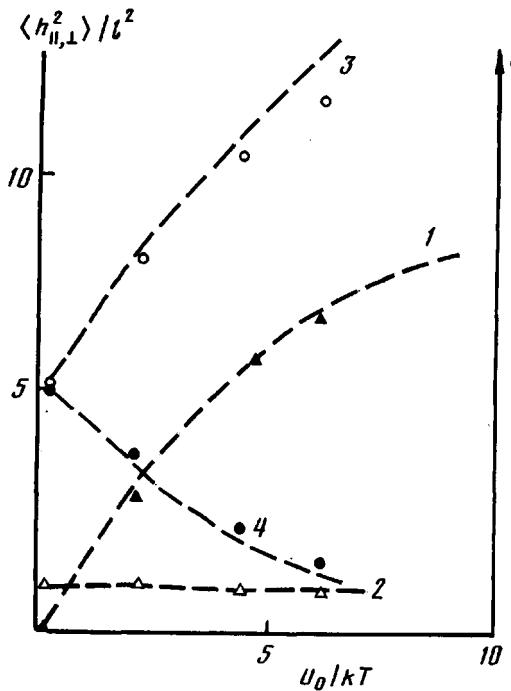


Рис. 1. Равновесные характеристики цепи в квадрупольном поле: параметр порядка (1), среднеквадратичное расстояние между концами цепи (2) и его проекции на направление поля (3) и перпендикулярное направление (4)

$\langle h^2 \rangle = \langle h_{||}^2 \rangle + 2\langle h_{\perp}^2 \rangle = Nl^2$ и совпадает со значением $\langle h^2 \rangle$ для ССЦ в отсутствие поля. Это связано с аксиальной симметрией квадрупольного потенциала и отсутствием внутрицепных корреляций, в силу чего в формуле (3) $\langle \cos \theta_i \cos \theta_j \rangle = 0$.

Известно, что в квадрупольном поле даже при максимальной ориентации звеньев ($S=1$) цепь не вытягивается полностью, а образует складки ($\langle h_{||}^2 \rangle / (Nl)^2 \sim 1/N$). Полученная в численном эксперименте величина отношения $\langle h_{||}^2 \rangle / \langle h_{\perp}^2 \rangle$ увеличивается с ростом поля, что находится в хорошем согласии с предсказаниями аналитической теории. Тем самым в квадрупольном поле возникает анизотропия равновесных свойств цепи (немалое расхождение результатов численного эксперимента и теории при больших величинах U_0 может быть связано с недостаточным временем расчета в этом случае).

Поступательная подвижность звеньев цепи. Наложение ориентирующего поля может приводить к анизотропии как поступательной, так и вращательной подвижности звеньев цепи при упорядочении в поле. Для изучения анизотропии поступательной подвижности в численном эксперименте в системе координат, связанной с центром масс цепи, приложенном поле рассчитывали среднеквадратичные смещения за время t частиц цепи вдоль поля $\langle \Delta r_{||}^2(t) \rangle$ и в перпендикулярном направлении $\langle \Delta r_{\perp}^2(t) \rangle$. На рис. 2 приведены отношения $\langle \Delta r_{\perp,||}^2(t) \rangle / \langle h_{\perp,||}^2 \rangle$ для крайней частицы цепи при разных U_0 . Сходный вид имеют аналогичные зависимости для других звеньев. (Для определения смещения звеньев в лабораторной системе необходимо к полученным значениям $\langle \Delta r_{\perp,||}^2(t) \rangle / l^2$ добавить член $2D_{\text{цм}} \cdot t / \tau_0$, описывающий диффузию центра масс вдоль данного направления, где коэффициент диффузии центра масс $D_{\text{цм}} = 1/N$). В отсутствие поля $\langle \Delta r_{||}^2(t) \rangle = \langle \Delta r_{\perp}^2(t) \rangle = 1/3 \langle \Delta r^2(t) \rangle$. При наличии поля это равенство нарушается, но асимптотические значения величины $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta r_{\perp,||}^2(t) \rangle / \langle h_{\perp,||}^2 \rangle$ практически совпадают для всех амплитуд U_0 .

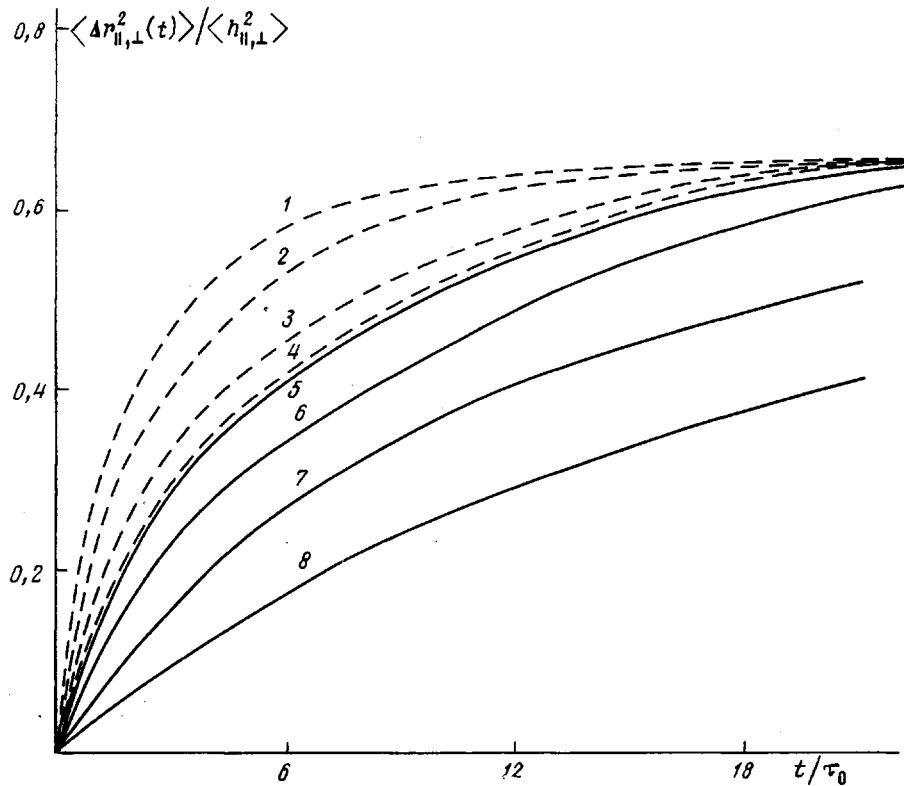


Рис. 2. Временная зависимость проекций среднеквадратичного поступательного смещения крайнего звена цепи на направление поля (1–4) и перпендикулярное направление (5–8) для поля $U_0=6$ (1, 8); 4,4 (2, 7) и $2 \text{ к}T$ (3, 6); 4–5 – $U_0=0$

Аналитический расчет показывает, что для звена ССЦ

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta r_{\perp,||}^2(t) \rangle / \langle h_{\perp,||}^2 \rangle = f_i(N), \quad (4)$$

где $f_i(N)$ – функция, зависящая от количества звеньев ССЦ и от положения звена в цепи. Так, для крайней частицы ССЦ получено $f_{N+1}(N) = (2N+1)/(3N+3)$, что согласуется с результатами численного эксперимента (рис. 2, $N=16$). Однако выход на асимптотические значения происходит с разной скоростью для продольных и поперечных смещений. Время выхода на асимптоту для $\langle \Delta r_{||}^2(t) \rangle / \langle h_{||}^2 \rangle$ увеличивается с ростом U_0 и для $U_0=6 \text{ к}T$ это время превосходит время эксперимента. Время выхода на асимптотическое значение для $\langle \Delta r_{\perp}^2(t) \rangle / \langle h_{\perp}^2 \rangle$ уменьшается с ростом U_0 , и сам выход происходит быстрее, чем для $\langle \Delta r_{||}^2(t) \rangle$ при тех же значениях U_0 .

Различие в поведении смещений звеньев цепи вдоль поля и перпендикулярно к нему может быть связано с тем, что «продольные» смещения элементов цепи в значительной мере сопровождаются растяжением больших участков цепи вдоль поля и переориентацией звеньев в поле. Такая переориентация связана с преодолением потенциальных барьеров U_0 , создаваемых полем. Смещения в поперечном направлении могут происходить без переориентации звеньев за счет движений участков цепи как целого. С ростом величины барьера U_0 скорость переориентации падает, время достижения асимптотических значений «продольных» смещений растет. Время выхода на асимптоту для «поперечных» смещений уменьшается с ростом крутизны потенциальной ямы (т. е. с ростом U_0). Различная зависимость от U_0 характерных времен «продольных» и «поперечных» смещений и определяет анизотропию поступательной подвижности звеньев цепи и звена-гантеля. В численном эксперименте эту анизотропию опре-

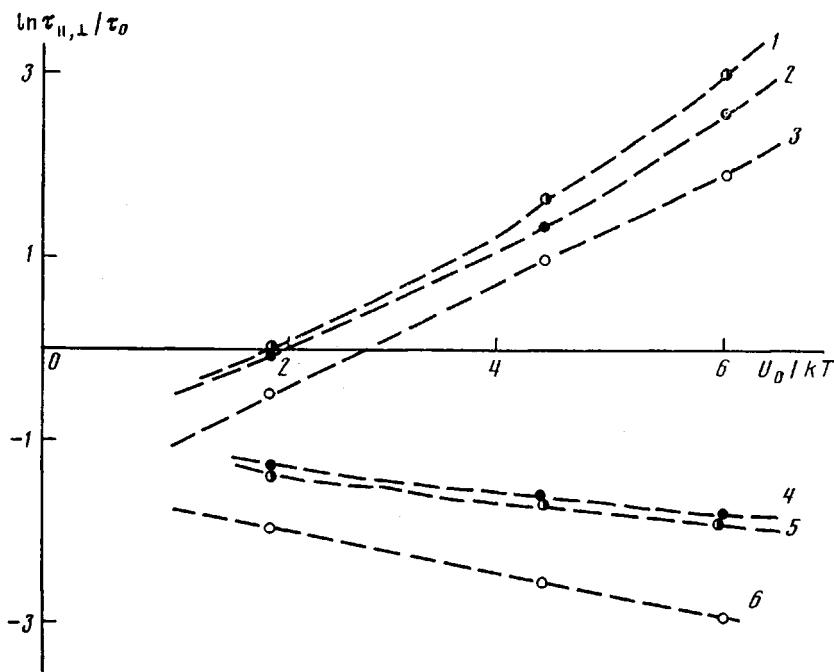


Рис. 3. Зависимость времени вращательной подвижности τ_{\parallel}^{-1} (1, 3) и τ_{\perp}^{-1} (5, 6) и времени поступательной подвижности $\tau_{\parallel}^{\text{пост}}$ (2) и $\tau_{\perp}^{\text{пост}}$ (4) для среднего звена ССЦ (1, 2–5) и гантели (3, 6)

деляли по отношению $\tau_{\parallel}^{\text{пост}} / \tau_{\perp}^{\text{пост}}$ времен смещений звеньев на расстояние $1/2 \langle \Delta r_{\parallel, \perp}^2 \rangle_{\text{макс}} = 1/2 \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta r_{\parallel, \perp}^2(t) \rangle$ вдоль направления поля и в пер-

пендикулярном направлении (табл. 1). Величины $\langle \Delta r_{\parallel, \perp}^2 \rangle_{\text{макс}}$ рассчитывали по формуле (4). При одном и том же значении амплитуды поля U_0 анизотропия поступательной подвижности возрастает по мере удаления от конца цепи. Для всех звеньев цепи анизотропия увеличивается с ростом U_0 , вследствие увеличения $\tau_{\parallel}^{\text{пост}}$ и уменьшения $\tau_{\perp}^{\text{пост}}$ (рис. 3, кривые 2 и 4). Для звеньев в середине цепи увеличение анизотропии с ростом поля примерно такое же, как и для крайних звеньев; анизотропия для отдельной гантели при одной и той же величине поля больше, чем для звеньев цепи.

Вращательная подвижность звеньев цепи. В работе [5] для получения вращательной подвижности звена ССЦ и отдельного звена-гантели рассчитывали ориентационные временные корреляционные функции $P_1(t)$ и $P_2(t)$ для проекции векторов, направленных вдоль оси звена ССЦ (гантели) на направления, параллельное и перпендикулярное ориентирующему полю.

$$\begin{aligned} P_{\parallel}^{-1}(t) &= \langle \cos \theta(0) \cos \theta(t) \rangle \\ P_{\perp}^{-1}(t) &= \langle \cos \gamma(0) \cos \gamma(t) \rangle \\ P_{\parallel}^{-2}(t) &= \langle (\cos^2 \theta(0) - 1/3) (\cos^2 \theta(t) - 1/3) \rangle \\ P_{\perp}^{-2}(t) &= \langle (\cos^2 \gamma(0) - 1/3) (\cos^2 \gamma(t) - 1/3) \rangle, \end{aligned}$$

где θ – угол, составляемый звеном с осью координат, направленной вдоль поля; γ – угол с одной из перпендикулярных осей. Аналогичные характеристики рассчитывали и в данном численном эксперименте. Эти функции представляют собой величины, измеряемые в экспериментах по диэлектрической релаксации полярных молекул (P^1) и деполяризации люминесцен-

Таблица 1

Анизотропия локальных релаксационных свойств

U_0/kT	S	Поступательная подвижность *						Вращательная подвижность *								
		среднее звено		крайнее звено		гантель		среднее звено		крайнее звено		гантель				
		$\tau_{\parallel}^{\text{пост}}$	$\tau_{\perp}^{\text{пост}}$	$\tau_{\parallel}^{\text{пост}}$	$\tau_{\perp}^{\text{пост}}$	$\tau_{\parallel}^{\text{пост}}$	$\tau_{\perp}^{\text{пост}}$	τ_{\parallel}^1	$\tau_{\Pi/2}$	τ_{\perp}^1	τ_{\parallel}^1	$\tau_{\Pi/2}$	τ_{\perp}^1			
2	0,3	1,2	0,3	5,7	2,4	0,5	0,14	1	1,7	0,3	0,8	1,1	0,2	0,6	1	0,2
4,4	0,6	3,6	0,2	10,2	1,2	1,8	0,09	5,6	4,8	0,2	2,8	2,9	0,1	2,4	2,7	0,1
6	0,7	6,6	0,15	30	0,9	4,8	0,07	18	14	0,2	9,9	8,2	0,1	6,6	7,0	0,1

Примечание. Поступательная и вращательная подвижности выражены в единицах τ_0 .

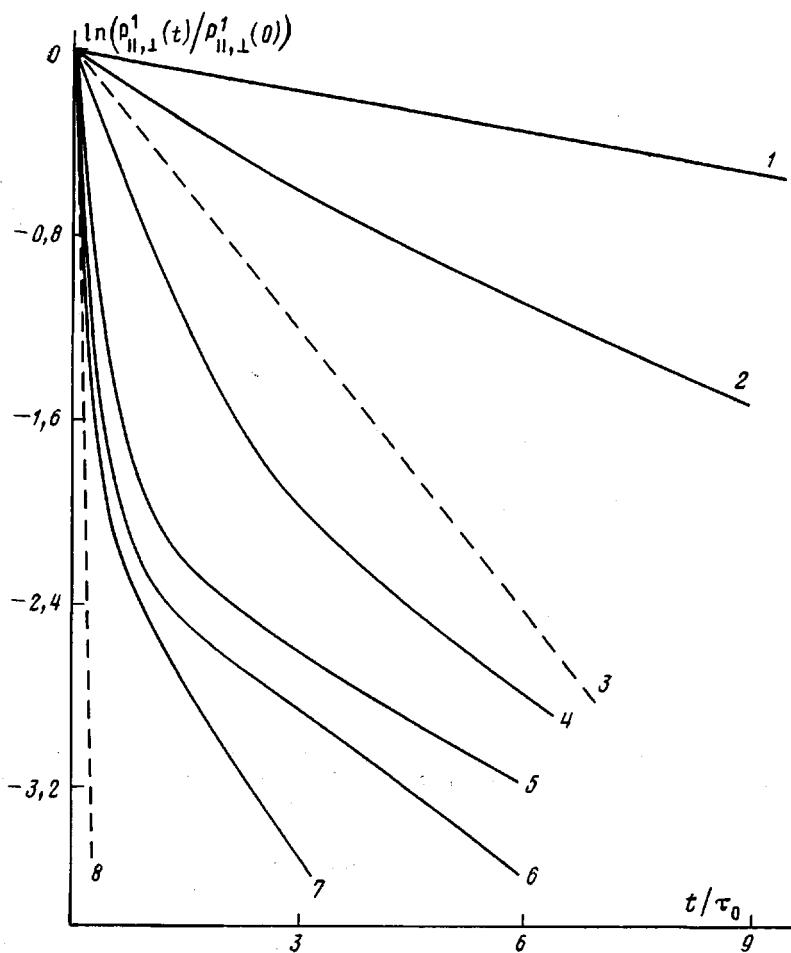


Рис. 4. Ориентационные корреляционные функции $P_{\parallel}^1(t)$ и $P_{\perp}^1(t)$ для среднего звена ССЦ (1, 2, 4-7) при $U_0=6$ (1, 7); $4,4$ (2, 6) и $2 kT$ (4, 5) и для гантеля (3, 8) при $U_0=4,4 kT$

дии анизотропных молекул с осцилляторами поглощения и излучения, направленными вдоль оси звена, в ЯМР и ЭПР (P^2).

Для отдельного звена-гантеля полученные зависимости $\ln P_{\perp,\parallel}^1(t)$ линейны во всем интервале изменений U_0 (рис. 4). Зависимости $\ln P_{\perp,\parallel}^1(t)$ для звеньев цепи нелинейны, что отражает наличие спектра времен релаксации. С ростом поля спектр времен релаксации сужается. Корреляционные функции $P_{\perp,\parallel}^2(t)$ для гантеля и для цепи не спадают до нуля при $U_0 \neq 0$, а стремятся к асимптотическим значениям, совпадающим с предсказаниями теории: $P_{\parallel}^2(t \rightarrow \infty) = 1/9$ (S^2), $P_{\perp}^2(t \rightarrow \infty) = 1/9$ (S^2).

Для характеристики вращательной подвижности звеньев ССЦ и гантеля выбиралось время $\tau_{\perp,\parallel}^{1,2}$ спада функций $P_{\perp,\parallel}^1(t)$ и $P_{\perp,\parallel}^2(t) - P_{\perp,\parallel}^1(t)$ ($t \rightarrow \infty$) в e раз (табл. 1). Для звеньев цепи и для гантеля τ_{\parallel}^{-1} увеличивается, а τ_{\perp}^{-1} убывает с ростом величины поля U_0 (табл. 1; рис. 3, кривые 1, 3 и 5, 6). В различии зависимостей $\tau_{\parallel}^{-1}(U_0)$ и $\tau_{\perp}^{-1}(U_0)$ проявляется анизотропия вращательной подвижности звеньев цепи в поле. Отношение $\tau_{\parallel}^{-1}/\tau_{\perp}^{-1}$ увеличивается с ростом поля для всех звеньев цепи от $\tau_{\parallel}^{-1}/\tau_{\perp}^{-1} \sim 3$ при $U_0=2 kT$ до $\tau_{\parallel}^{-1}/\tau_{\perp}^{-1} \sim 100$ при $U_0=6 kT$, что близко к величинам $\tau_{\parallel}^{-1}/\tau_{\perp}^{-1}$ для отдельной гантеля. Различие в поведении $\tau_{\parallel}^{-1}(U_0)$ и $\tau_{\perp}^{-1}(U_0)$ связано с существованием двух механизмов вращательной подвижности, возникающих при наложении поля [5]: 1) переориентация звеньев в поле, сопровождающаяся переходом через потенциальный барьер U_0 ; 2) вращательно-колебательные движения вблизи дна потенциальной ямы, создаваемой

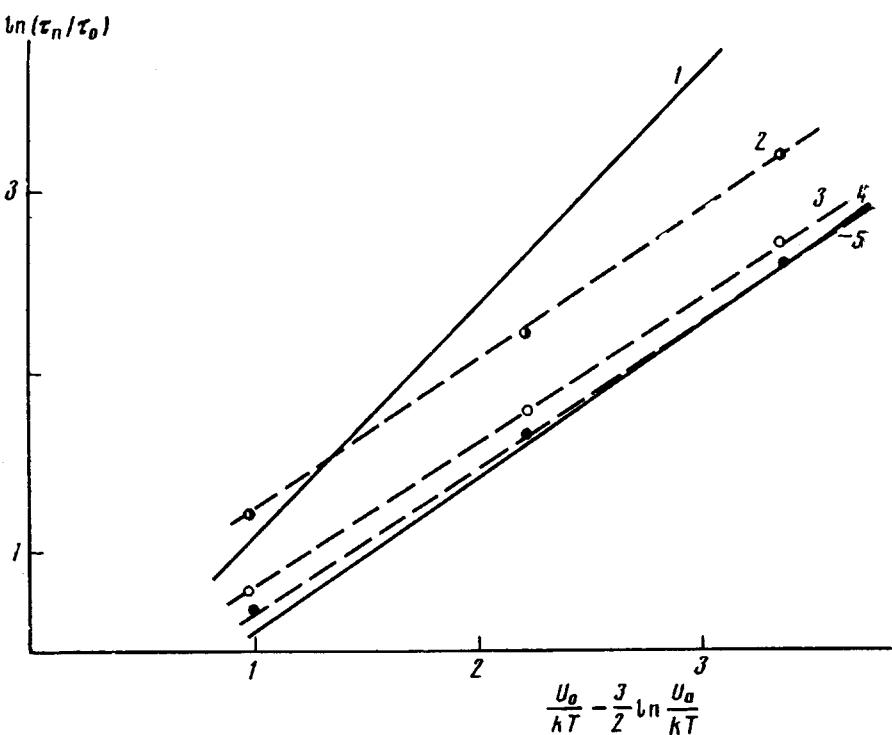


Рис. 5. Зависимость среднего времени перехода через барьер от величины барьера U_0 . 1 – формула Крамерса (5), 4 – формула (6), 2, 3 – время перехода для среднего и крайнего звена цепи, 5 – время перехода для отдельной гантеля

полем (когда меняется лишь угол γ , и вращение происходит при постоянном θ , либо возможны малые колебания с изменением θ).

Для полной релаксации величины $P_{\parallel}^1(t)$ необходимы такие переходы через барьер и поэтому времена τ_{\parallel}^1 растут с ростом U_0 . Для релаксации $P_{\perp}^1(t)$ переходы через внешний барьер не нужны, с ростом U_0 растет крутизна ямы, и времена τ_{\perp}^1 уменьшаются.

Времена τ_{\parallel}^2 и τ_{\perp}^2 для всех звеньев цепи практически одинаковы, но несколько больше соответствующих времен для гантеля и убывают с ростом U_0 . Это связано с тем, что для релаксации $P_{\perp,\parallel}^2(t)$ нет необходимости преодолевать потенциальный барьер. Отношение $\tau_{\parallel}^2/\tau_{\perp}^2$ близко к единице и практически не меняется с ростом U_0 . При одних и тех же значениях U_0 по мере удаления от конца цепи времена τ_{\parallel}^1 растут: для концевого и среднего звеньев цепи $\tau_{\parallel,c}^1/\tau_{\parallel,e}^1=0,5$. Времена τ_{\parallel}^1 для концевых звеньев цепи приближаются к временам τ_{\parallel}^1 для отдельной гантеля при тех же величинах U_0 . Времена τ_{\perp}^1 для звеньев цепи больше, чем для отдельной гантеля и практически не меняются по мере удаления от конца цепи.

Поскольку времена релаксации τ^1 и τ^2 могут быть экспериментально определены (τ^1 – методом диэлектрической релаксации, τ^2 – методом ЯМР или поляризованной люминесценции), представляет интерес выяснить, как зависит их отношение τ^1/τ^2 от величины поля. Для жесткой гантеля в вязкой среде в отсутствие внешнего поля $\tau^1/\tau^2=3$. Это соотношение существенно увеличивается с ростом поля (табл. 2). В случае цепи $\tau_{\parallel}^1/\tau_{\parallel}^2 \approx 3$ лишь для крайних звеньев при $U_0=0$. Отношение $\tau_{\perp}^1/\tau_{\perp}^2$ больше для средних, чем для крайних звеньев. Отношение $\tau_{\perp}^1/\tau_{\perp}^2$ близко к трем для всех звеньев цепи при $U_0=0$ и уменьшается до $\tau_{\perp}^1/\tau_{\perp}^2 \approx 1$ при $U_0=6 kT$.

Скорость перехода через барьер внешнего поля. Выше было показано, что переходы через барьер внешнего поля проявляются в релаксации ориентационных корреляционных функций $P_{\parallel}^1(t)$. Численный эксперимент позволяет также непосредственно следить за переходами звеньев цепи через барьер U_0 и определять характерные времена таких переходов.

Таблица 2
Вращательная подвижность

U_0/kT	S	$\tau_{\parallel}^1/\tau_{\parallel}^2$			$\tau_{\perp}^1/\tau_{\perp}^2$		
		среднее звено	крайнее звено	гантель	среднее звено	крайнее звено	гантель
0	0	3,8	2,8	3	3,9	3,1	3
2	0,3	6,8	7,5	7,1	2,8	2,4	2,2
4,4	0,6	34	30	39	1,8	1,5	1,5
6	0,7	110	120	120	1,4	0,9	1

Для этого использовалась процедура, предложенная Гельфандом [10] для изучения скоростей повторно-изомерных переходов. С ростом U_0 средние времена перехода через барьер внешнего поля τ_{\parallel} растут как для звеньев цепи, так и для гантели. Времена перехода для крайних звеньев цепи близки к временам перехода для гантели, т. е. для крайних звеньев связь в цепь практически не оказывается на скорости перехода через барьер. Как и для τ_{\perp}^1 , с увеличением расстояния от конца цепи подвижность звеньев уменьшается. Для среднего звена $\tau_{\parallel, \text{ср}}/\tau_{\parallel, \text{кои}} \approx 1,5$. С целью описания зависимости $\tau_{\parallel}(U_0)$ вначале была использована формула, полученная Крамерсом [11] для одномерной диффузии броуновской частицы через потенциальный барьер (при условии $U_0/kT \gg 1$). Для квадрупольного потенциала (2) эта формула имеет вид

$$\tau_{\parallel} = \frac{\tau_0}{4} \cdot \frac{\pi}{(U_0/kT)} \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right) \quad (5)$$

$$\tau_0 = \frac{\zeta l^2}{kT}$$

Оказалось, что соотношение (5) не описывает данные, полученные в численном эксперименте ни для гантели, ни для звеньев цепи: переходы происходят быстрее, чем предписывает формула Крамера. Зависимость $\tau_{\parallel}(U_0)$ слабее, чем предсказывает формула (5). В чем причина полученного расхождения? При вращении звена в поле происходит изменение двух углов ориентации относительно направления поля — азимутального θ и полярного φ , т. е. движение происходит в двумерном пространстве этих углов. В то же время формула (5) получена для одномерного движения. В двумерном пространстве существует бесконечное число путей перехода (координат реакции) звена из состояния $\theta=0$ в состояние $\theta=\pi$, т. е. координата реакции бесконечно вырождена. В одномерной ситуации, рассмотренной Крамерсом, реализуется лишь одна координата реакции.

Применив метод стационарного потока, аналогичный использованному Крамерсом в работе [11], для двумерного пространства (θ, φ) получили для диффузии гантели в поле (2) соотношение

$$\tau_{\parallel} = \tau_0' \cdot \frac{1}{\left(\frac{U_0}{kT}\right)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right) \quad (6a)$$

$$\ln \tau_{\parallel} = \ln \tau_0' + \frac{U_0}{kT} - \frac{1}{2} \ln \frac{U_0}{kT}, \quad (6b)$$

где τ_0' — величина, слабо зависящая от величины барьера. Основное отличие от одномерного случая — в предэкспоненциальном факторе. Полученное соотношение (6) хорошо описывает данные для гантели (рис. 5) и дает правильный наклон для звеньев цепи. Различие в численном значении теоретических и рассчитанных времен перехода возможно связано с тем, что соотношение (5) не учитывает связи звеньев в цепь.

Выше предполагали, что релаксация $P_{\parallel}^1(t)$ определялась переходами через барьер. Для дискретной модели элемента с двумя положениями

равновесия $\theta=0$ и $\theta=\pi$, разделенных потенциальными барьерами, $P_{\parallel}^{-1}(t)=\exp(-2t/\tau_n)$, т. е. τ_n и τ_{\parallel}^{-1} связаны простым соотношением

$$\tau_{\parallel}^{-1} = \tau_n/2 \quad (7)$$

В табл. 1 приведены величины τ_{\parallel}^{-1} и $\tau_{n/2}$, полученные в численном эксперименте при различных U_0 для звеньев ССЦ и гантели. Для всех значений U_0 равенство (7) выполняется достаточно хорошо.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bares I. // Kolloid Z. und Z. für Polymere. 1970. В. 239. № 1. С. 552.
2. Егоров Е. А., Жиженков В. В. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 3. С. 451.
3. Де Женн П. Физика жидких кристаллов. М., 1977.
4. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986.
5. Лукьянов М. Н., Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Неелов И. М. // Расчетные методы в физической химии. Калинин, 1983. С. 37.
6. Лукьянов М. Н., Даринский А. А., Неелов И. М., Готлиб Ю. Я. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 10. С. 2530.
7. Даринский А. А., Лукьянов М. Н., Готлиб Ю. Я., Неелов И. М. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 4. С. 954.
8. Лукьянов М. Н., Даринский А. А., Готлиб Ю. Я., Неелов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1506.
9. Даринский А. А., Неелов И. М., Клашин Л. И. // Мат. II Всесоюз. совещ. Пущино. 1982. С. 87.
10. Helfand E. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 3. P. 1010.
11. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М., 1947. С. 117.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
02.07.90

A. A. Darinskii, Yu. Ya. Gotlib, A. V. Lyulin, I. M. Neelov

COMPUTER SIMULATION OF LOCAL DYNAMICS OF A POLYMER CHAIN IN THE ORIENTING FIELD OF THE LC TYPE

Summary

Motion of the freely jointed polymer chain model consisting of rigid elements in the external orienting quadrupole field simulating the behaviour of a system in the LC state has been simulated with computer using the Brownian dynamics method. Anisotropy of equilibrium properties, local translational and rotational mobility and dependence of anisotropy on the value of the external field and on the position of a unit in the chain have been studied. The mobility of chain units in the external field exceeds that predicted by the Kramers theory. The analytical expression for average time of the transition of the dumb-bell unit through the external potential barrier is derived.