

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. А. А. Даринский, Ю. Я. Готлиб, А. В. Люлин,
И. М. Неелов

**СПЕКТР ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ ДЛЯ НОРМАЛЬНЫХ МОД
СВОБОДНОСОЧЛЕНЕННОЙ ЦЕПИ ИЗ ЖЕСТКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ОРИЕНТИРУЮЩЕМ КВАДРУПОЛЬНОМ ПОЛЕ.
ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ЭВМ**

Методом броуновской динамики получен спектр времен релаксации нормальных мод свободносочлененной цепи из жестких элементов, помещенной во внешнее ориентирующее поле квадрупольного типа. В поле релаксационный спектр расщепляется на две компоненты: «продольный» спектр, соответствующий смещениям элементов цепи вдоль направления поля, и «поперечный» – для смещений в перпендикулярном направлении. Исследована зависимость времен релаксации мод различного масштаба от величины параметра порядка системы. Данные численного эксперимента сопоставлены с результатами аналитической динамической теории для вязкоупругой модели цепи из элементов с фиксированной средней длиной в аналогичном ориентирующем поле. Результаты аналитической теории согласуются с данными численного эксперимента, если при построении диссипативной функции использовать значения для коэффициентов анизотропной вращательной диффузии отдельного звена – мезогена, полученные из специального численного эксперимента.

Исследования релаксационных процессов в полимерах, образующих ЖК-фазу, позволяют получить информацию о влиянии упорядочения на молекулярную подвижность, о специфике механизмов подвижности в таких системах [1, 2]. Построение теории подвижности в ЖК-полимерах в отличие от теории равновесных свойств находится в начальной стадии. Простейшей динамической моделью для полимеров, содержащих мезогенные группы в основной цепи, может служить свободносочлененная цепь (ССЦ) из жестких элементов, находящаяся в ориентирующем квадрупольном поле. Такое поле воспроизводит локальное молекулярное поле, действующее на выделенную цепь со стороны других цепей в ЖК-фазе. Подобный подход был использован при описании релаксационных свойств низкомолекулярных жидкых кристаллов [3].

В работе [4] предложена аналитическая теория для динамики цепи из жестких элементов в ориентирующем квадрупольном поле. Использовали вязкоупругую модель из звеньев с фиксированной средней длиной, в которой жесткость элементов учитывали приближенно, путем введения зависимости коэффициентов упругости сегментов цепи от степени порядка. Показано, что для такой цепи при наличии ориентирующего поля происходит расщепление спектра времен релаксации колективных движений (нормальных мод) на поперечные и продольные моды, времена релаксации которых по-разному зависят от величины поля или степени порядка. Для каждого набора мод была получена дисперсионная зависимость времен релаксации от масштаба моды. Кроме того, в работе [5] методом броуновской динамики с помощью моделирования на

ЭВМ были изучены поступательная и вращательная локальная подвижность звеньев ССЦ из абсолютно жестких элементов в таком поле. В настоящей работе тем же методом получен спектр времен релаксации нормальных мод такой модели и результаты сопоставлены с данными аналитической теории.

В работе [6] получены выражения для спектра времен релаксации модельной цепочки с фиксированной средней длиной элемента, помещенной в квадрупольное внешнее поле, или в ЖК-состоянии (при наличии самосогласованного молекулярного поля). Были рассмотрены модель цепи с жесткостью на изгиб и свободносочлененная модель. Поскольку в настоящей работе проводится численное моделирование для ССЦ, мы приведем некоторые результаты работ [4, 6] именно для этого случая и модельные предположения, которые были положены в основу теории и справедливость которых может быть проверена в численном эксперименте (ЧЭ).

В работах [4, 6] полимерная цепочка в упорядоченном состоянии (в квадрупольном поле или ЖК) представляется в виде линейной последовательности N центров вязкого сопротивления (ЦВС), находящихся в поле квазипотенциала, включающего в себя ориентирующее квадрупольное поле (рис. 1, а)

$$H=1/2 \sum_{i=1}^{N-1} (k_{\parallel} u_i^2 + k_{\perp} (v_i^2 + w_i^2)), \quad (1)$$

где u_i — проекция i -го элемента цепи на направление упорядочения (ось X лабораторной системы координат); v_i и w_i — проекции на перпендикулярное направление; k_{\perp} и k_{\parallel} — эффективные коэффициенты упругости элементов, являющиеся функциями заданной средней длины l и величины квадрупольного поля. В ряде случаев, в том числе и в рассматриваемой задаче, они могут быть выражены и непосредственно как функции параметра порядка S

$$S=1/(N-1) \sum_{i=1}^{N-1} \langle 3/2(\cos^2 \theta_i - 1/3) \rangle \quad (2)$$

Здесь θ_i — угол между i -м элементом и направлением упорядочения. Фиксированность средней длины элементов цепи задается условием

$$\langle u_i^2 + v_i^2 + w_i^2 \rangle = l^2 \quad (3)$$

Фиксация длины и наложение поля (или задание определенной степени порядка S) приводят к зависимости коэффициентов k_{\perp} и k_{\parallel} от поля или от S . Диссипативная функция для анизотропной вязкоупругой динамической модели представляется в виде

$$R=1/2 \sum_{i=1}^N (R_{1\parallel} \dot{x}_i^2 + R_{1\perp} (\dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)) + \\ + 1/2 \sum_{i=1}^{N-1} (R_{2\parallel} \dot{x}_i \dot{x}_{i+1} + R_{2\perp} (\dot{y}_i \dot{y}_{i+1} + \dot{z}_i \dot{z}_{i+1})), \quad (4)$$

где \dot{x}_i , \dot{y}_i , \dot{z}_i — компоненты скорости i -го ЦВС модели. Коэффициенты $(R_{1,2})_{\perp}$ и $(R_{1,2})_{\parallel}$ диссипативной функции могут быть связаны с временами τ_{\perp} и τ_{\parallel} вращательной диффузии выделенного элемента цепи (гантеля) с помощью простых соотношений, вытекающих из уравнений

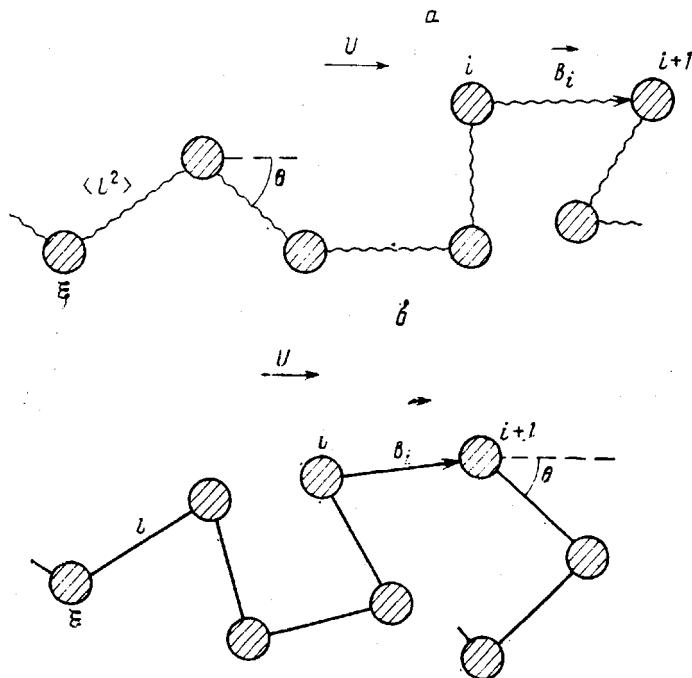


Рис. 1. Вязкоупругая свободносочлененная модель цепи из фиксированных в среднем по длине элементов (а) и соответствующая ей модель свободносочлененной цепи из жестких звеньев (б)

движения для отдельного элемента

$$2(R_{1,2})_\perp/\xi = 1 \pm 4k_\perp\tau_\perp/\xi \quad (5a)$$

$$2(R_{1,2})_\parallel/\xi = 1 \pm 4k_\parallel\tau_\parallel/\xi \quad (5b)$$

Уравнения движения цепи имеют вид

$$\partial R/\partial \xi_i + \partial H/\partial \xi_i = f_i^{sp}, \quad (6)$$

где $\xi_i = x_i, y_i, z_i$ — декартовы координаты радиус-вектора i -го ЦВС, f_i^{sp} — случайная броуновская сила.

Из формулы (6) получаются уравнения движения для средних проекций векторов, направленных вдоль элементов цепи, на оси лабораторной системы координат. Для определения τ_\perp и τ_\parallel в формулах (5) используют результаты других, более строгих модельных теорий, учитывающих, что при переориентации в направлении, перпендикулярном полю, практически не происходит преодоления барьера ориентирующего поля, а переориентация в направлении поля связана с переходом через ориентирующий барьер. Временам τ_\perp и τ_\parallel отвечают корреляционные функции, описывающие анизотропную релаксацию звена-гантели в ориентирующем поле

$$C_\perp(t) = \langle \cos \gamma(0) \cos \gamma(t) \rangle \quad (7a)$$

$$C_\parallel(t) = \langle \cos \theta(0) \cos \theta(t) \rangle \quad (7b)$$

Здесь γ — угол, образуемый гантелью с направлением, перпендикулярным оси X ; θ — угол с осью X (направлением упорядочения).

В работе [6] для τ_\perp используют выражение, полученное в работе [7] для времени вращательной диффузии твердого тела в квадру-

польном потенциале $U = -U_0 \cos^2 \theta$ в направлении, перпендикулярном направлению упорядочения

$$\tau_{\perp}(S) = 2(1-S)/(2+S)\tau, \quad (8)$$

где $\tau = \xi l^2 / 4kT$ – время вращательной релаксации жесткой гантели в отсутствие поля. В выражении (8) оставлен первый член бесконечного ряда, в виде которого записано выражение для τ_{\perp} в работе [7]. Для времени τ_{\parallel} в работе [6] используется известное соотношение Крамерса [8] для среднего времени перехода броуновской частицы через барьер поля высоты U_0

$$\tau_{\parallel}(S(U_0)) = \pi kT/U_0 \exp(U_0/kT) \tau \quad (9)$$

Решение уравнения (6) для средних проекций ищется в виде разложения по нормальным модам

$$\langle v_p \rangle = \langle y_{p+1} - y_p \rangle = \langle z_{p+1} - z_p \rangle = \left(\frac{2}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^{N-1} \sin \frac{\pi p i}{N} q_{\perp}^i \quad (10a)$$

$$\langle u_p \rangle = \langle x_{p+1} - x_p \rangle = \left(\frac{2}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^{N-1} \sin \frac{\pi p i}{N} q_{\parallel}^i \quad (10b)$$

Времена релаксации для «поперечных» q_{\perp}^i и «продольных» q_{\parallel}^i нормальных мод $\tau_{\perp}(\Lambda_k)$ и $\tau_{\parallel}(\Lambda_k)$ различного масштаба движения $\Lambda_k = (N-1)/k$ ($k=1, \dots, 16$) имеют вид

$$\tau_{\perp}(\Lambda_k)/\tau_0 = \frac{(1-S) \left(1 + \left(\frac{\tau_{\perp}(S)}{\tau_0} \frac{1}{1-S} - 1/2 \right) (1 - \cos \psi_k) \right)}{(1 - \cos \psi_k)} \quad (11a)$$

$$\tau_{\parallel}(\Lambda_k)/\tau_0 = \frac{(1+2S) \left(1 + \left(\frac{\tau_{\parallel}(S)}{\tau_0} \frac{1}{1+2S} - 1/2 \right) (1 - \cos \psi_k) \right)}{(1 - \cos \psi_k)}, \quad (11b)$$

где $\tau_0 = \xi l^2 / 3kT$, $\psi_k = \pi k / (k\Lambda_k + 1)$ – фаза колебаний k -й нормальной моды, а зависимости $\tau_{\perp}(S)$ и $\tau_{\parallel}(S)$ определяются соотношениями (8) и (9). При сопоставлении аналитической теории с численным моделированием возникают следующие вопросы.

1. В какой мере справедливы модельные соотношения (8), (9) для времен релаксации $\tau_{\perp}, \tau_{\parallel}$ отдельного жесткого звена в квадрупольном поле? Выражение Крамерса (9), как уже говорилось, получено для одномерной диффузии броуновской частицы через потенциальный барьер. На самом деле движение происходит в пространстве двух углов (θ, ϕ), где ϕ – полярный угол звена в плоскости, перпендикулярной направлению внешнего поля (оси X). Как показано в работе [5], среднее время перехода τ' отдельного звена через такой «двумерный» барьер существенно меньше, чем предсказывается формулой (9)

$$\tau' = \tau' / (U_0/kT)^{\frac{1}{2}} \exp(U_0/kT), \quad (12)$$

(τ' – величина, в первом приближении не зависящая от U_0). Основное отличие формулы (12) от формулы (9) – в предэкспоненциальном факторе, который становится существенным при $U_0/kT \gg 1$.

2. Существуют ли нормальные моды для модели цепи из абсолютно жестких элементов в ориентирующем квадрупольном поле?

3. Описывают ли дисперсионные соотношения (11) времена релаксации такой модели цепи?

Для ответа на эти вопросы были проведены численные эксперименты для свободносочлененной модели цепи из жестких элементов в квадрупольном поле.

Численное моделирование цепи из жестких элементов в ориентирующем поле. Численный эксперимент методом броуновской динамики проводили для модели цепи из $N=17$ центров вязкого сопротивления, связанных абсолютно жесткими связями длины l (рис. 1, б). На ЭВМ решали уравнения Ланжевена (без инерционного члена) при условии постоянства длины связей (уравнения Лагранжа первого рода)

$$\xi \mathbf{r}_i + \lambda_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1}) + \lambda_{i-1} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}) = \mathbf{f}_i^{sp} - \partial U / \partial \mathbf{r}_i, \quad (13)$$

где \mathbf{r}_i — радиус-вектор i -го ЦВС, U — потенциал внешнего ориентирующего квадрупольного поля

$$U = -U_0 \sum_{i=1}^{N-1} \cos^2 \theta_i, \quad (14)$$

(λ_i — множители Лагранжа, определяемые из условия постоянства длин связей, f^{sp} — случайная броуновская сила). Алгоритм решения описан в работе [5]. Величину амплитуды поля U_0 в данном ЧЭ варьировали от 0 до $6 kT$. Кроме того, для ответа на поставленный выше первый вопрос провели ЧЭ для отдельного жесткого звена-мономера ($N=2$) в поле (14). Из зависимостей корреляционных функций $C_{\perp, \parallel}(t)$ (7) были определены времена релаксации τ_{\perp} и τ_{\parallel} (время убыли корреляционной функции в e раз). Среднее время перехода звена через барьер U_0 τ_b определяли в ЧЭ отдельно по методике Гельфанд [9]. Полученные в ЧЭ зависимости $\tau_{\perp}(S)$ и $\tau_{\parallel}(S)$ для отдельного элемента цепи сопоставили с теоретическими выражениями (8) и (9) (рис. 2). Для $\tau_{\perp}(S)$ наблюдается хорошее согласие между аналитическим выражением (8) и результатами ЧЭ, а для $\tau_{\parallel}(S)$ — заметное расхождение между выражением (9) для обычной «одномерной» теории Крамерса и результатом ЧЭ не только по величине, но и по характеру зависимости от степени порядка: формула (9) предсказывает более сильную зависимость от S , чем полученная в ЧЭ. В то же время зависимость $\tau_{\parallel}(S)$, полученная в ЧЭ, хорошо согласуется с теоретическим выражением (12). Таким образом, учет двумерности барьера ориентирующего поля оказывается существенным для описания вращательной диффузии звена через этот барьер.

Для ответа на вопрос, являются ли комбинации (10) нормальными модами для нашей модели, были рассчитаны корреляционные функции $C(q_{\perp}^p(t))$ и $C(q_{\parallel}^p(t))$

$$C(q_{\perp, \parallel}^p(t)) = \frac{\langle q_{\perp, \parallel}^p(t) q_{\perp, \parallel}^p(0) \rangle}{\langle q_{\perp, \parallel}^p \rangle^2}, \quad (15)$$

где q определяются уравнениями (10) и являются нормальными координатами для соответствующей вязкоупругой модели из $N=17$ ЦВС.

Рассчитанные временные зависимости $\ln C(q_{\perp}^p(t))$ и $\ln C(q_{\parallel}^p(t))$ близки к линейным (рис. 3), что указывает на близость линейных комбинаций (10) к нормальным модам цепи из жестких элементов во внешнем поле. Напомним, что для цепи в отсутствие поля этот результат был получен ранее методами молекулярной и броуновской динамики [10, 11].

Из наклона зависимостей $\ln C(q^p)$ определяли времена релаксации $\tau_{\perp}^p = \tau_{\perp}(\Lambda_p)$ и $\tau_{\parallel}^p = \tau_{\parallel}(\Lambda_p)$ (рис. 4). С ростом S времена релаксации

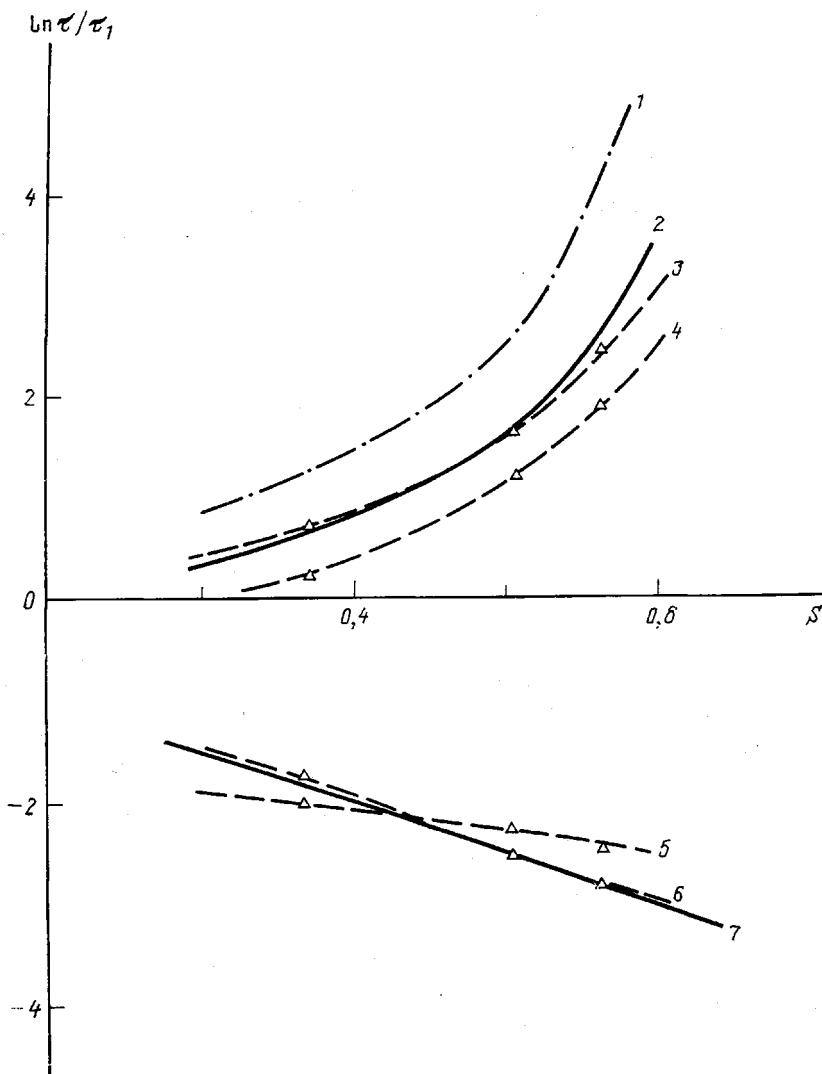


Рис. 2. Времена релаксации, полученные в ЧЭ: 1, 2 — $\tau_{\parallel}(S)$, рассчитанное по формуле Крамерса (9) и по модифицированной формуле (12); 3, 6 — $\tau_{\parallel}(S)$ и $\tau_{\perp}(S)$ для отдельного звена-мезогена; 4, 5 — $\tau_{\parallel, \perp}$ для самой крупномасштабной моды; 7 — $\tau_{\perp}(S)$, рассчитанное по формуле (8)

τ_{\parallel}^p «продольных» мод растут, а времена τ_{\perp}^p для «поперечных» мод убывают. Зависимости от S коллективных движений (мод) разного масштаба различны. Для крупномасштабных мод τ_{\parallel}^p слабо зависят от S , а мелкомасштабные времена τ_{\perp}^p релаксации зависят от S сильно. Так, при увеличении S от 0,3 до 0,7 крупномасштабное время τ_{\parallel}^p возрастает в 1,5 раза, а мелкомасштабное τ_{\parallel}^p — в 7 раз. Для поперечных мод зависимости для движений разного масштаба близки.

Сопоставим дисперсионные зависимости (зависимости от масштаба движения Λ), полученные в ЧЭ и на основе аналитической теории. Если использовать для времени релаксации τ_{\perp} отдельного звена величину, полученную в ЧЭ, или выражение (8) из работы [6], то для поперечных мод наблюдается хорошее согласие результатов ЧЭ и теории.

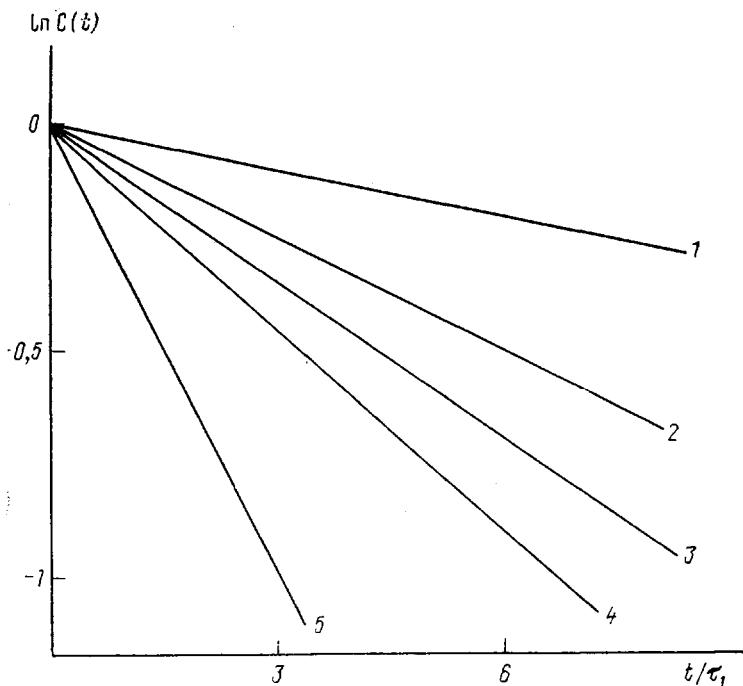


Рис. 3. Релаксация наиболее крупномасштабных мод: 1, 2 — q_{\parallel}^1 в поле для значений параметра порядка $S=0,6$ (1) и $0,3$ (2); 3 — q' в отсутствие поля; 4, 5 — q_{\perp} при $S=0,3$ (4) и $0,6$ (5). $\tau_1 = \xi l^2/kT$

Если использовать в качестве $\tau_{\parallel}(S)$ выражение (9), то теоретическая зависимость $\tau_{\parallel}^p(S)$ оказывается более сильной, чем дает ЧЭ (рис. 4). В то же время использование в теории полученного в ЧЭ времени $\tau_{\parallel}(S)$, характеризующего релаксацию $C_{\parallel}(t)$ для отдельного звена-гантели, дает более слабую зависимость $\tau_{\parallel}^p(S)$. В качестве времени $\tau_{\parallel}(S)$ взяли времена релаксации корреляционной функции $C_{\parallel}(t)$, но для звена, включенного в цепь. Результат расчета по формуле (11а) для разных значений S в этом случае приведен на рис. 4. Полученное согласие результатов теории и ЧЭ свидетельствует о необходимости учета коррелированных движений, связанных с переходом звена, включенного в цепь, через внешний барьер. Теория также достаточно хорошо описывает результаты ЧЭ, если в качестве времени $\tau_{\parallel}(S)$ использовать времена релаксации функции $C_{\parallel}(t)$ для отдельной жесткой гантели, но с перенормированным коэффициентом трения ξ^* отдельного ЦВС гантели $\xi^* \approx 2\xi$ или непосредственно выражение для τ_{\parallel}' , полученное из формулы (12). Таким образом, можно дать следующие ответы на поставленные выше вопросы.

1. Вращательная релаксация отдельного мезогена в квадрупольном поле в направлении, перпендикулярном ориентации, удовлетворительно описывается соотношением (8). Результаты ЧЭ по вращательной релаксации отдельного звена в направлении поля могут быть согласованы с аналитической теорией, если учесть, что переход через потенциальный барьер осуществляется в двумерном пространстве, и использовать соответствующую модификацию формулы Крамерса.

2. Для полимерной цепочки происходит расщепление спектра времен релаксации на спектр времен «продольных» и «поперечных» относительно направления поля движений.

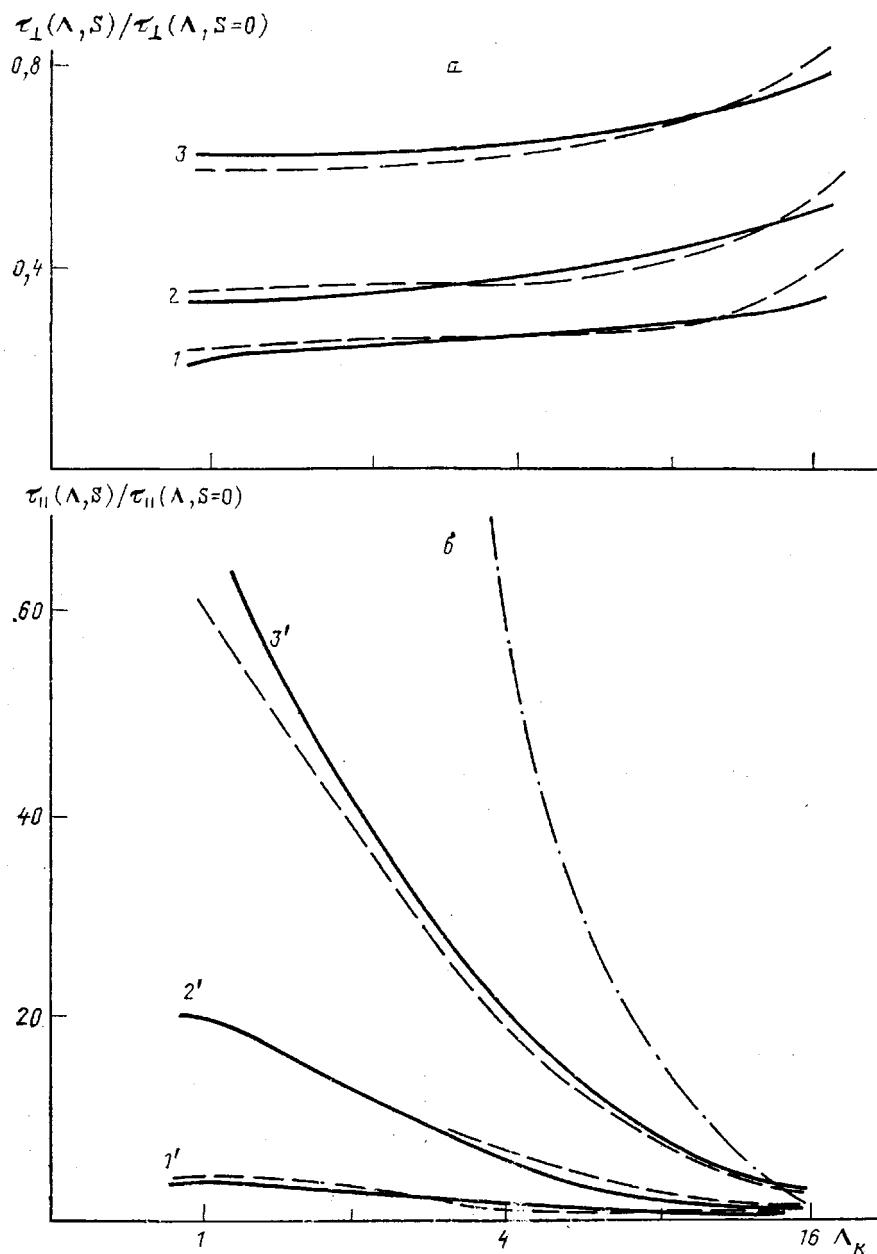


Рис. 4. Релаксационный спектр для поперечных (а) и продольных (б) движений при степенях порядка $S=0,3$ ($1, 1'$); $0,6$ ($2, 2'$) и $0,7$ ($3, 3'$). Штриховые линии – результат ЧЭ, сплошные – аналитические зависимости (11), трехпунктирная кривая – формула (116) с зависимостью $\tau_{\parallel}(S)$, полученной по уравнению (9)

Линейные комбинации (10) близки к нормальным модам цепи из жестких элементов в квадрупольном поле.

3. Дисперсионные соотношения (11) удовлетворительно описывают спектр времен $\tau_{\perp}(\Lambda)$ и $\tau_{\parallel}(\Lambda)$ цепи из жестких элементов, если в качестве времени продольной релаксации отдельного звена $\tau_{\parallel}(S)$ исполь-

зовать время вращательной релаксации звена, включенного в полимерную цепь, или время вращательной релаксации отдельной жесткой гантели с перенормированным коэффициентом трения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kresse H., Rötz V., Lindau I., Kuschel F. // Makromolek. Chem. 1989. B. 190. № 11. S. 2953.
2. Seiberle H., Stille W., Strobl G. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 7. P. 2008.
3. Maier W., Saupe A. // Z. Naturforsch. A 1958. B. 13. № 7. S. 564.
4. Gotlib Yu. Ya. // Progr. Colloid and Polymer Sci. 1989. V. 80. P. 245.
5. Даринский А. А., Готлиб Ю. Я., Люлин А. В., Неелов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 33. № 6. С. 1211.
6. Медведев Г. А. Дис ... канд. физ.-мат. наук. ІІ: ИВС АН СССР, 1990. 173 с.
7. Dozov I., Kirov N. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 2. P. 1099.
8. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии М., 1947. С. 117.
9. Helfand E. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 3. P. 1010.
10. Gotlib Yu., Darinsky A., Klushin L., Neelov I. // Acta Polymerica. 1984. B. 35. № 2. S. 124.
11. Балабаев Н. К., Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Неелов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2194.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
25.04.91

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

THE SPECTRUM OF RELAXATION TIMES FOR NORMAL MODES OF THE FREELY JOINTED CHAIN OF RIGID ELEMENTS IN ORIENTING QUADRUPOLE FIELD. THEORY AND COMPUTER SIMULATION

S u m m a r y

Spectrum of relaxation times of normal modes of the freely jointed chain of rigid elements disposed in the external orienting field of the quadrupole type has been obtained by the Brownian dynamics method. In the field the relaxational spectrum is shown to be splitted into two components: the «longitudinal» spectrum corresponding to displacements of chain elements along the field direction and the «lateral» one corresponding to the perpendicular displacements. The dependence of relaxation times for modes of various scale on the value of the parameter of the system order has been studied. The data of the numerical experiment are compared with results of the analytical dynamic theory for the viscoelastic model of the chain containing elements of the fixed average length in the analogous orienting field. The theoretical and experimental data coincide if the dissipative function is derived using the values of the coefficients of anisotropic rotational diffusion of the particular mesogen unit obtained from the special numerical experiment.