

## ТЕОРИЯ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:539.199

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

### БРОУНОВСКАЯ ДИНАМИКА ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ С МЕЗОГЕННЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Методом броуновской динамики проведено моделирование на ЭВМ равновесных свойств, поступательной и вращательной подвижности полимерной цепи с мезогенными боковыми группами во внешнем ориентирующем поле квадрупольного типа, действующем только на боковые группы. В поле происходит ориентация боковых групп в направлении вдоль поля и в противоположном направлении. Параметр порядка для боковых групп в полимерной цепи совпадает с соответствующим значением для отдельных мезогенов, не связанных в цепь. Звенья основной цепи упорядочиваются в плоскости, перпендикулярной направлению поля. Отношение среднеквадратичного поступательного смещения боковых групп и звеньев основной цепи в направлении, перпендикулярном полю, к смещению вдоль поля увеличивается с ростом амплитуды поля — наблюдается анизотропия поступательной подвижности. Исследована анизотропия вращательной подвижности боковых групп при наличии поля: времена продольных смещений вдоль направления поля растут, а времена поперечных — падают с увеличением амплитуды поля. Продольные и поперечные времена вращательной релаксации звеньев основной цепи возрастают с ростом амплитуды поля.

Как известно [1], образовывать ЖК-фазу могут полимеры с мезогенными группами как в основной цепи, так и в боковых группах. Существует большое количество работ, посвященных экспериментальному исследованию молекулярной подвижности в таких системах методами диэлектрической релаксации [2, 3], ЯМР [4] и т. д. Интерес к изучению этих полимеров связан в первую очередь с возможностью создания на их основе новых функциональных полимерных материалов [5]. Что же касается теории молекулярной подвижности в полимерных ЖК, то такая теория в настоящее время развита лишь для полимеров с мезогенными группами в основной цепи [6]. Эта теория является одноцепочечной и основана на вязкоупругой модели. Влияние ЖК-упорядочения на динамику цепи описывается с помощью эффективного ориентирующего поля квадрупольного типа, действующего на звенья цепи.

В работе [7] методом броуновской динамики было проведено моделирование на ЭВМ движения полимерной цепи, состоящей из жестких звеньев в ориентирующем поле, и получено хорошее согласие результатов численного эксперимента с аналитической теорией.

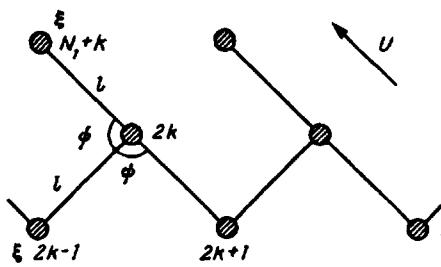


Рис. 1. Модель цепи с мезогенными боковыми группами

Представляется естественным использовать и для описания динамики полимеров с мезогенными боковыми группами в ЖК-состоянии модель, в которой ориентирующее поле действует на эти группы. Однако аналитическая теория даже в приближенном варианте для такой модели пока не разработана. В настоящей работе мы используем для изучения подвижности цепи с мезогенными боковыми группами в ориентирующем поле один из методов моделирования на ЭВМ — метод броуновской динамики.

Модель представляет собой цепь из жестких элементов с фиксированным валентным тетраэдрическим углом  $\psi$ , в которой центры вязкого сопротивления расположены не только в основной цепи, но и на концах боковых групп (рис. 1), жестко связанных с основной цепью. Как известно, в реальных гребнеобразных полимерах жесткие мезогенные группы связаны с основной цепью гибкой развязкой — спейсером. В зависимости от длины и гибкости этого спейсера влияние мезогена на основную цепь будет различным. Мы рассматриваем предельный случай жесткой связи мезогена с основной цепью, когда это влияние будет, по-видимому, максимальным. Угол между связями основной цепи и боковой группы также полагался равным тетраэдрическому. Длины связей  $l_{1,2}$  и коэффициенты трения центров вязкого сопротивления  $\zeta_{1,2}$  в основной цепи и боковых группах соответственно полагались одинаковыми:  $l_1 = l_2 = l$ ,  $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta$ . Внутреннее вращение в цепи предполагалось свободным. Цепь погружена в вязкую среду, являющуюся источником вязкого трения и случайных броуновских толчков. Динамика такой модели в изотропном состоянии была рассмотрена в работе [8]. В данном случае на боковые группы цепи действует ориентирующее поле вида

$$U = -U_0 \sum_{i=1}^{N_2} \cos^2 \theta_i, \quad (1)$$

где  $U_0$  — амплитуда поля (в единицах  $k_B T$ );  $\theta$  — угол, составляемый звеном боковой группы с направлением поля;  $N_2$  — число боковых групп. Это поле моделирует молекулярное поле, упорядочивающее мезогенные группы в полимерных ЖК.

Как известно [9], метод броуновской динамики состоит в численном решении на ЭВМ уравнений движения для макромолекулы в вязкой среде при наличии случайных броуновских сил. Полимерную цепь представляли в виде совокупности  $N = N_1 + N_2$  броуновских частиц, где  $N_1$  — число центров вязкого сопротивления в основной цепи — выбиралось равным 17, а  $N_2$  — число боковых групп — 8. Основное отличие от уравнений движения центров вязкого сопротивления, приведенных в работе [8], состоит в наличии внешнего ориентирующего квадрупольного поля (1), действующего только на боковые группы. Уравнения движения для боковых групп будут иметь вид

$$-\zeta \ddot{r}_i + \sum_{s=1}^{N-1} \lambda_s \partial \Phi_s^{\text{бок}} / \partial r_i + \sum_{t=1}^{N-2} \mu_t \partial F_t^{\text{бок}} / \partial r_i + A_i - \partial U / \partial r_i = 0, \quad (2)$$

где  $r_i$  — радиус-вектор  $i$ -й частицы боковых групп,  $\zeta$  — ее коэффициент трения,  $\lambda_s$  и  $\mu_t$  — неопределенные множители Лагранжа для  $s$ -й валентной связи и  $t$ -го валентного угла,  $A_i$  — случайная броуновская сила,  $U$  — внешний квадрупольный потенциал (1). Величины  $\Phi_s^{\text{бок}}$  и  $F_t^{\text{бок}}$  определялись из уравнений, фиксирующих длины связей и валентных углов. Для основной цепи внешнее поле действует лишь на частицы, непосредственно связанные с боковыми группами, т. е. на частицы с четными номерами (рис. 1). Уравнения движения для них аналогичны уравнению (2). Уравнения движения для частиц основной цепи, не связанных непосредственно с боковыми группами (т. е. с нечетными номерами), аналогичны приведенным в работе [8].

Алгоритм решения системы уравнений движения для центров вязкого сопротивления основной цепи и боковых группложен в работе [8]. Каждый расчет начинался со случайного задания начальной конфигурации основной цепи. Величина шага интегрирования выбиралась равной  $\delta t = 0,005\tau_0$ , где  $\tau_0 = \zeta^2 / k_B T$  — единица времени в системе. Величина амплитуды поля  $U_0$  варьировалась в пределах 0—6  $k_B T$ . Всего проведено шесть расчетов по  $4 \cdot 10^4$  шагов в каждом для каждого значения  $U_0$ .

Поскольку нас интересует динамика цепи на фоне стационарного состояния в поле, необходимо учесть время релаксации цепи до этого состояния. Стационарное состояние считалось достигнутым, когда параметр порядка  $S$  становился равным равновесному значению при заданной величине поля  $U_0$ . Усреднение проводилось по всему времени расчета, за исключением времени установления стационарного состояния.

**Равновесные свойства цепи в ЖК-состоянии.** Основной характеристикой степени упорядочения в ЖК-состоянии является параметр порядка  $S$ . Мы рассчитывали величину  $S_{1,2}$  для звеньев основной цепи и боковых групп соответственно с помощью выражения

$$S_{1,2} = \sum_{i=1}^{N_{1,2}} \langle 3/2 (\cos^2 \theta_i - 1/3) \rangle / N_{1,2},$$

где  $\theta_i$  — угол, образуемый звеном или боковой группой с направлением поля. Усреднение проводится по времени численного эксперимента и по всем начальным конфигурациям. Полученные в численном эксперименте значения параметра порядка  $S_2$  для звеньев боковых групп практически не зависят от положения боковой группы в цепи и близки к величинам  $S$  для отдельного, не включенного в цепь элемента, моделирующего боковую группу (два центра вязкого сопротивления с коэффициентами трения  $\zeta$ , соединенных жестким стержнем длины  $l$ ) в квадрупольном поле (рис. 2, кривая I), рассчитанном из соотношения

$$S = 3/2 \left\{ \frac{\int_0^\pi \cos^2 \theta \exp(U_0 \cos^2 \theta / k_B T) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(U_0 \cos^2 \theta / k_B T) \sin \theta d\theta} - 1/3 \right\} \quad (3)$$

Таким образом, включение в цепь не оказывается на равновесной ориентации боковых групп.

Параметр порядка  $S_1$  для звеньев основной цепи отрицателен и по

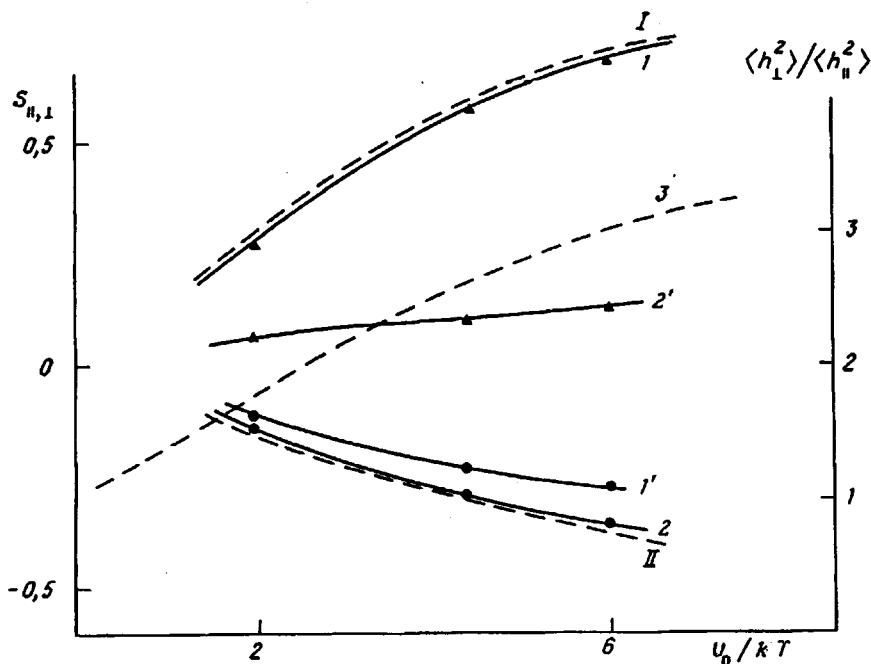


Рис. 2. Параметр порядка  $S$  для ориентации крайнего звена основной цепи и крайней боковой группы вдоль направления поля ( $I, I'$ ) и в перпендикулярном направлении ( $2, 2'$ ) соответственно.  $3$  — зависимость  $\langle h_\perp^2 \rangle / \langle h_\parallel^2 \rangle$  от амплитуды поля.  $I$  и  $II$  — теоретические значения  $S_\parallel$  и  $S_\perp$  для отдельной жесткой гантели

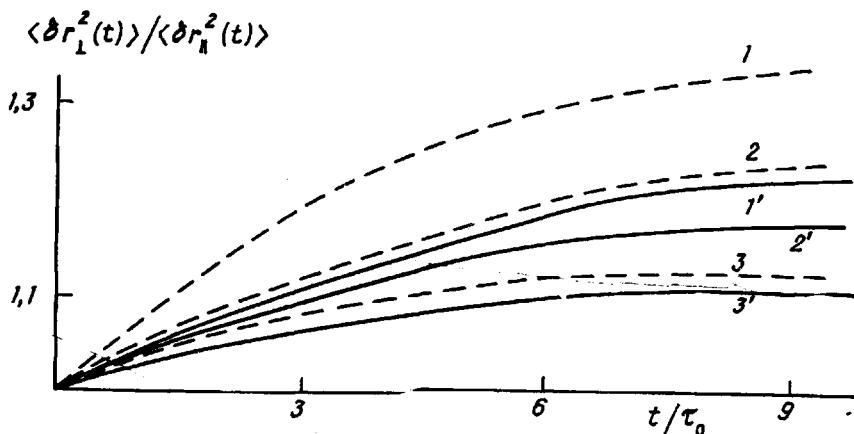


Рис. 3. Отношение среднеквадратичного смещения  $\langle \delta r_\perp^2(t) \rangle$  в направлении, перпендикулярном полю, к смещению  $\langle \delta r_\parallel^2(t) \rangle$  вдоль поля для концевого звена основной цепи ( $1—3$ ) и концевой боковой группы ( $1'—3'$ ) при  $U_0 = 6; 4,4; 2 k_B T$  соответственно

## Анизотропия локальной подвижности

Номер от конца цепи	$T(U_0)$	$\tau_{\parallel}^{(0)}$	$\tau_{\parallel}^{(0)}/\tau_{\perp}^{(0)}$	$T(U_0)$	$\tau_{\parallel}^{(0)}$	$\tau_{\parallel}^{(0)}/\tau_{\perp}^{(0)}$
	$U_0 = 2 k_B T$			$U_0 = 6 k_B T$		
Звенья основной цепи						
1	1,2	1,0	0,6	1,6	6,6	0,9
2	1,1	2,4	0,7	1,3	13,5	1,6
3	1,0	3,6	0,6	1,4	12,0	0,6
4	1,0	4,0	0,8	1,3	18,0	0,9
5	1,1	3,9	0,7	1,4	12,3	0,7
6	1,1	3,9	0,4	1,4	13,2	0,7
7	1,1	3,9	0,5	1,4	14,4	0,7
8	1,2	4,8	0,5	1,7	18,4	0,6
9	1,3	-	-	1,6	-	-
Звенья боковых групп						
1	1,0	3,1	3,9	1,6	33	110
2	1,2	5,4	3,2	2,3	38	76
3	1,2	5,7	3,4	2,4	38	47
4	1,3	5,7	3,2	2,6	47	47

Примечание. Все времена даны в единицах  $\tau_0 = \zeta^2 / k_B T$ .

абсолютной величине увеличивается с ростом  $U_0$  (рис. 2). Это означает, что звенья основной цепи располагаются в основном в плоскости, примерно перпендикулярной направлению внешнего поля  $U$ . Отношение среднеквадратичных размеров цепи в направлении, перпендикулярном полю (проекция расстояния между концами цепи на направление, перпендикулярное полю) к продольному размеру  $\langle h_{\parallel}^2 \rangle / \langle h_{\perp}^2 \rangle$  увеличивается от 1 при  $U_0 = 0$  до 3 при

$U_0 = 6 k_B T$  (рис. 2). Это свидетельствует об уплощении конформации цепи с боковыми группами во внешнем квадрупольном поле. Отметим, что среднеквадратичное расстояние между концами цепи  $\langle h^2 \rangle = \langle h_{\parallel}^2 \rangle + 2 \langle h_{\perp}^2 \rangle$  практика не меняется с ростом  $U_0$ .

В то же время в работе [7] для свободносочлененной цепи из жестких элементов в квадрупольном поле, моделирующей цепь с мезогенными группами в основной цепи, отношение  $\langle h_{\parallel}^2 \rangle / \langle h_{\perp}^2 \rangle$  уменьшается с ростом амплитуды поля  $U_0$  и параметра порядка  $S$  от 1 при  $S = 0 (U = 0)$  до 0,12 при  $S = 0,7$  ( $U = 6 k_B T$ ).

**Поступательная подвижность звеньев основной цепи и боковых групп.** Для изучения влияния упорядочения на локальную поступательную подвижность элементов цепи мы, как и в работе [7], рассчитывали среднеквадратичные смещения  $\langle \delta r^2(t) \rangle$  этих элементов за время  $t$  в лабораторной системе отсчета, а также компоненты этих смещений вдоль  $\langle \delta r_{\parallel}^2(t) \rangle$  и перпендикулярно  $\langle \delta r_{\perp}^2(t) \rangle$  к направлению ориентирующего поля. Как и в отсутствие поля (см. работу [9]), временные зависимости  $\langle \delta r_{\parallel, \perp}^2(t) \rangle$  и  $\langle \delta r^2(t) \rangle$  в силу связи элементов в цепь нелинейны. Упорядочение приводит к замедлению общей поступательной подвижности элементов цепи. Мерой этого замедления может служить отношение  $T(U_0) = t_0(U_0)/t_0(U_0 = 0)$  времен  $t_0$  среднеквадратичного смещения элемента

на определенное расстояние (например, средний квадрат длины статистического сегмента цепи, равный для данной модели 21) при наличии поля с амплитудой  $U_0$  и в отсутствие поля (таблица). При изменении  $U_0$  от 0 до  $6 k_b T$  это отношение для звеньев основной цепи возрастает до  $T(U_0) \sim 1,6$  и практически не зависит от положения звена в цепи. Близки к этим значениям величины  $T(U_0)$  для боковых групп, но при одинаковых значениях  $U_0 T(U_0)$  для концевых боковых групп меньше, чем для центральных.

Временные зависимости компонент смещений вдоль поля  $\langle \delta r_{\parallel}^2(t) \rangle$  и перпендикулярно к нему  $\langle \delta r_{\perp}^2(t) \rangle$  различны (рис. 3). Причем в отличие от ситуации, когда поле ориентирует звенья основной цепи [5], в данном случае за то же время элементы цепи смещаются в перпендикулярном направлении к полю на большее расстояние, чем вдоль поля. В этом проявляется анизотропия поступательной подвижности цепи (АПП). В качестве количественной меры АПП можно использовать отношение  $R(t) = \langle \delta r_{\perp}^2(t) \rangle / \langle \delta r_{\parallel}^2(t) \rangle$ . Для каждого значения  $U_0 R(t)$  является возрастающей функцией времени и увеличивается тем быстрее, чем больше  $U_0$ .

С ростом расстояния от конца цепи до выделенного элемента при фиксированных  $U_0$  и моменте времени  $t$  величина  $R$  убывает. Таким образом, АПП для звеньев основной цепи и боковых групп в середине цепи проявляется в меньшей степени.

**Вращательная подвижность звеньев цепи.** Для исследования влияния упорядочения на локальную вращательную подвижность звеньев основной цепи и боковых групп, как и в работе [7], рассчитывались корреляционные функции  $P_{\parallel}^{(1)}(t)$  и  $P_{\perp}^{(1)}(t)$  для проекции векторов, направленных вдоль звеньев (как в основной цепи, так и в боковых группах) на направления, параллельное и перпендикулярное ориентирующему полю соответственно

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

где  $\theta$  — угол, составляемый звеном с осью координат вдоль направления поля,  $\gamma$  — угол с одной из перпендикулярных осей. Функции  $P^{(1)}$  непосредственно измеряются в экспериментах по диэлектрической релаксации полярных полимеров, а  $P^{(2)}$  — в экспериментах по деполяризации люминесценции, ЯМР, ЭПР [9].

Для отдельного жесткого звена-гантели, не включенного в цепь, зависимости  $P_{\parallel}^{(1)}, P_{\perp}^{(1)}$  линейны во всем интервале времен, исследуемых в численном эксперименте [7]. В том же интервале времен зависимости  $\ln P_{\parallel, \perp}^{(1)}(t)$  для боковых групп и звеньев основной цепи нелинейны, и релаксация их происходит медленнее, чем для отдельной гантели (рис. 4). Нелинейность зависимостей  $\ln P_{\parallel}^{(1)}(t)$  для звеньев основной цепи выражена сильнее, чем для звеньев боковых групп (рис. 4). Это свидетельствует о более широком спектре времен релаксации, вносящем вклад во вращательную подвижность звеньев основной цепи по сравнению со спектром времен релаксации для боковых групп в квадрупольном поле (1).

Для модели цепи в изотропном состоянии (в отсутствие ориентирующего поля) аналогичный вывод был сделан в работе [8]. Ориентационные кор-

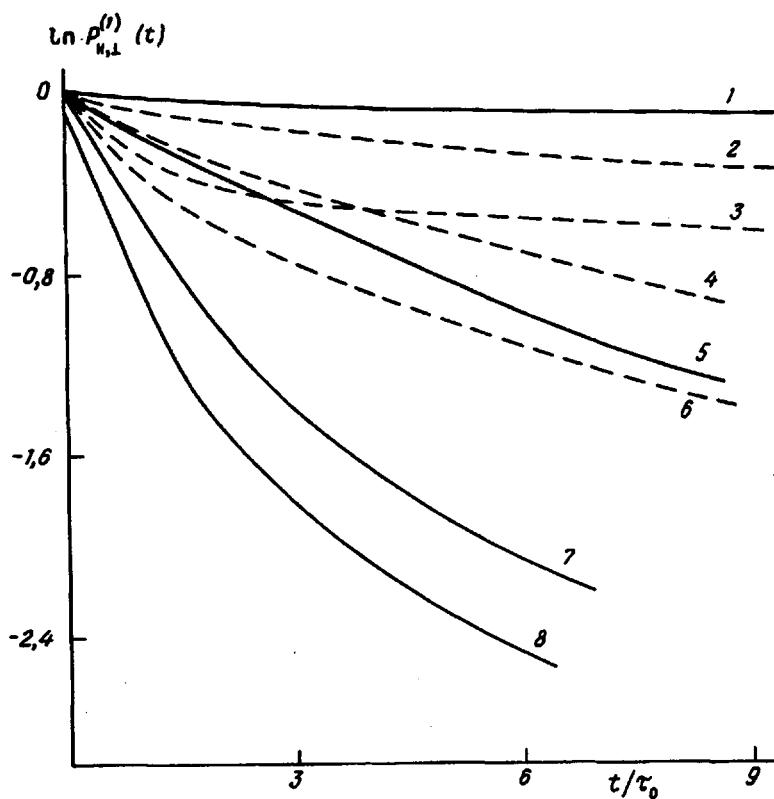


Рис. 4. Временные зависимости ориентационных корреляционных функций  $P_{\parallel}^{(i)}(t)$  (1, 3, 5, 6) и  $P_{\perp}^{(i)}(t)$  (2, 4, 7, 8) при  $S_2 = 0,7$  ( $U_0 = 6 k_b T$ ) и  $0,3$  ( $U_0 = 2 k_b T$ ) для среднего звена основной цепи (2—4, 6) и средней боковой группы (1, 5, 7, 8)

реляционные функции  $\ln P_{\parallel,\perp}^{(2)}(t)$  также нелинейны. В отличие от  $P_{\parallel,\perp}^{(1)}(t)$

эти функции как для звеньев основной цепи, так и для боковых групп не спадают до нуля, а выходят на асимптоту, отвечающую соответствующему параметру порядка  $S_{1,2}$  для звеньев основной цепи и боковых групп при данной величине поля  $U_0$ .

В качестве усредненных характеристик локальной вращательной подвижности звеньев боковых групп и основной цепи можно использовать времена релаксации  $\tau_{\parallel,\perp}^{(i)}$ , определенные как времена убыли соответствующих корреляционных функций  $P_{\parallel,\perp}^{(i)}(t)$  в  $e$  раз (таблица). В случае боковых групп времена  $\tau_{\perp}^{(i)}$  падают, а  $\tau_{\parallel}^{(i)}$  растут с увеличением  $U_0$  и степени порядка  $S_2$  (рис. 5).

Такая анизотропия вращательной подвижности наблюдалась ранее в работе [7] для звеньев основной цепи, на которые действует ориентирующее поле. Как указано в работе [7], анизотропия вращательной подвижности связана с существованием двух механизмов вращательной подвижности звеньев в ориентирующем поле: 1) крутильно-колебательных движений малой амплитуды вблизи области минимума потенциала; 2) перескоков звеньев через потенциальные барьеры, создаваемые внешним полем.

Для движений первого типа, которые вносят основной вклад в релаксацию

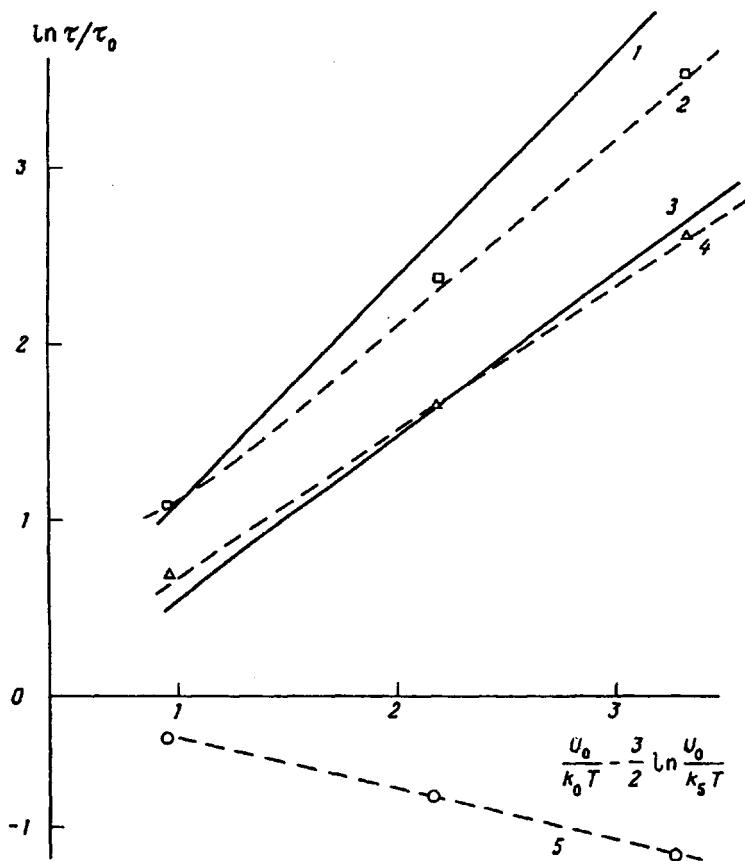


Рис. 5. Зависимость характерного времени вращательной релаксации от степени порядка  $S_2$ : 1 — время перехода через барьер, рассчитанное по формуле Крамерса; 2 —  $\tau_{\parallel}^{(1)}$  для концевой боковой группы в цепи; 3 — формула (4); 4 — время перехода через барьер (результаты численного эксперимента, [7]) для отдельной гантеля; 5 — зависимость  $\tau_{\perp}^{(1)}$  для концевой боковой группы

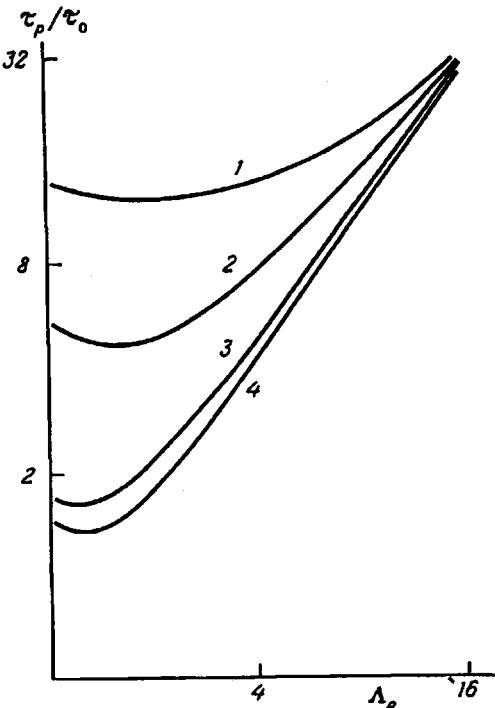
$P_{\perp}^{(1)}$ , нет необходимости в переходе через барьер внешнего поля, их частота увеличивается с ростом крутизны потенциального барьера, а значит, и амплитуды  $U_0$ . Движения второго типа вносят основной вклад в релаксацию  $P_{\parallel}^{(1)}$  и связаны с переходом боковых групп через барьер внешнего поля, поэтому времена  $\tau_{\parallel}^{(1)}$  растут с увеличением  $U_0$  (таблица).

В работе [7] было получено выражение для времени перехода отдельной жесткой гантеля в вязкой среде через барьер  $U_0$ , создаваемый внешним полем (1)

$$\tau = C \tau_0 / (U_0 / k_B T)^{3/2} \exp(U_0 / k_B T), \quad (4)$$

где  $\tau_0 = \zeta l^2 / k_B T$ ,  $C$  — численная константа, в первом приближении не зависящая от  $U_0$ . Это выражение отличается от классического выражения Крамерса [10] для одномерной диффузии броуновской частицы через потенциальный барьер  $U_0$  предэкспоненциальным множителем. Это отличие отражает двумерный характер диффузии (в пространстве двух углов — полярного и азимутального). В работе [7] было показано, что для модели, в которой ориентирующее поле действует на звенья основной цепи, зави-

Рис. 6. Зависимость времен релаксации нормальных мод (5) от масштаба движения  $\Lambda$  (в единицах длин связей) при  $S_2 = 0,7$  (1); 0,6 (2); 0,3 (3) и 0 (4)



симость  $\tau_{\parallel}^{(1)}$  от  $U_0$  хорошо описывается соотношением (4). Как видно из рис. 5, эта зависимость (точнее, ее наклон) хорошо описывает  $\tau_{\parallel}^{(1)}(U_0)$  и для боковых групп в рассматриваемой модели. Можно ввести меру анизотропной вращательной подвижности — отношение  $\tau_{\parallel}^{(1)} / \tau_{\perp}^{(1)}$  при заданной величине  $U_0$  или  $S$ .

С ростом  $U_0$  и  $S$  эта величина для боковых групп увеличивается (таблица).

Более сложным является вращательное движение звеньев основной цепи. Времена  $\tau_{\parallel\perp}^{(1)}$  возрастают примерно в равной степени с ростом  $U_0$ .

Спектр времен релаксации нормальных мод. Как известно (например, работа [9]), для вязкоупругих моделей полимерной цепи существуют колективные переменные — нормальные моды —  $q_p$ , являющиеся линейными комбинациями векторов связей  $b_i$ ,

$$\bar{q}_p = (2 / (N_c + 1))^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^{N_c} \sin(\pi p i / (N_c + 1)) b_i \quad (5)$$

( $i, p = 1, \dots, N_c$ ,  $N_c = N_1 - 1$  — число субцепей в модели), и релаксирующие независимо друг от друга, т. е.

$$\langle \bar{q}_m(0) \bar{q}_p(t) \rangle = \delta_{mp} \exp(-t / \tau_p) \langle q_p^2 \rangle$$

В работах [8, 11, 12] для цепей в отсутствие поля методами молекулярной и броуновской динамики показано, что линейные комбинации (5) являются нормальными модами и для моделей с жесткими связями и с жесткими боковыми группами. В работе [7] методом броуновской динамики было показано, что линейные комбинации (5) являются нормальными модами и для модели цепи с жесткими связями в квадрупольном поле, действующем на звенья основной цепи. Аналогичный вопрос ставился и в настоящей работе: являются ли линейные комбинации (5) нормальными модами для

цепи из жестких элементов в основной цепи и жесткими боковыми группами, на которые действует квадрупольное поле  $E$ .

Для ответа на этот вопрос были рассчитаны корреляционные функции  $C(\bar{q}_p, t) = \langle \bar{q}_p(0) \bar{q}_p(t) \rangle / \langle q_p^2 \rangle$ ,  $p = 1, \dots, N_c$ . Оказалось, что для всех  $p$  временные зависимости  $\ln C(q_p, t)$  близки к линейным. Это указывает на то, что комбинации (5) являются и в данном случае в хорошем приближении нормальными модами. По спаду корреляционной функции  $C(q_p, t)$  в  $e$  раз определялись времена релаксации  $\tau_p$ , отвечающие масштабу движения  $\Lambda_p/l = N_c/p$ . На зависимости  $\tau(\Lambda_p)$  (рис. 6) можно выделить два участка: область мелкомасштабных движений, где времена  $\tau_p$  практически не меняются (область плато) и область крупномасштабных движений с сильной зависимостью времени релаксации от масштаба  $\Lambda_p$ . С ростом упорядоченности (ростом  $U_0$  и  $S$ ) область плато расширяется. Максимальное время релаксации  $\tau(\Lambda_1)$ , определяемое в основном суммарным коэффициентом трения цепи, практически не меняется с ростом  $S$ . Эффект расширения области плато сходен с эффектом внутреннего трения в вязкоупругих моделях [9]. Ранее было показано, что к аналогичному эффекту приводит жесткость связей и валентных углов [13], наличие жестких боковых групп [8] и заторможенность внутреннего вращения [9].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкые кристаллы. М., 1980.
2. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Никонорова Н. А., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Платэ Н. А.//Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 153.
3. Simon R., Coles H.//J. Polymer Sci. B. 1989. V. 27. № 9. P. 1823.
4. Kreuzburg Ch., Kosfeld R., Kentgens A., Veeman W.//Macromolecules. 1990. V. 23. № 20. P. 4363.
5. Платэ Н. А.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1795.
6. Медведев Г. А.//Дис....канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1990. 173 с.
7. Даринский А. А., Готлиб Ю. Я., Люлин А. В., Неелов И. М.//Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1211.
8. Даринский А. А., Готлиб Ю. Я., Люлин А. В., Клушин Л. И., Неелов И. М.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2289.
9. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986.
10. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М., 1947. С. 117.
11. Fixman M.//J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 4. P. 1527, 1538.
12. Балабаев Н. К., Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Неелов И. М.//Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2194.
13. Даринский А. А., Неелов И. М., Клушин Л. И.//Матер. II Всесоюз. совещ. «Математические методы исследования полимеров». Пущино, 1982. С. 87.

Институт высокомолекулярных соединений  
Российской академии наук, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию  
27.08.91

A. A. Darinskii, A. V. Lyulin, I. M. Neelov

BROWNIAN DYNAMICS OF THE POLYMER CHAIN HAVING  
MESOGENIC SIDE GROUPS IN THE LIQUID  
CRYSTALLINE STATE

S u m m a r y

Equilibrium properties, translational and rotational mobility of the polymer chain having mesogenic side groups in the external orienting field of the quadrupole type affecting only the side groups have been simulated by computer by Brownian dynamics method. In the field the side groups are oriented along the field direction and in the contrary direction. The order parameter for side groups in the polymer chain coincides with the corresponding values for particular mesogens not connected into a chain. The backbone units are ordered in the plane being perpendicular to the field direction. The ratio of the mean-square translational displacement of the side groups and backbone units in the direction perpendicular to the field to the displacement along the field increases with an increase of the field amplitude — the anisotropy of the translational mobility is observed. The study of the anisotropy of the rotational mobility of side groups under the action of a field shows an increase of times of longitudinal displacements along the field direction and a decrease of times of lateral displacements with increase of the field amplitude. Both longitudinal and lateral times of rotational relaxation of backbone units increase with increase of the field amplitude.