

УДК 541.64:539.199

ЛОКАЛЬНАЯ ДИНАМИКА ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ВО ВНЕШНEM ДИПОЛЬНОM ПОЛЕ¹

© 1994 г. А. А. Даринский, Ю. Я. Готлиб, А. В. Люлин, И. М. Неелов

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 20.10.93 г.

Развита аналитическая теория, описывающая локальные релаксационные свойства ориентированной дипольным полем свободносочлененной цепи из жестких звеньев с учетом реакций связей. Методом броуновской динамики проведено моделирование конформационных свойств и локальной подвижности такой системы. В поле происходит ориентация звеньев цепи в направлении вдоль поля, параметр порядка для звеньев цепи и степень деформации цепи растет с увеличением амплитуды поля. Исследована вращательная подвижность звеньев цепи. В отличие от динамических свойств цепи, помещенной в сильное поле квадрупольной симметрии, как продольные, так и поперечные по отношению к направлению дипольного поля времена вращательной релаксации звеньев цепи уменьшаются с ростом степени деформации. Спектр времен релаксации нормальных мод цепи расщепляется на две ветви – продольных и поперечных по отношению к направлению внешнего поля движений, имеющих различные зависимости времен релаксации разного масштаба от степени деформации цепи. Развита аналитическая теория, удовлетворительно описывающая полученные в численном эксперименте зависимости времен релаксации от величины дипольного поля.

В серии предыдущих работ [1 - 4] была исследована локальная подвижность свободносочлененной цепи (ССЦ) из жестких элементов в ориентирующем внешнем квадрупольном поле. Такое поле моделирует локальное молекулярное поле, действующее на выделенную цепь (точнее, на мезогенные звенья такой цепи) со стороны других цепей в ЖК-фазе.

Другим, не менее важным типом ориентирующего воздействия, является поле дипольной симметрии. Такого рода внешним воздействиям могут подвергаться субцепи между узлами полимерной сетки, помещенной в растягивающее механическое поле; полимерные цепи, звенья которых обладают постоянным дипольным моментом, помещенные во внешнее электрическое поле. Наконец, существуют экспериментальные данные [5], свидетельствующие о том, что звенья развязок-спайсеров между мезогенными группами линейных ЖК-полизифиров также упорядочиваются при образовании ЖК-фазы. Можно полагать, что в отличие от квадрупольного поля, действующего на мезогенные группы, на звенья развязки действует некоторое растягивающее и ориентирующее поле, сходное с дипольным.

В работах Пинкуса [6] и Рабина [7] рассматривалось динамическое поведение полимерной цепи в растягивающем поле. Был получен спектр времен релаксации нормальных мод полимерной цепи с объемными и гидродинамическими вза-

модействиями. Изменение спектра при растяжении связывалось с ослаблением гидродинамических и объемных взаимодействий. Модель [6, 7] развита для цепи в растворе, если растяжение не очень велико, т.е. характерный размер ξ в цепи – радиус блоба натяжений ("tensile blob"), $\xi = kT/f$, где f – растягивающая сила, велик по сравнению с жестким участком l . Гидродинамические и объемные взаимодействия учитываются только на масштабах, меньших ξ .

В настоящей работе рассмотрена модель цепи из жестких звеньев без гидродинамических и объемных взаимодействий. Основной эффект, который учитывает эта модель – изменение упругих свойств цепи при растяжении. Такая модель применима для цепи в расплаве, где гидродинамические и объемные взаимодействия экранируются межмолекулярными взаимодействиями. Для цепей в растворе такая модель применима при достаточно сильных растяжениях, когда размер блоба натяжений ξ оказывается порядка длины жесткого участка l . Предложена приближенная аналитическая теория для описания локальных релаксационных свойств этой модели. Аналитические результаты сопоставлены с результатами моделирования на ЭВМ методом броуновской динамики.

МОДЕЛЬ, УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ И ИХ АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ

Рассмотрим свободносочлененную цепочку из N жестких звеньев длины l , соединяющих $N + 1$ центров вязкого сопротивления (ЦВС) с коэффи-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5797).

циентами трения ζ . На каждое звено цепи действует ориентирующее дипольное поле, полная энергия цепи U_d в таком поле аддитивно складывается из энергий отдельных звеньев

$$U_d = -U_0 \sum_{i=1}^N \cos \psi_i. \quad (1)$$

Здесь U_0 – амплитуда поля, ψ_i – угол ориентации i -го звена цепи относительно направления внешнего поля. В поле (1) звенья цепи ориентируются преимущественно в направлении поля, в отличие от ориентации квадрупольным полем [1]

$$U_q = -U_0 \sum_{i=1}^N \cos^2 \psi_i,$$

где ориентации звеньев по направлению поля и против него равновероятны.

Уравнение движения для i -го ЦВС модели имеет вид

$$\zeta \ddot{r}_i + \sum_{j=1}^N \lambda_j \partial \Phi_j / \partial \dot{r}_i + \partial U_d / \partial \dot{r}_i = \bar{F}_i^{bp}. \quad (2)$$

Здесь \dot{r}_i – радиус-вектор i -го ЦВС; λ – множитель Лагранжа, отвечающей фиксации длины связи; Φ_j – уравнение j -й связи.

$$\Phi_j = 1/2 [(\dot{r}_{j+1} - \dot{r}_j)^2 - l^2] = 0; \quad (3)$$

$\bar{F}_i^{bp} = -kT \partial \ln \rho / \partial \dot{r}_i$ – случайная сила, действующая на i -й ЦВС цепи; $\rho = \rho(\{r_i\}, t)$ – неравновесная функция распределения. Как и в работе [1], мы будем рассматривать динамику средних проекций звеньев цепи на направления, параллельное и перпендикулярное растяжению, на фоне постоянно действующего внешнего поля. Эта динамика определяет релаксацию векторных характеристик цепи (таких как дипольный момент цепи), возмущенных слабым дипольным полем, наложенным на постоянно действующее поле.

Мы приведем вывод уравнений для проекций звеньев на направление поля (продольных проекций) $u_i = x_{i+1} - x_i$. Для поперечных проекций $v_i = y_{i+1} - y_i$ вывод аналогичен. Вычитая друг из друга уравнения движения для соседних ЦВС, для продольных проекций имеем

$$\zeta \ddot{u}_i + 2\lambda_i u_i - \lambda_{i-1} u_{i-1} - \lambda_{i+1} u_{i+1} = F_{i+1,x}^{bp} - F_{i,x}^{bp}. \quad (4)$$

Для получения приближенного аналитического решения системы (4) воспользуемся подходом, предложенным в работе [8]. Усредняя выражение (4) с неравновесной функцией распределения $\rho(\{r_i\}, t)$, для средних проекций получим

$$\zeta \langle \ddot{u}_i \rangle + 2 \langle \lambda_i u_i \rangle - \langle \lambda_{i-1} u_{i-1} \rangle - \langle \lambda_{i+1} u_{i+1} \rangle = 0. \quad (5)$$

Уравнение (5) содержит, кроме $\langle u_i \rangle$, переменные – реакции связей $\langle s_i \rangle = \langle \lambda_i u_i \rangle$. Чтобы получить до-

полнительный ряд уравнений для $\langle s_i \rangle$, умножим выражение (2) скалярно на $\bar{b}_i = \dot{r}_{i+1} - \dot{r}_i$ (\bar{b}_i – вектор, направленный вдоль i -го звена цепи) и затем на u_i и усредним с функцией ρ . При этом учтем, что

$$(\dot{b}_i \bar{b}_i) = 1/2 d/dt (\bar{b}_i^2) = 0 \quad (6)$$

и используем следующие аппроксимации:

$$\langle \lambda_i \bar{b}_i \bar{b}_i u_i \rangle \approx l^2 \langle s_i \rangle, \quad (7a)$$

$$\langle \lambda_{i \pm 1} \bar{b}_{i \pm 1} \bar{b}_i u_i \rangle \approx \langle u_i^2 \rangle \langle s_{i \pm 1} \rangle. \quad (7b)$$

В результате получаем систему уравнений

$$\begin{cases} \zeta \langle \ddot{u}_i \rangle + 2 \langle s_i \rangle - \langle s_{i-1} \rangle - \langle s_{i+1} \rangle = 0, \\ 2l^2 \langle s_i \rangle - \langle s_{i-1} \rangle \langle u_i^2 \rangle - \langle s_{i+1} \rangle \langle u_i^2 \rangle = 4kT \langle u_i \rangle. \end{cases} \quad (8)$$

Раскладываем величины $\langle s \rangle$, $\langle u \rangle$, $\langle u^2 \rangle$ вблизи равновесных в поле U_d значений. В линейном приближении

$$\langle s_i \rangle = \langle s \rangle_0 + \langle \delta s_i \rangle, \quad (9a)$$

$$\langle u_i \rangle = \langle u \rangle_0 + \langle \delta u_i \rangle, \quad (9b)$$

$$\langle u_i^2 \rangle = \langle u \rangle_0^2 + 2 \langle u \rangle_0 \langle \delta u_i \rangle + \langle \delta u_i^2 \rangle, \quad (9c)$$

где $\langle s \rangle_0$, $\langle u \rangle_0$ и $\langle u^2 \rangle_0$ – равновесные, не зависящие от положения элемента в цепи величины. Усреднение здесь проводится с равновесной функцией распределения $\rho(\{\psi_i\})$, полностью определяемой потенциалом (1)

$$\begin{aligned} \rho(\{\psi_i\}) &= \exp(-U_d/kT) = \\ &= \exp \left(U_0/kT \sum_{i=1}^N \cos \psi_i \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Для $\langle s \rangle_0$, $\langle u \rangle_0$ и $\langle u^2 \rangle_0$ с помощью уравнения (10) получаем

$$\langle s \rangle_0 = U_0/l, \quad (11a)$$

$$\langle u \rangle_0/l = \operatorname{cth}(U_0/kT) - KT/U_0 = L(U_0/kT), \quad (11b)$$

$$\langle u^2 \rangle_0/l^2 = 1 - 2KT/U_0 \operatorname{cth}(U_0/kT) + 2(U_0/kT)^2, \quad (11c)$$

где $L(\alpha) = \operatorname{cth}(\alpha) - 1/\alpha$ – функция Ланжеvена. В выражение (9c) входит величина $\langle \delta u_i^2 \rangle$. Строго говоря, необходимо было бы написать уравнение для $\langle \delta u_i^2 \rangle$, которые в свою очередь выражались бы через моменты более высокого порядка и т.д. Для обрыва цепочки уравнений используем следующее приближение. Положим $\langle \delta u_i^2 \rangle$ равной соответствующей равновесной величине $\langle \delta u^2 \rangle_0$, тем самым считая, что все квадратичные по u функции уже отрелаксированы. Тогда

$$\langle u_i^2 \rangle = \langle u^2 \rangle_0 + 2 \langle u \rangle_0 \langle \delta u_i \rangle.$$

В результате получим систему двух уравнений, в которые входят только приращения проекций $\langle \delta u \rangle$ и реакций связей $\langle \delta s \rangle$. Для длинных цепей

(пренебрегая краевыми эффектами) введем нормальные моды

$$q_u(\psi_p) = 1/\sqrt{N} \sum_{k=1}^N \exp(ik\psi_p) \langle \delta u_k(t) \rangle, \quad (12a)$$

$$q_s(\psi_p) = 1/\sqrt{N} \sum_{k=1}^N \exp(ik\psi_p) \langle \delta s_k(t) \rangle, \quad (12b)$$

где ψ_p означает сдвиг фаз между соседними элементами. Так как уравнения системы (8) не содержат временных производных от переменных $\langle s_i \rangle$, релаксационный спектр состоит из одной ветви. Сами времена релаксации равны

$$\tau_{U_0}^{\parallel}(\psi) = \zeta l^2 / 4kT \{ (U_0/kT) (\langle u \rangle_0/l) + 1 \}^{-1} \times \\ \times \{ 1 - (\langle u^2 \rangle_0/l^2) \cos \psi \} / (1 - \cos \psi). \quad (13)$$

Можно получить систему уравнений, аналогичную (8), и для отдельной жесткой гантели длины l , соединяющей два ЦВС с коэффициентами ζ и моделирующей звено цепи

$$\begin{cases} \zeta \langle \ddot{u} \rangle + 2 \langle s \rangle - 2 U_0/l = 0, \\ \langle s \rangle l^2 - U_0/l \langle u^2 \rangle = 2kT \langle u \rangle \end{cases} \quad (14)$$

и

$$\langle \delta u \rangle(t) = \langle \delta u \rangle(0) \exp(-t/\tau_{U_0}^{\parallel}), \quad (15)$$

где

$$\tau_{U_0}^{\parallel}(U_0) = \zeta l^2 / 4kT \{ (U_0/kT) (\langle u \rangle_0/l) + 1 \}^{-1} \quad (16)$$

– время продольной релаксации гантели в дипольном поле. Это время убывает с ростом деформации цепи. Выражение (13) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \tau_{U_0}^{\parallel}(\psi_p) = \\ = \tau_{U_0}^{\parallel}(U_0) \{ 1 - \langle u^2 \rangle_0 / l^2 \cos \psi_p \} / (1 - \cos \psi_p). \end{aligned} \quad (17)$$

Из соотношения (17) видно, что времена релаксации продольных мод одного и того же масштаба Λ_p , где $\Lambda_p = N/p = \pi N / (\psi_p(N+1)) \equiv \pi / \psi_p$, $p = 1, \dots, N$, уменьшаются с ростом степени деформации цепи (амплитуды U_0).

Для обрыва цепочки уравнений можно использовать другое приближение – квазиравновесная связь приращений $\langle \delta u^2 \rangle$ и $\langle \delta u \rangle$, а именно

$$\langle \delta u_i^2 \rangle = \langle \delta u^2 \rangle_0 + 1/l^2 \{ \delta \langle u^2 \rangle_0 / \delta \langle u \rangle_0 \} \langle \delta u \rangle. \quad (18)$$

В отличие от первого приближения рассматривается начальный этап релаксации функции $\langle u \rangle$, когда существенным является релаксация квадратичных по u функций. В этом случае для време-

ни продольной релаксации отдельной гантели получаем

$$\begin{aligned} \tau_1^{\parallel}(U_0) = \zeta l^2 / 4kT \times \\ \times \{ (U_0/kT) [\langle u \rangle_0/l + f(U_0/kT)] + 1 \}^{-1}, \end{aligned} \quad (19)$$

где

$$\begin{aligned} f(\alpha) = \{ 1/\alpha \operatorname{cth}^2 \alpha + 1/\alpha^2 \operatorname{cth} \alpha - \\ - 1/\alpha - 2/\alpha^3 \} / \{ 1 - \operatorname{cth}^2 \alpha + 1/\alpha^2 \}. \end{aligned} \quad (20)$$

Легко показать, что выражение для продольного спектра времен релаксации сохранит вид (17), если в качестве τ_1^{\parallel} использовать выражение (19). Отметим, что во втором случае (при квазиравновесной связи $\langle \delta u^2 \rangle$ и $\langle \delta u \rangle$) времена релаксации τ_1^{\parallel} меньше, так как они определяют начальный наклон релаксационных зависимостей $\langle u(t) \rangle$.

Для поперечных по отношению к направлению поля смещений аналогично выражениям (4) – (7) получаем

$$\tau_1^{\perp}(U_0) = \zeta l^2 / 4kT \{ (U_0/2kT) [\langle u \rangle_0/l] + 1 \}^{-1}, \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \tau_{U_0}^{\perp}(\psi_p) = \\ = \tau_1^{\perp}(U_0) \{ 1 - \langle v^2 \rangle_0 / l^2 \cos \psi_p \} / (1 - \cos \psi_p), \end{aligned} \quad (22)$$

где $\tau_1^{\perp}(U_0)$ – поперечное время релаксации отдельной жесткой гантели в дипольном поле, а $\langle v^2 \rangle_0 = \langle (y_{i+1} - y_i)^2 \rangle_0$ – среднеквадратичная проекция вектора, направленного вдоль звена, на направление, перпендикулярное ориентирующему полю. В отличие от “продольной” релаксации проблема связи $\langle \delta v \rangle$ и $\langle \delta v^2 \rangle$ не возникает в силу малости квадратичных поперечных флуктуаций по сравнению с линейными.

Полученные результаты проверяли непосредственно в численном эксперименте – уравнения (2) и (3) решали численно на ЭВМ.

РАСЧЕТ МЕТОДОМ БРОУНОВСКОЙ ДИНАМИКИ

Рассмотрена помещенная в дипольное поле (формула (1)) свободно-сочлененная полимерная цепь из $N = 16$ жестких звеньев длиной l , на концах которых расположены ЦВС ζ (рис. 1); объемные взаимодействия не учитывали.

На ЭВМ “CYBER-172” численно решали систему уравнений Ланжевена (2) для движения звеньев цепи в поле (1) совместно с уравнениями реакций связей (3). Алгоритм решения задачи аналогичен изложенному в работах [1, 2]. Начальную конформацию цепи, т.е. набор углов $\Psi = \{\psi_i, i = 1, \dots, N\}$, задавали равновесной при данной амплитуде поля U_0 , т.е. выбирали с вероятностью $p(\{\psi_i\})$. Усреднение по фазовой траектории позволяет определить как равновесные, так и динамические характеристики цепи.

Для каждой величины амплитуды поля U_0 проведено 8 расчетов по 30000 шагов каждый (величина шага $\Delta t = 0.005t_0$, где $t_0 = \zeta^2/kT$ – временной параметр задачи). Амплитуду поля U_0 варьировали в численном эксперименте от 0 до $6kT$.

Кроме цепочки, проведено моделирование отдельной жесткой гантели ($N = 1$) длины l , соединяющей два ЦВС с коэффициентами трения ζ и помещенной в ориентирующее поле (1).

РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА

В дипольном поле (1) происходит ориентация звеньев цепи или отдельной гантели в направлении поля, конформация цепи становится анизотропной. В данной работе в качестве меры ориентации выбран средний квадрат деформации цепи как целого

$$\epsilon = \langle h^2 \rangle_0 / (N^2 l^2), \quad (23)$$

где $\langle h^2 \rangle_0$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи. В отсутствие поля $\epsilon(U = 0) = Nl^2/N^2 l^2 = 1/N \equiv 0$, а при $U_0 \rightarrow \infty \epsilon(U_0 \rightarrow \infty) = 1$. Отметим, что в квадрупольном поле для свободносочлененной цепи $\langle h^2 \rangle_0 = Nl^2 = \text{const}$, поэтому $\epsilon = 1/N \equiv 0$ независимо от амплитуды ориентирующего поля (рис. 2).

Рассчитаны среднеквадратичные проекции расстояния между концами цепи на направление поля $\langle h_{\parallel}^2 \rangle$ и на перпендикулярное направление $\langle h_{\perp}^2 \rangle$. С ростом деформации цепи продольная проекция увеличивается, а поперечная уменьшается. Для свободносочлененной цепи

$$\begin{aligned} \langle h_{\parallel}^2 \rangle_0 &= \sum_{i,j=1}^N \langle u_i u_j \rangle_0 = \sum_{i=1}^N \langle u_i^2 \rangle_0 + 2 \sum_{i < j} \langle u_i \rangle_0 \langle u_j \rangle_0 = \\ &= N \langle u^2 \rangle_0 + N(N-1) \langle u \rangle_0^2, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \epsilon &= (\langle h_{\parallel}^2 \rangle_0 + 2 \langle h_{\perp}^2 \rangle_0) / (N^2 l^2) = \\ &= 1 / (Nl^2) (l^2 + (N-1) \langle u \rangle_0^2). \end{aligned} \quad (25)$$

Для поперечных проекций $\langle v \rangle_0 = \langle y_{i+1} - y_i \rangle_0 = 0$ (в силу симметрии) и

$$\langle v^2 \rangle_0 = (l^2 - \langle u^2 \rangle_0) / 2. \quad (26)$$

Совпадение величин $\langle h_{\parallel}^2 \rangle_0$, ϵ , $\langle u \rangle_0$, $\langle u^2 \rangle_0$, полученных в численном эксперименте и вычисленных по выражениям (24), (25) и (11) (рис. 2) свидетельствует о достаточно представительном участке фазовой траектории, по которому происходит усреднение.

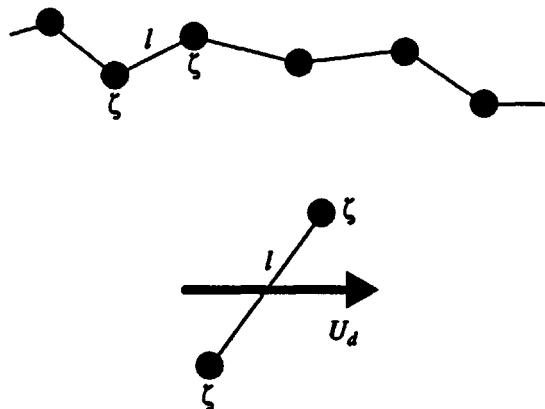


Рис. 1. Модель свободносочлененной цепи из жестких звеньев в дипольном поле.

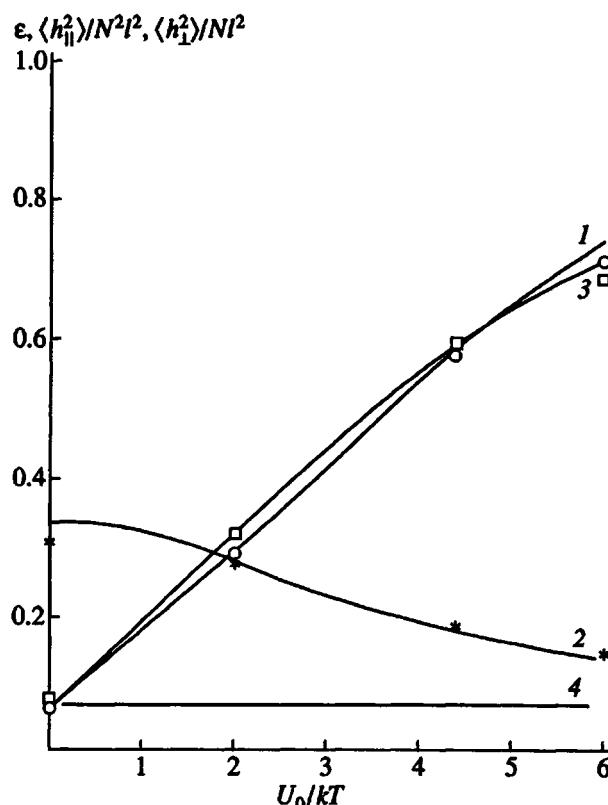


Рис. 2. Конформационные характеристики цепи: продольные (1) и поперечные (2) среднеквадратичные размеры цепи; степень деформации цепи ϵ в дипольном (3) и квадрупольном (4) полях. Сплошные линии – теоретические зависимости.

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ЗВЕНЬЕВ ЦЕПИ

Для изучения вращательной подвижности звеньев ССЦ в дипольном поле, в численном эксперименте рассчитывали ориентационные временные корреляционные функции $P_1^{\parallel}(t)$ и $P_1^{\perp}(t)$ для

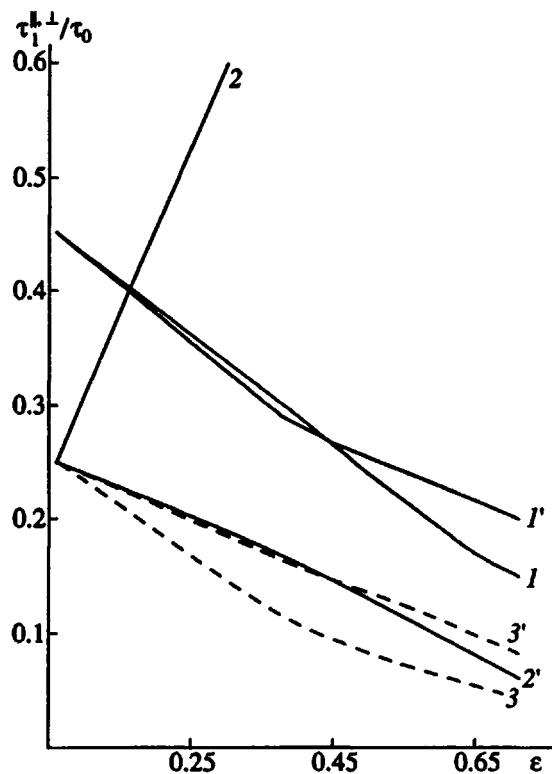


Рис. 3. Времена вращательной релаксации для звена в середине цепи в дипольном поле (результаты численного эксперимента) τ_1^{\parallel} (1) и τ_1^{\perp} (1'). Для сравнения приведены времена релаксации отдельной гантели в квадрупольном (2, 2') и дипольном (3, 3') полях τ_1^{\parallel} (2, 3) и τ_1^{\perp} (2', 3').

проекций векторов, направленных вдоль звена цепи, на направление поля и перпендикулярное направление

$$P_1^{\parallel}(t) = \{ \langle \cos \psi(0) \cos \psi(t) \rangle - \\ - \langle \cos \psi \rangle^2 \} / \{ \langle \cos^2 \psi \rangle - \langle \cos \psi \rangle^2 \}, \quad (27a)$$

$$P_1^{\perp}(t) = \langle \cos \beta(0) \cos \beta(t) \rangle / \langle \cos^2 \beta \rangle. \quad (27b)$$

Здесь скобки $\langle \rangle$ означают усреднение как по начальному, так и по конечному (в момент t) состо-

янию; ψ – угол, составляемый звеном цепи с полем; β – угол относительно перпендикулярного направления.

Времена релаксации функций $P_1^{\parallel, \perp}$, соответствуют характерным временам дипольической релаксации звеньев макромолекулы, в которой имеется полярное звено с ненулевой проекцией дипольного момента на ось звена (или случайно расположенные по цепи дипольные моменты) и которая помещена в слабое электрическое поле, направленное вдоль (или соответственно перпендикулярно) направления внешнего ориентирующего дипольного поля – направления деформации.

Для отдельного звена-гантели полученные в численном эксперименте зависимости $\ln P_1^{\parallel, \perp}(t)$ оказываются линейными во всем интервале изменений U_0 , т.е. характеризуются единственным временем релаксации (τ_1^{\parallel} и τ_1^{\perp} соответственно).

Для звена, включенного в цепь, зависимости $P_1^{\parallel}(t)$ и $P_1^{\perp}(t)$ неэкспоненциальны (соответственно $\ln P_1^{\parallel}(t)$ и $\ln P_1^{\perp}(t)$ нелинейны), т.е. в релаксации этих функций проявляется спектр времен релаксации.

Времена релаксации τ_1^{\parallel} и τ_1^{\perp} функций $P_1^{\parallel}(t)$ и $P_1^{\perp}(t)$, измеренные по их спаду в e раз, убывают с ростом степени деформации ϵ как для звена цепи, так и для отдельной гантели (рис. 3, табл. 1). Наблюдаются хорошее согласие между величинами τ_1^{\perp} , полученными в численном эксперименте и вычисленными аналитически по уравнению (21) (табл. 2). Что касается времен продольной релаксации, то хорошее согласие наблюдается между результатами численного эксперимента и формулой (16). Квазиравновесное приближение, определяющее начальный наклон функций $P_1^{\parallel}(t)$, дает заниженное значение времени τ_1^{\parallel} (табл. 2). (В численном эксперименте быстрый начальный этап релаксации функции P_1^{\parallel} не виден.)

В случае квадрупольного поля характерные времена продольной ориентационной релаксации

Таблица 1. Времена вращательной релаксации ($\tau_1^{\parallel, \perp}$), минимальные и максимальные времена релаксации нормальных мод ($\tau_{(0)}^{\parallel, \perp}$, $\tau_{(\pi)}^{\parallel, \perp}$)*

U_0/kT	ϵ	$\tau_1^{\parallel}^{**}$	$\tau_1^{\perp}^{**}$	$\tau_1^{\parallel}^{***}$	$\tau_1^{\perp}^{***}$	$\tau^{\parallel}(0)$	$\tau^{\parallel}(\pi)$	$\tau^{\perp}(0)$	$\tau^{\perp}(\pi)$
0	0.06	0.25	0.25	0.45	0.45	8.4	0.2	7.5	0.21
2	0.3	0.12	0.18	0.35	0.3	4.3	0.15	6.9	0.16
4.4	0.6	0.05	0.11	0.17	0.22	1.8	0.1	4.8	0.1
6	0.7	0.04	0.08	0.15	0.20	0.96	0.07	3.9	0.07

* В единицах $\tau_0 = \zeta^2/kT$.

** Гантель.

*** Среднее звено ССЦ.

τ_1^{\parallel} растут, а поперечные времена τ_1^{\perp} уменьшаются в увеличении степени порядка (1). В работе [1] этот эффект связан с существованием двух механизмов вращательной подвижности: 1) переориентации звеньев цепи, сопровождающейся переходом через потенциальный барьер квадрупольного поля $\sim \cos^2 \psi$; 2) вращательно-колебательных движений вблизи дна потенциальной ямы, создаваемой полем (когда меняется лишь угол β и вращение происходит при постоянном ψ , либо возможны колебания с изменением ψ).

Первый механизм определяет релаксацию функции $P_1^{\parallel}(t)$ и времена τ_1^{\parallel} растут с повышением степени порядка S . Второй механизм является определяющим при релаксации $P_1^{\perp}(t)$, и с ростом S (т.е. крутизна ямы) времена τ_1^{\perp} убывают (рис. 3).

В дипольном поле движение происходит внутри одной потенциальной ямы, поэтому как релаксация P_1^{\parallel} , так и релаксация P_1^{\perp} ускоряется по сравнению с движением свободной частицы.

Включение звена в цепь приводит к увеличению абсолютных значений его времен релаксации $\tau_1^{\parallel, \perp}$. При этом если времена релаксации концевых звеньев близки к временам релаксации гантели, то для звена в середине цепи они в ~3 раза больше соответствующих времен релаксации гантели (табл. 1).

СПЕКТР ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ НОРМАЛЬНЫХ МОД ЦЕПИ

Для получения спектра времен релаксации нормальных мод в численном эксперименте нужно вычислять корреляционные функции для нормальных мод

$$C_p^{\parallel}(t) = \langle q_p^{\parallel}(0)q_p^{\parallel}(t) \rangle, \quad (28a)$$

$$C_p^{\perp}(t) = \langle q_p^{\perp}(0)q_p^{\perp}(t) \rangle, \quad (28b)$$

где

$$q_p^{\parallel}(t) = \sqrt{2/N+1} \sum_{k=1}^N \sin(\pi kp/(N+1)) \langle u_k(t) \rangle, \quad (29a)$$

$$q_p^{\perp}(t) = \sqrt{2/N+1} \sum_{k=1}^N \sin(\pi kp/(N+1)) \langle v_k(t) \rangle. \quad (29b)$$

Корреляционные функции $C_p^{\perp}(t)$ и $C_{2k}^{\perp}(t)$ практически экспоненциальны. Это означает, что соответствующие выражения (28) действительно являются нормальными модами. Функции $C_{2k+1}^{\perp}(t)$ (т.е. моды с нечетными номерами) при больших временах выходят на асимптоту, отличную от нуля. Причину такого "эффекта четности"

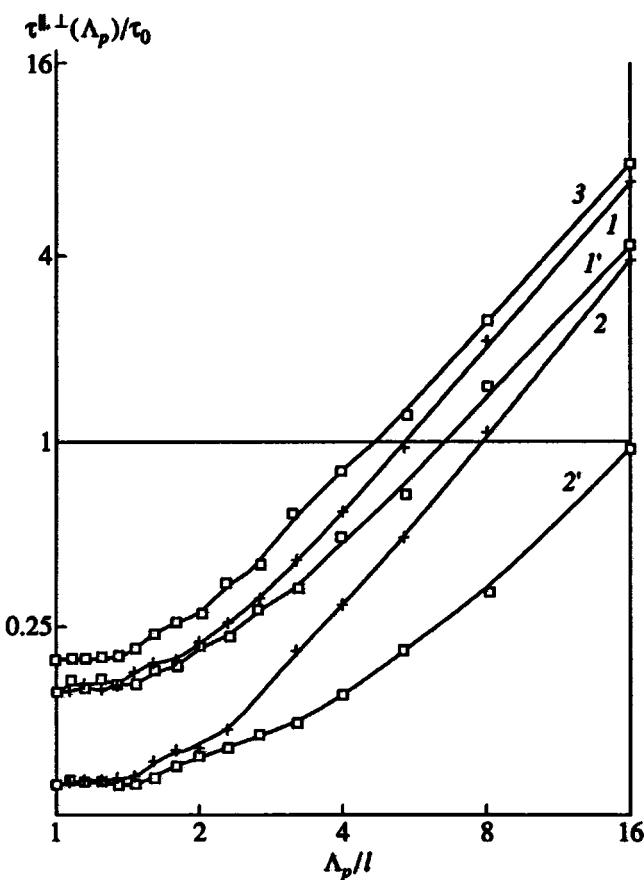


Рис. 4. Поперечный (1, 2) и продольный (1', 2') спектры времен релаксации цепи в дипольном поле при значениях $U_0/kT = 2$ (1, 1'); 6 (2, 2') и 0 (3).

для продольных мод понять нетрудно. Действительно,

$$\begin{aligned} \langle q_p^{\parallel} \rangle &\sim \sum_{j=1}^N \exp(ij\psi_p) \langle u_j \rangle = \\ &= \langle u \rangle \sum_{j=1}^N \exp(ippj/(N+1)). \end{aligned} \quad (30)$$

Таблица 2. Времена вращательной релаксации, полученные в численном эксперименте и найденные аналитически

U_0/kT	$\tau_1^{\parallel}(U_0)/\tau_1^{\parallel}(0)$			$\tau_1^{\perp}(U_0)/\tau_1^{\perp}(0)$	
	численный эксперимент	теория		численный эксперимент	теория
		(16)	(19)		
2	0.48	0.48	0.25	0.72	0.65
4.4	0.21	0.23	0.11	0.44	0.37
6	0.18	0.17	0.08	0.33	0.29

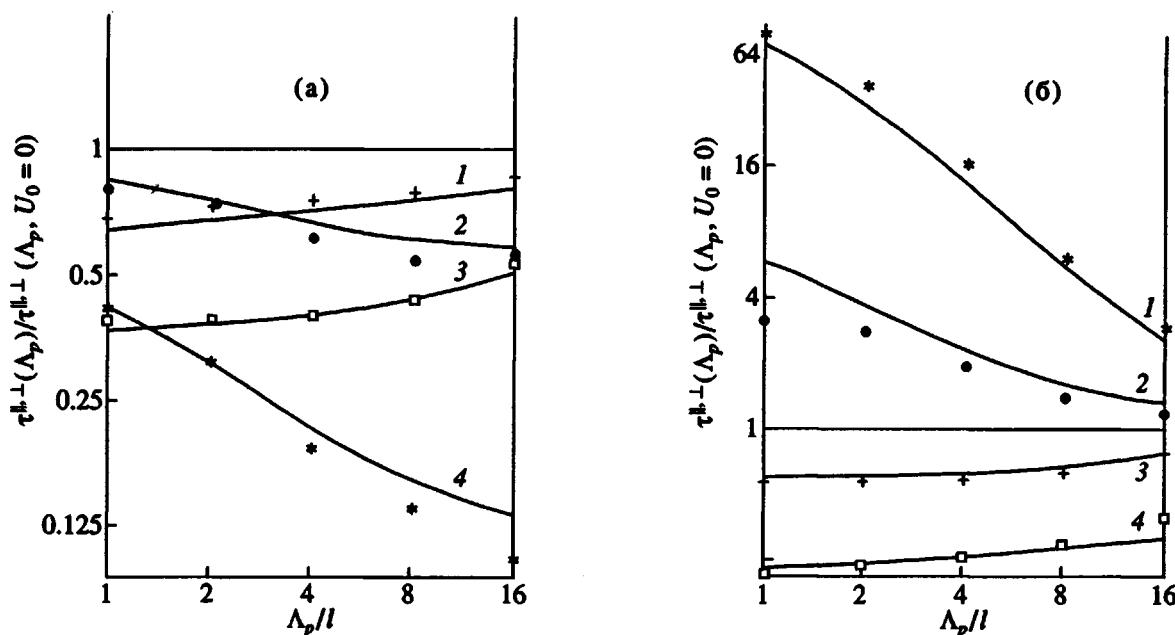


Рис. 5. Поперечный (1, 3) и продольный (2, 4) спектры времен релаксации нормальных мод в дипольном поле при степенях деформации $\epsilon = 0.3$ (1, 2) и 0.7 (3, 4) (а), а также продольный (1, 2) и поперечный (3, 4) спектры времен релаксации нормальных мод в квадрупольном поле при значениях параметра порядка $S = 0.7$ (1, 4) и 0.3 (2, 3) (б). Сплошные линии – аналитические зависимости.

Сумма в выражении (30) легко вычисляется,

$$\langle q_p^{\parallel} \rangle = N/2 \sin \pi p/2 \times \cos \{ \pi p(N-1)/(2(N+1)) \} \langle u \rangle \quad (31)$$

$$\text{Тогда при } t \rightarrow \infty \quad C_p^{\parallel}(t) \rightarrow \langle q_p^{\parallel} \rangle^2 \quad (32)$$

и в зависимости от четности p ,

$$C_p^{\parallel}(t) \rightarrow \begin{cases} 0, & p = 2k, \\ \text{const} \neq 0, & p = 2k+1. \end{cases} \quad (33)$$

Времена релаксации продольных и поперечных нормальных мод определялись в численном эксперименте по спаду в e раз корреляционной функции $C_{2k+1}^{\parallel}(t)$ (здесь $C_{2k+1}^{\parallel}(t) = \langle q_{2k+1}^{\parallel}(0) q_{2k+1}^{\parallel}(t) \rangle - \langle q_{2k+1}^{\parallel} \rangle^2$). С ростом степени деформации цепи и продольные, и поперечные времена релаксации уменьшаются (рис. 4). Это согласуется с выражениями (17) и (22). Удовлетворительное количественное согласие с результатами численного эксперимента получается, если в качестве времени τ_i^{\parallel} в уравнение (22) подставить время релаксации не для отдельной гантели, а для звена, включенного в цепь (рис. 5а). Выражение (22) удовлетворительно описывает полученные в численном эксперименте спектральные зависимости для времен релаксации поперечных нормальных мод.

Уменьшение как продольных, так и поперечных времен релаксации с ростом степени деформации цепи связано с единственным механизмом

подвижности в случае “дипольной” ориентации звеньев цепи. В случае ориентации квадрупольным полем, времена релаксации, связанные с преодолением потенциального барьера, существенно возрастают с повышением степени ориентации (рис. 5б), тогда как времена релаксации поперечных мод ведут себя аналогично соответствующим временам при действии дипольного поля [1].

Авторы выражают искреннюю благодарность Т.М. Бирштейн за ценные критические замечания и советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Нелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1211.
2. Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Нелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 18.
3. Darinskii A.A., Lyulin A.V. // Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 702.
4. Darinskii A., Gotlib Yu., Lukyanov M., Lyulin A., Neelov I. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1993. V. 91. P. 13.
5. Шилов С.В., Бирштейн Т.М., Волчек Б.З., Горюнов А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 659.
6. Pincus P. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 3. P. 386.
7. Rabin Y., Dash J.W. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 3. P. 442.
8. Gotlib Yu.Ya., Darinsky A.A., Klushin L.I., Neelov I.M. // Acta Polymerica. 1984. V. 35. № 2. P. 124.

Local Dynamics of Polymer Chain in an External Dipole Field

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

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – An analytical theory is developed that describes local relaxation properties of a freely jointed chain composed of rigid units and oriented by a dipole field. The theory takes into account the bond reactions. The conformation properties and local mobilities of such system were modeled by the method of brownian dynamics. The chain segments are oriented along the field. The order parameter of the segments and the degree of chain deformation increase with the field amplitude. The rotational mobility of the chain segments was studied. In contrast to the dynamic properties of a chain exposed to a strong field of the quadrupole symmetry, both longitudinal and transverse (with respect to the dipole field direction) rotational relaxation times of the chain segments decrease with increasing degree of deformation. The spectrum of relaxation times of the normal modes of the chain splits into two branches, corresponding to the longitudinal and transverse motions relative to the direction of the external field. The two branches are characterized by different dependences of the relaxation times of various scales on the degree of chain deformation. An analytical theory is presented that satisfactorily describes the dependence of the relaxation time on the dipole field strength obtained in a numerical experiment.