

УДК 541.64:539.199

РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА И СПЕКТР ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В КВАДРУПОЛЬНОМ ПОЛЕ. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ¹

© 1997 г. А. А. Даринский*, А. В. Люлин*, Ф. И. Торчинский*, А. И. Неелов*, R. Cook**

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

**Livermore National Laboratory
Livermore, U.S.A.

Поступила в редакцию 14.10.96 г.
Принята в печать 11.12.96 г.

Методом броуновской динамики исследованы статистические свойства, локальная ориентационная подвижность звеньев и спектры времен релаксации модельной полимерной цепи с заторможенным внутренним вращением в сильном внешнем поле квадрупольной симметрии. С ростом амплитуды внешнего поля происходит ориентация звеньев цепи, при этом параметр порядка оказывается несколько меньше соответствующего значения для свободносочлененной цепи в квадрупольном поле той же амплитуды. Изменение ориентационной подвижности звеньев с ростом внешнего поля (и параметра порядка) способствует увеличению характерных времен для проекций на направление поля (“продольная” релаксация) и уменьшению времен для проекций на перпендикулярное направление (“поперечная” релаксация). Наложение квадрупольного поля приводит к расщеплению спектра рязовских нормальных мод на продольный и поперечный. Времена релаксации поперечных нормальных мод уменьшаются с ростом ориентации, а продольных – увеличиваются. Это связано с наличием двух механизмов ориентационной подвижности в квадрупольном поле – движений малой амплитуды вблизи минимума потенциальной энергии и переходов через барьер внешнего квадрупольного поля.

Как известно, ориентирующее воздействие на полимерные цепи могут оказывать внешние механические, электрические, магнитные поля. Локальное молекулярное поле, действующее на выделенную полимерную цепь со стороны ориентированного окружения (например, в полимерной ЖК-системе (поле Майера–Заупе)), в растянутых и ориентированных аморфных прослойках аморфно-кристаллических полимеров, в растянутых полимерных сетках, в полимерных слоях, пришитых к поверхности, при большой густоте пришивки, также может рассматриваться как некоторое дополнительное ориентирующее внешнее поле, имеющее квадрупольную симметрию [1]. Существуют экспериментальные данные [2, 3] о влиянии ориентации на равновесные и динамические свойства полимерной цепи.

В теоретических исследованиях статистических и динамических свойств деформированных и ориентированных полимерных систем обычно используются упрощенные модели цепи, такие как свободносочлененная цепь (ССЦ) из жестких звеньев или поворотно-изомерные решеточные

модели [4–7]. Применение этих моделей для описания динамики полимерной цепи [8, 9] связано с рядом приближений, поэтому в последние годы для теоретического изучения подвижности ориентированных полимерных систем широко используются методы математического моделирования на ЭВМ – методы молекулярной и броуновской динамики (МД и БД) [10–18]. В работах [10–12] методом МД изучена локальная поступательная и вращательная подвижность ориентированных внешним полем коротких фрагментов полимерных цепей, в работах [13–17] методом БД исследована локальная подвижность и спектры времен релаксации ССЦ из жестких элементов и цепи с фиксированными валентными углами и внешним полем, действующим на боковые группы. Результаты моделирования ориентированных полимерных цепей, полученные методами МД и БД, приведены также в работах [18, 19].

В настоящей работе методом БД изучено влияние сильного ориентирующего квадрупольного поля на структуру и локальную ориентационную подвижность модели полимерной цепи с жесткими связями, фиксированными валентными углами и непрерывным потенциалом внутреннего вращения. На этой же модели методом БД нами [20–22] была изучена динамика цепи во внешнем

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33833) и фонда INTAS (грант 93-2502ext).

растягивающем дипольном поле. Результаты со-поставлены с данными, полученными ранее для модели ССЦ и тетраэдрической решеточной мо-дели.

МОДЕЛЬ И УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ

Рассмотрена модель полимерной цепи из N же-стких валентных связей длины l , с фиксирован-ными тетраэдрическими валентными углами $\beta = 109'28''$ и симметричным потенциалом внутрен-него вращения

$$U_{int} = 1/2 U_{int}^0 \sum_{i=1}^{N-2} (1 - \cos 3\phi_i), \quad (1)$$

с тремя равновероятными поворотными изомера-ми, где ϕ_i – угол внутреннего вращения вокруг i -й валентной связи. Полимерная цепь помещена во внешнее квадупольное поле вида

$$U_{ext} = -U_{ext}^0 \sum_{i=1}^N \cos^2 \theta_i \quad (2)$$

Здесь θ_i – угол между i -м звеном цепи и направле-нием внешнего поля (направлением директора в случае жидкого кристалла), U_{ext}^0 – амплитуда внешнего поля.

Объемные и гидродинамические эффекты в модели не учитываются. Это справедливо для цепей в расплаве, когда такие эффекты экраниру-ются межмолекулярными взаимодействиями. Окружающая макромолекулу среда рассматривается как вязкая матрица и источник случайных броуновских сил (белого шума). В данном случае динамика цепи в поле описывается системой уравнений Ланжевена для координат \mathbf{r}_i элементов цепи с учетом реакций жестких связей и углов. Мы рассматриваем случай большого трения, когда инерционным членом в уравнении Ланжевена можно пренебречь

$$\zeta \ddot{\mathbf{r}}_i + \sum_{s=1}^N \lambda_s \frac{\partial F_s}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{t=1}^{N-1} \mu_t \frac{\partial \Phi_t}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{A}_i, \quad (3)$$

где ζ – коэффициент трения частицы цепи, \mathbf{r}_i – радиус-вектор i -й частицы, $i = 1, \dots, N+1$, F_s и λ_s – урав-нение s -й жесткой связи и множитель Лагранжа для нее

$$F_s = \frac{1}{2} [(r_{s+1} - r_s)^2 - l^2] = 0, \quad s = 1, \dots, N, \quad (4)$$

l – длина связи, Φ_t – уравнение связи для фиксации t -го валентного угла и множитель Лагранжа μ_t для него

$$\Phi_t = \frac{1}{2} [(r_{t+2} - r_t)^2 - 2l^2 \cos^2 \beta / 2] = 0 \quad (5)$$

$$t = 1, \dots, N-1,$$

\mathbf{A}_i – случайная некоррелированная броуновская сила с нулевым средним значением и средним ква-дратом $\langle A_i^2 \rangle = 6k_B T \zeta$, (k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура), U – суммарный по-тенциал всех сил, действующих на звенья цепи

$$U = U_{int} + U_{ext} + U_{Fix}$$

Здесь U_{Fix} – компенсирующий потенциал Фиксма-на, введенный в работе [23] для устранения иска-жений фазового пространства, вносимых жестки-ми валентными связями и фиксированными ва-лентными углами.

Для численного решения на ЭВМ система урав-нений (3) записывалась в конечно-разностном виде. Времена выражались в единицах $\tau_0 = \zeta l / k_B T$, ли-нейные размеры – в единицах длин связей l , энер-гии – в единицах $k_B T$. Временной масштаб τ_0 свя-зан со временем вращательной диффузии отдель-ного жесткого звена – гантеля длиной l . Расчеты проводились для $N = 16, 32$ и 64 при значениях вы-соты барьеров внутреннего вращения $U_{int}^0 = 2, 4, 6$ и амплитудах внешнего поля $U_{ext}^0 = 0, 2, 4, 6$. Для каждого набора параметров N , U_{int}^0 и U_{ext}^0 было про-веденено 10–30 расчетов по 150 – $6000\tau_0$ (в зави-симости от величины U_{int}^0) каждый. Величина шага интегрирования $\Delta t_0 = 0.005\tau_0$. Равновесные и динамические характеристики цепи получались усреднением по траекториям и по начальным ус-ловиям.

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕПИ

В квадупольном поле цепь ориентируется, об-разуя складки; звенья цепи ориентируются преиму-щественно в двух направлениях – вдоль и противово-положно направлению поля. При этом средний ко-синус угла ориентации звеньев цепи $\langle \cos \theta \rangle$ остается равным нулю (рис. 1) и не зависит от высоты ба-рьера внутреннего вращения. В качестве меры локальной ориентации может служить параметр порядка $S = 3/2(\cos^2 \theta - 1/3)$, где усреднение прове-дено по фазовой траектории и по всем звеньям цепи. С увеличением амплитуды поля степень по-рядка возрастает (рис. 1). Из-за фиксации валентно-го угла максимальный параметр порядка $S_{max} = 0.5$ (для транс-конформации всей цепи). Для сопос-тавления с моделью ССЦ (где $S_{max} = 1$) вычислялся

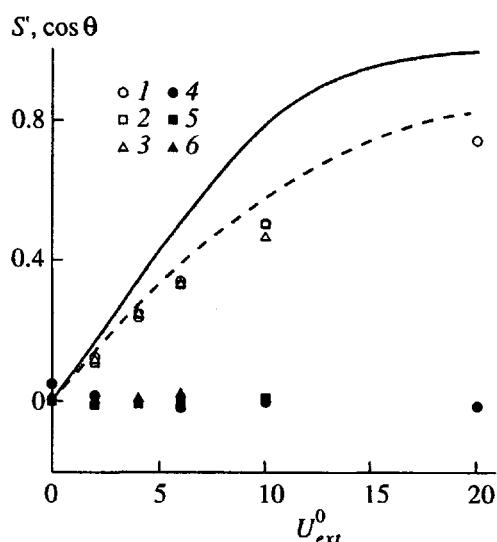


Рис. 1. Зависимость параметра порядка S' (1–3) и среднего косинуса угла ориентации звена цепи относительно направления внешнего поля (4–6) от величины внешнего поля U_{ext}^0 при разных высотах барьера внутреннего вращения $U_{int}^0 = 2$ (1, 4), 4 (2, 5) и 6 (3, 6). Точки – результаты моделирования, сплошная линия – параметр порядка для тетраэдрической решеточной модели, штриховая – параметр порядка для эквивалентной свободносочлененной модели.

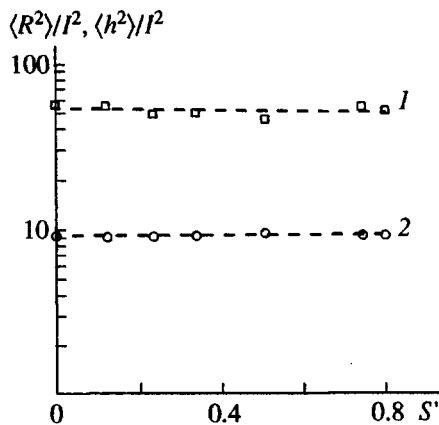


Рис. 2. Квадрат среднего расстояния между концами цепи $\langle R^2 \rangle$ (1) и средний радиус инерции $\langle R^2 \rangle$ (2) как функция параметра порядка S' . $U_{int}^0 = 2$.

либо приведенный параметр порядка $S' = S/S_{max}$, либо параметр порядка для пары звеньев, $S^* = 3/2(\cos^2 \theta - 1/3)$, где θ – угол ориентации вектора $(\mathbf{b}_i + \mathbf{b}_{i+1})$ относительно направления внешнего поля, а \mathbf{b}_i – вектор, направленный вдоль i -го звена цепи. Для *транс*-конформации цепи как S^* , так и S' равны единице. Тем не менее наличие складок ведет к тому, что при одних и тех же значениях

амплитуды внешнего поля параметр порядка S' все же остается немного меньше значения параметра порядка S^* для ССЦ (рис. 1).

Для модели цепи на тетраэдрической решетке, помещенной во внешнее квадрупольное поле, зависимость параметра порядка S' от амплитуды внешнего поля была рассчитана аналитически. Как и в случае дипольного поля [22], поворотноизомерная модель цепи на тетраэдрической решетке оказывается более ориентированной (рис. 1) по сравнению с непрерывными моделями (свободносочлененной и с фиксированными валентными углами).

Размеры цепи можно характеризовать средним квадратом расстояния между концами цепи $\langle h^2 \rangle$ или средним квадратом радиуса инерции $\langle R^2 \rangle$. В квадрупольном поле в отличие от дипольного эти величины не изменяются (рис. 2) с ростом амплитуды поля (параметра порядка S'). В то же время цепь становится более вытянутой вдоль направления поля и сплюснутой в перпендикулярном направлении. Анизотропию формы цепи можно характеризовать, например, отношением квадратов средних проекций цепи на направление поля $\langle h_{par}^2 \rangle$ и на перпендикулярное направление $\langle h_{per}^2 \rangle$ (рис. 3). Как и в случае ССЦ, квадрат параллельной проекции увеличивается с ростом ориентации, а перпендикулярной – уменьшается, причем относительные изменения проекций с повышением степени упорядочения оказываются для обеих моделей практически одинаковыми (рис. 3).

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ЗВЕНА ЦЕПИ

Основное внимание в данной работе удалено исследованию влияния ориентации на динамические свойства полимерной цепи. В изотропном состоянии в отсутствие внешнего поля характеристика локальной ориентационной подвижности цепи может служить косинус угла поворота звена $\theta(t)$ за время t

$$P_1(t) = \langle \cos \theta(t) \rangle \quad (6)$$

При наличии поля в качестве характеристик локальной ориентационной подвижности можно использовать временные корреляционные функции $P_1^{par}(t)$ и $P_1^{per}(t)$ для проекций векторов звеньев на направление поля и на перпендикулярное направление соответственно

$$P_1^{par}(t) = \frac{\langle \cos \theta(0) \cos \theta(t) \rangle - \langle \cos \theta \rangle^2}{\langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \cos \theta \rangle^2} \quad (7)$$

$$P_1^{per}(t) = \frac{\langle \cos \gamma(0) \cos \gamma(t) \rangle - \langle \cos \gamma \rangle^2}{\langle \cos^2 \gamma \rangle - \langle \cos \gamma \rangle^2} \quad (8)$$

Здесь угловые скобки означают усреднение по траектории движения цепи и по всем звеньям в цепи, θ – угол между звеном и полем, γ – угол между звеном и перпендикулярным к полю направлением. Функции $P_1^{par}(t)$ и $P_1^{per}(t)$ характеризуют, например, диэлектрическую релаксацию цепи с одним полярным звеном или со случайным распределением дипольных моментов, помещенной в слабое электрическое поле, направленное вдоль или поперек внешнего ориентирующего поля соответственно.

Как было показано нами ранее [16], для отдельного звена-гантеля, не включенного в цепь, зависимости $\ln P_1^{par}(t)$ и $\ln P_1^{per}(t)$ остаются линейными во всем интервале изменений амплитуды U_{ext}^0 поля, т.е. характеризуются единственным временем релаксации (τ_1^{par} и τ_1^{per} соответственно). Но влияние поля на эти времена различно: времена τ_1^{par} растут, а времена τ_1^{per} убывают с увеличением U_{ext}^0 . Для звена, включенного в ССЦ или в цепь с фиксированным валентным углом, зависимости $\ln P_1^{par}(t)$ и $\ln P_1^{per}(t)$ нелинейны даже в отсутствие поля (рис. 4), т.е. в динамике этих функций проявляется спектр времен релаксации цепи. В качестве временных характеристик можно использовать времена τ_1^{par} и τ_1^{per} , соответствующие временам уменьшения функций (7) и (8) в e раз. Как и для модели ССЦ, времена τ_1^{par} растут, а времена τ_1^{per} падают с увеличением параметра порядка, однако абсолютные значения этих времен для звена в цепи с фиксированным валентным углом заметно превышают (особенно для параллельных проекций) соответствующие значения для звена в ССЦ. Рост высоты барьера внутреннего вращения приводит к дальнейшему повышению τ_1^{par} и τ_1^{per} (при том же U_{ext}^0). Однако отношения $\tau_1(U_{ext})/\tau_1(U_{ext}^0 = 0)$ оказываются практически не зависящими (рис. 5) от высоты барьера внутреннего вращения в цепи. Зависимость этих отношений от амплитуды внешнего поля чуть слабее (рис. 5), чем соответствующая зависимость для ССЦ. Таким образом, и для модели цепи с заторможенным внутренним вращением наблюдается анизотропия локальной ориентационной подвижности, т.е. это свойство является универсальным для полимерной цепи в ориентирующем поле (2).

Такая анизотропия есть следствие возникновения двух механизмов ориентационной подвижности звеньев цепи при наложении поля: переходов через потенциальный барьер, создаваемый по-

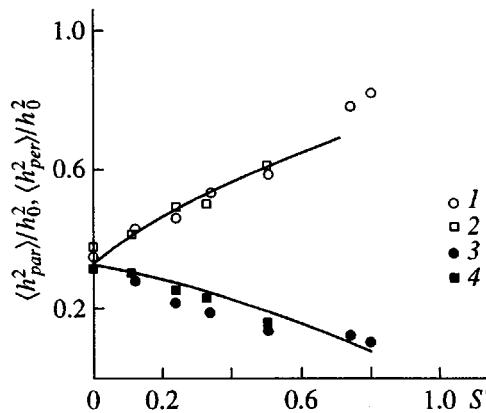


Рис. 3. Проекции квадратов средних расстояний между концами цепи на направление поля $\langle h_{par}^2 \rangle$ (1, 2) и на перпендикулярное направление $\langle h_{per}^2 \rangle$ (3, 4) как функции параметра порядка S' при $U_{int}^0 = 2$ (1, 3) и 4 (2, 4). Сплошные линии – соответствующие теоретические зависимости для ССЦ. $h_0^2 = Nl^2$.

лем, и движений вблизи дна потенциальных ям, отвечающих состояниям преимущественной ориентации. “Продольная” релаксация определяется главным образом первым механизмом и поэтому соответствующее время τ_1^{par} повышается с ростом поля. “Поперечная” релаксация определяется вторым механизмом и соответствующее время τ_1^{per} уменьшается из-за увеличения крутизны потенциальных ям.

Что же касается вопроса о механизме внутримолекулярной подвижности, определяющем локальную ориентационную подвижность звеньев, то ответ на него дает анализ зависимостей времен τ_1^{par} и τ_1^{per} от высоты барьера внутреннего вращения U_{int} . Как было показано ранее [24, 25], для цепи с заторможенным внутренним вращением в отсутствие поля ориентационная подвижность определяется конформационными переходами между поворотными изомерами. Зависимость логарифма времени ориентационной релаксации от высоты барьера внутреннего вращения линейная и ее наклон близок к единице (0.8). Это означает, что переходы являются однобарьерными, т.е. при каждом переходе преодолевается только один барьер внутреннего вращения. Зависимости логарифмов времен релаксации для продольных τ_1^{par} и поперечных τ_1^{per} проекций от U_{int} оказываются также линейными и близкими друг к другу (рис. 6), а их наклон не изменяется с изменением величины

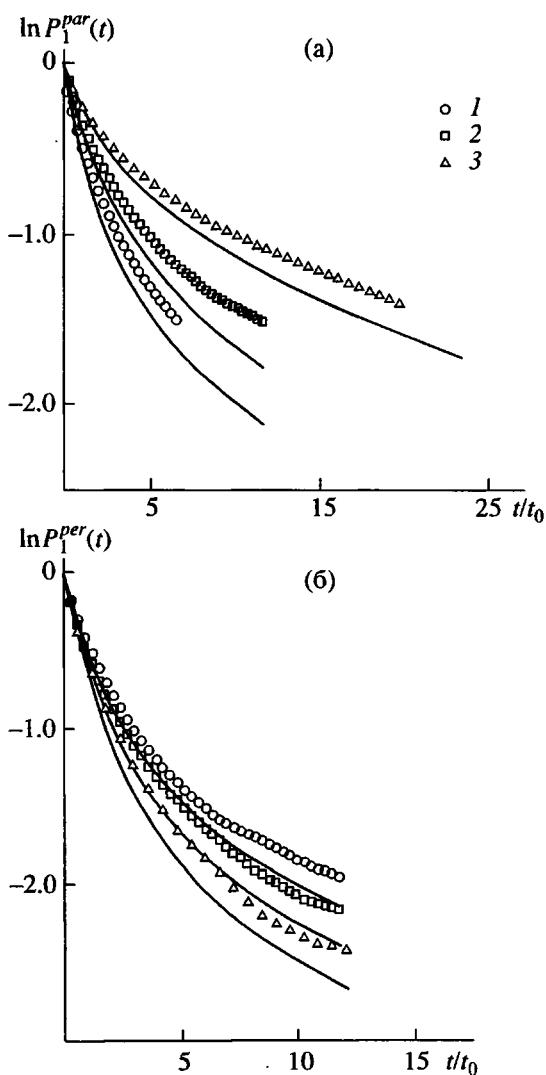


Рис. 4. Временные корреляционные функции $P_1^{par}(t)$, $P_1^{per}(t)$ проекций звеньев на направление поля (а) и на перпендикулярное направление (б), усредненные по всем звеньям цепи. Точки – численный эксперимент, $U_{ext}^0 = 0$ (1), 2 (2), 4 (3). Сплошные линии – представление по формуле (13), $U_{int}^0 = 2$.

внешнего поля и близок к наклону для свободной цепи. Таким образом, и в ориентированной полем цепи анизотропная локальная ориентационная подвижность определяется однобарьерными поворотно-изомерными переходами.

СПЕКТР ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ НОРМАЛЬНЫХ МОД ОРИЕНТИРОВАННОЙ ЦЕПИ

Как известно [6], для вязкоупругих моделей полимерной цепи существуют нормальные мо-

ды – коллективные переменные, релаксация которых происходит независимо друг от друга. В ряде работ [23–28] было показано, что эти переменные остаются нормальными модами для свободносочлененной модели цепи и для модели цепи с жесткими связями, фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением.

Для свободносочлененной цепи во внешнем поле было показано [13, 16, 29], что существуют два набора нормальных мод: для проекций u_k звеньев на направление внешнего поля

$$q_p^{par}(t) = \left(\frac{2}{N+1} \right)^{1/2} \sum_{k=1}^N u_k(t) \sin \frac{\pi k p}{N+1} \quad (9)$$

и для проекций v_k на перпендикулярное направление:

$$q_p^{per}(t) = \left(\frac{2}{N+1} \right)^{1/2} \sum_{k=1}^N v_k(t) \sin \frac{\pi k p}{N+1}, \quad (10)$$

т.е. при включении поля спектр времен релаксации расщепляется на две ветви – для параллельных и перпендикулярных проекций звеньев.

Чтобы определить времена релаксации нормальных мод для рассматриваемой модели, были рассчитаны корреляционные функции

$$C_p^{par}(t) = \langle q_p^{par}(0) q_p^{par}(t) \rangle \quad (11)$$

$$C_p^{per}(t) = \langle q_p^{per}(0) q_p^{per}(t) \rangle \quad (12)$$

Временные зависимости $\ln C_p^{par}(t)$ и $\ln C_p^{per}(t)$ (рис. 7) близки к линейным, т.е. линейные комбинации (9) и (10) являются (в среднем) нормальными модами и для ориентированной цепи с заторможенным внутренним вращением.

Каждой моде может быть сопоставлен свой масштаб движения $\Lambda = N/p$. На основе временных зависимостей (11), (12) были определены времена релаксации нормальных мод $\tau^{par}(\Lambda)$ и $\tau^{per}(\Lambda)$ по спаду соответствующих корреляционных функций в e раз.

Зависимость $\tau(\Lambda)$ от Λ для данной модели при разных U_{int}^0 представлена на рис. 8. Значения $\tau(\Lambda)$ возрастают с повышением Λ . Увеличение высоты барьера внутреннего вращения приводит к росту минимальных времен релаксации (сужению релаксационного спектра) и уширению зоны плато в области мелкомасштабных времен – эффект, аналогичный эффекту внутреннего трения в вязкоупругих моделях полимерной цепи [30, 31]. Область плато несколько больше для поперечных времен релаксации (при одних и тех же величинах барьеров внутреннего вращения). Роль внутреннего барьера ослабевает с ростом масштаба моды в соответствии с развитыми ранее представлениями.

Чтобы выделить влияние внешнего поля на форму спектров $\tau^{par}(\Lambda)$ и $\tau^{per}(\Lambda)$, мы рассчитали для каждого Λ отношения времен при наличии поля и соответственно ненулевом параметре порядка, к временам в отсутствие упорядочения

$$(рис. 9): \frac{\tau^{par}(\Lambda, U_{ext})}{\tau^{par}(\Lambda, U_{ext}=0)} \text{ и } \frac{\tau^{per}(\Lambda, U_{ext})}{\tau^{per}(\Lambda, U_{ext}=0)} \text{ при}$$

различных значениях амплитуды внешнего поля. Наложение поля и вызванная им ориентация цепи по-разному влияют на времена продольных τ^{par} и перпендикулярных τ^{per} релаксационных процессов. Если первые заметно растут с увеличением поля (рис. 9а), то вторые несколько убывают (рис. 9б). Для свободносочлененной модели цепи нами наблюдалась качественно подобные зависимости времен от амплитуды внешнего квадрупольного поля [14]. Однако мелкомасштабные продольные времена релаксации для ССЦ зависят от величины амплитуды ориентирующего поля существенно сильнее, чем в данной модели. Зависимость мелкомасштабных поперечных времен релаксации для ССЦ также качественно отлична (рис. 9б). Для крупномасштабных как продольных, так и поперечных нормальных мод (масштаб движения Λ порядка Λ_{max}) относительные изменения времен с ростом поля для обеих моделей близки.

Различное влияние поля на спектр в области мелкомасштабных времен для модели ССЦ и рассматриваемой модели не является неожиданным. В этой области существенную роль играют конформационные перестройки, связанные с переходами через барьер внутреннего вращения. В модели ССЦ конформационная динамика контролируется только внешним трением. Другой крайний случай описывают решеточные модели цепи. В этих моделях внутримолекулярная динамика осуществляется только за счет поворотно-изомерных перестроек, т.е. движения любого масштаба контролируются переходами через барьеры внутреннего вращения. В работе [9] была развита приближенная аналитическая теория, описывающая динамику цепи на тетраэдрической решетке в ориентирующем поле (2). Предполагалось, что скорости внутримолекулярных конформационных перестроек не меняются при наложении поля. Были получены следующие выражения для времен релаксации продольной и поперечной ветвей релаксационного спектра:

$$\begin{aligned} \frac{\tau_{par}(\Lambda_p, U)}{\tau'} = \\ = \frac{(1 - \eta_{par}^2(U))(1 + 2S) \left\{ \frac{\tau_{par}(U)}{\tau'} \frac{1}{1 + 2S} - \frac{1}{2} \right\}}{(1 + \eta_{par}^2(U) - 2\eta_{par}(U)\cos\psi_p)(1 - \cos\psi_p)} \end{aligned}$$

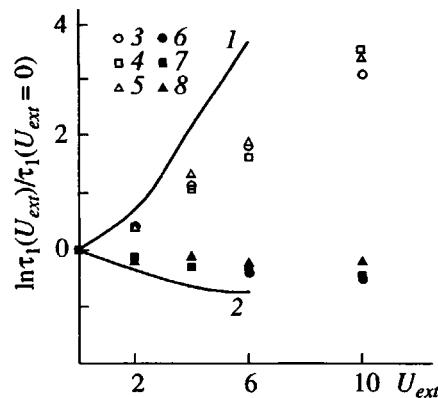


Рис. 5. Зависимости продольных τ_1^{par} (1) и поперечных τ_1^{per} (2) времен релаксации параллельной τ_1^{par} (3-5) и перпендикулярной τ_1^{per} (6-8) проекций звена цепи от амплитуды внешнего поля. Точки – результаты моделирования при $U_{int}^0 = 2$ (3, 6), 4 (4, 7) и 6 (5, 8).

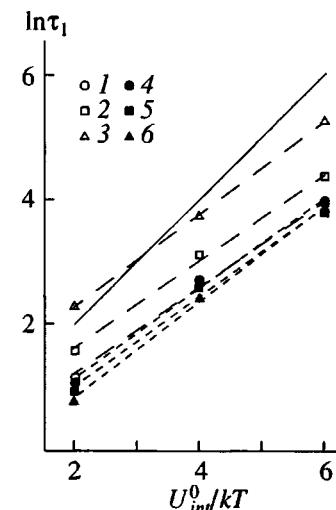


Рис. 6. Зависимости времен релаксации τ_1^{par} (1-3) и τ_1^{per} (4-6) от высоты барьеров внутреннего вращения при $U_{ext}^0 = 0$ (1, 4), 2 (2, 5) и 4 (3, 6). Точки – результаты моделирования. Штриховые прямые проведены через них по методу наименьших квадратов. Сплошная прямая дает наклон, равный высоте одного барьера внутреннего вращения.

$$\begin{aligned} \frac{\tau_{per}(\Lambda_p, U)}{\tau'} = \\ = \frac{(1 - \eta_{per}^2(U))(1 - S) \left\{ \frac{\tau_{per}(U)}{\tau'} \frac{1}{1 - S} - \frac{1}{2} \right\}}{(1 + \eta_{per}^2(U) - 2\eta_{per}(U)\cos\psi_p)(1 - \cos\psi_p)} \end{aligned}$$

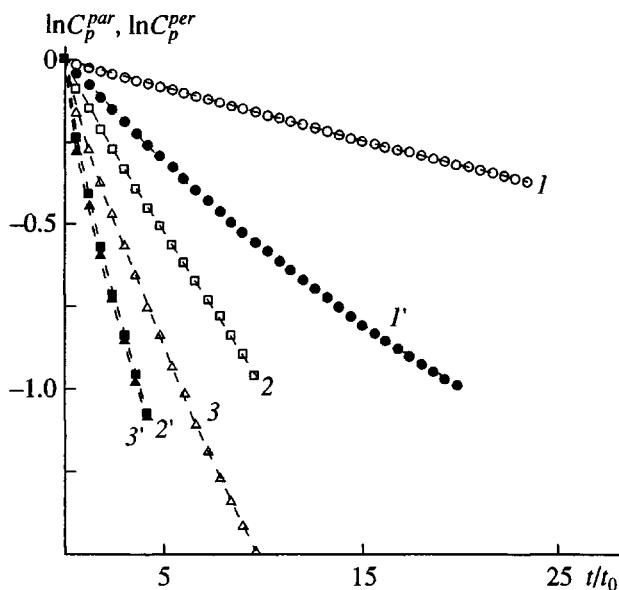


Рис. 7. Временные корреляционные функции продольных C_p^{par} (1-3) и поперечных C_p^{per} (1'-3') нормальных мод с номером p для цепи из $N = 32$ звеньев. $p = 2$ (1, 1'), 8 (2, 2') и 16 (3, 3'). Масштаб движения $\Lambda = N/p = 16, 4, 2$ соответственно. $U_{int}^0 = 4$, $U_{ext}^0 = 4$.

Здесь η – параметр корреляции соседних по цепи элементов, S – параметр порядка при данной величине внешнего поля, $\tau' = \zeta^2/3kT$, τ_{par} , τ_{per} – времена релаксации отдельного, не включеного в цепь звена-гантеля (сосчитанные в специальном численном эксперименте). Видно (рис. 9), что предсказания решеточной модели для относительных изменений времен релаксации в области мелкомасштабных нормальных мод заметно ближе к результатам численного моделирования для

рассматриваемой модели, чем предсказания для модели ССЦ. Тем не менее дискретная решеточная модель дает более слабую зависимость мелкомасштабных времен от поля, чем рассматриваемая континуальная модель, особенно для продольных мод. По-видимому, указанные различия связаны с различными механизмами конформационных перестроек в этих моделях. Как было показано выше, в рассматриваемой модели поворотно-изомерные перестройки осуществляются за счет однобарьерных переходов, которые не совместимы с решеткой. В то же время в решеточной модели из-за ограничений, накладываемых решеткой, допустимы только перестройки, при которых одновременно преодолеваются два или более барьеров внутреннего вращения.

Таким образом, для оценки влияния ориентирующего поля на спектр времен релаксации нормальных мод для цепи с заторможенным внутренним вращением можно использовать предсказания теории для модели ССЦ в области крупномасштабных мод и тетраэдрической решеточной модели в мелкомасштабной области.

На основе полученных при моделировании зависимостей времен релаксации нормальных мод от масштаба движения и ориентирующего поля можно независимо оценить влияние поля на характеристики локальной ориентационной подвижности: корреляционные функции $P_1^{par}(t)$ и $P_1^{per}(t)$. Как показано в работе [6], эти функции (усредненные по всем звеньям цепи) могут быть рассчитаны с помощью выражения (индексы *par* и *per* в формуле (13) опущены)

$$P_1(t) = \sum_{k=1}^N \langle q_p^2(t) \rangle \exp(-t/\tau_{\Lambda_p}) \quad (13)$$

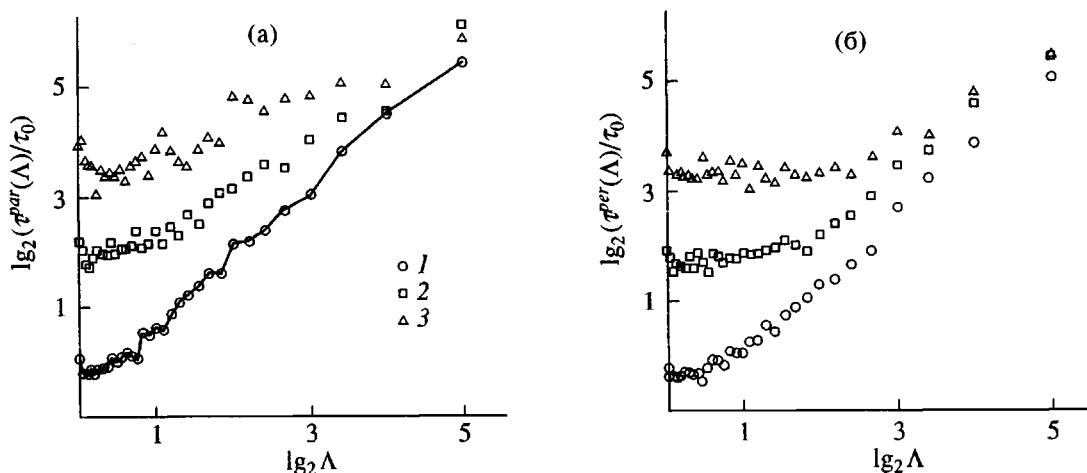


Рис. 8. Продольный (а) и поперечный (б) спектры времен релаксации нормальных мод $\tau(\Lambda)$ (Λ – масштаб движения) при $U_{int}^0 = 2$ (1), 4 (2) и 6 (3). $N = 32$, $U_{ext}^0 = 2$.

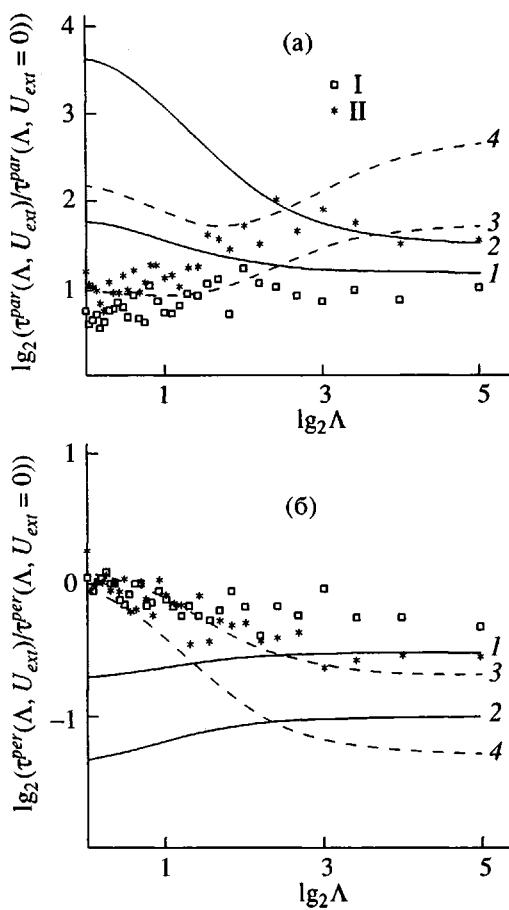


Рис. 9. Изменение формы спектров с ростом амплитуды внешнего поля. $N = 32$, $U_{int}^0 = 2$. а – $t^{\text{par}}(\Lambda, U_{ext})/t^{\text{par}}(\Lambda, U_{ext} = 0)$, б – $t^{\text{per}}(\Lambda, U_{ext})/t^{\text{per}}(\Lambda, U_{ext} = 0)$. Кривые – теоретические зависимости для модели ССЦ (1, 2) и тетраэдрической решеточной модели (3, 4). $U_{ext}^0 = 2$ (I, 1, 3) и 4 (II, 2, 4).

Временные зависимости корреляционных функций P_1^{par} и P_1^{per} , рассчитанные по формуле (13) и вычисленные непосредственно в численном эксперименте, близки (рис. 4), хотя первые релаксируют несколько быстрее. Это различие может быть связано недостаточно представительной статистикой при вычислении крупномасштабных времен релаксации, вносящих заметный вклад в представление функций P_1 по формуле (13).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Женн П. // Физика жидкых кристаллов. М.: Мир, 1977.
2. Bares I. // Kolloid Z. und Z. für Polymere. 1970. В. 239. № 1. Р. 552.
3. Егоров Е.А., Жиженков В.В. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 3. С. 451.
4. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
5. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
6. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
7. Хохлов А.Р. // Жидкокристаллические полимеры. М.: Химия, 1988. С. 7.
8. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. // Релаксационные явления в полимерах. Л.: Химия, 1972. С. 283; Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 10. С. 2296; 1976. Т. 18. № 1. С. 77.
9. Готлиб Ю.Я., Медведев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2426; 1991. Т. 33. № 4. С. 715.
10. Neelov I., Lukyanov M., Darinsky A., Gotlib Yu. // Prepr. XII Europophys. Conf. on Macromolecular Physics. Leipzig, 1981. Р. 347.
11. Лукьянов М.Н., Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Неелов И.М. // Расчетные методы в физической химии. Калинин: Изд-во Калининского гос. ун-та, 1983. С. 37.
12. Лукьянов М.Н., Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Неелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1506.
13. Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Неелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1211.
14. Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Неелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 18.
15. Даринский А.А., Люлин А.В., Неелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 73.
16. Darinsky A., Lyulin A., Neelov I. // Makromol. Chem. Theory and Simul. 1993. V. 2. P. 523.
17. Darinsky A., Lyulin A., Neelov I. // J. Non-Cryst. Solid. 1994. V. 172–174. P. 794.
18. Неелов И.М. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС РАН, 1992.
19. Darinsky A., Gotlib Yu., Lukyanov M., Lyulin A., Neelov I. // Prog. Colloid Polym. Sci. 1993. V. 91. P. 13.
20. Neelov I., Clarke J.H.R. // Macromol. Symp. 1994. V. 81. P. 55.
21. Неелов И., Даринский А., Clarke J.H.R. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1373.
22. Неелов И., Люлин А., Торчинский Ф., Даринский А., Cook R. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1394.
23. Fixman M. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 1527, 1538.
24. Даринский А.А., Неелов И.М., Клушин Л.И. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. "Математические методы для исследования полимеров". Пущино, 1982. С. 87.
25. Darinsky A., Klushin L., Neelov I., Gotlib Yu. // Prepr. Intern. Rubber Conf. Moscow, 1984. A3. Preprint 92.
26. Неелов И.М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1981.

27. Gotlib Yu.Ya., Balabaev N.K., Darinskii A.A., Neelov I.M. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 602.
28. Балабаев Н.К., Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Нелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2194.
29. Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Нелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1148.
30. Серф Р. // Физика полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
31. Каушик Л.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1984.

Equilibrium Properties and Relaxation-Time Spectrum of a Polymer Chain in a Quadrupole Field: Computer Simulation

A. A. Darinskii*, A. V. Lyulin*, F. I. Torchinskii*, A. I. Neelov*, and R. Cook**

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

** Livermore National Laboratory, Livermore, USA

Brownian dynamics simulations were conducted to study the statistical properties, local orientational mobility of segments, and relaxation-time spectra of a model polymer chain with hindered internal rotation in a strong external field of quadrupole symmetry. With the amplitude of the external field increasing, reorientation of segments occurs with the order parameter being slightly smaller than that for a freely jointed chain in a quadrupole field of the same amplitude. A change in the orientational mobility of segments with the increasing external field (and, therefore, the increasing order parameter) favors an increase in the characteristic relaxation times for the projections parallel to the direction of the field ("longitudinal" relaxation) and a decrease in the relaxation times, for the projections perpendicular to the field ("transverse" relaxation). When the quadrupole field is applied, the spectrum of the Rouse normal modes splits to the longitudinal and transverse component spectra. The relaxation times of the transverse normal modes decrease, and those of the longitudinal normal modes increase, with the increasing orientational order. This is associated with the presence of two different mechanisms of orientational mobility in a quadrupole field: small-amplitude motion near the potential minimum and passing over the barrier of the external quadrupole field.