

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

## СОЕДИНЕНИЯ

1980

№ 1

УДК 541.64:539.199

### МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ С ЖЕСТКИМИ СВЯЗЯМИ. ЛОКАЛЬНЫЕ ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ

*Даринский А. А., Неелов И. М., Готлиб Ю. Я.,  
Балабаев Н. К.*

Методом молекулярной динамики рассмотрены локальные движения малых элементов (звено, пара звеньев) цепи, состоящей из частиц, соединенных жесткими связями. Цепь погружена в низкомолекулярный растворитель. Взаимодействие частиц между собой и с такими же частицами растворителя описывается потенциалом Леннарда - Джонса. Рассмотрены цепи с различным числом звеньев при различных концентрациях и температурах. Результаты численных экспериментов сопоставлены с аналитическими результатами для вязкоупругой модели Херста - Харриса. Релаксация средних косинусов углов поворота жестких элементов цепи происходит практически так же, как эквивалентных квазиупругих элементов в модели Херста - Харриса. Упругому элементу модели отвечает одно жесткое звено цепи, а средний угол между элементами в вязкоупругой модели близок к среднему углу между жесткими звеньями цепи. Релаксация средних квадратов косинусов углов поворота этих элементов происходит быстрее, чем в вязкоупругой модели. Соотношение между средними косинусами и средними квадратами косинусов углов поворота оказывается близким к соотношению для отдельной жесткой анизотропной частицы в вязком растворителе. Показано наличие заметной анизотропии локальных релаксационных свойств. Получены значения различных времен, которые могут проявляться в диэлектрической релаксации и деполяризации люминесценции.

Одной из основных специфических черт полимерной цепи как механической системы является наличие в ней фиксированных валентных связей и углов, накладывающих кинематические ограничения на перемещения и скорости движения отдельных участков цепи. В то же время вязкоупругие модели, используемые в настоящее время в динамике полимерных цепей, состоят из деформируемых квазиупругих элементов. Если применимость этих моделей для описания крупномасштабных движений оправдана и подтверждается сопоставлением с опытом, то заранее неясно, могут ли они описывать локальные движения, масштаб которых сравним с длиной жесткого участка цепи. Кроме того, в этих моделях окружающая полимерную молекулу среда (растворитель, другие макромолекулы) рассматривается как вязкая непрерывная жидкость. Однако, если размеры частиц окружающей среды сравнимы с размерами движущегося участка цепи, такая гомогенизация среды также требует своего обоснования.

Последовательный учет жесткости элементов цепи, дискретности окружающей среды, а также внутри- и межмолекулярных взаимодействий в цепи может быть проведен методом молекулярной динамики. В предыдущей работе [1] этим методом рассмотрена модель цепи из жестких взаимодействующих звеньев. Были изучены в основном коллективные внутримолекулярные деформационно-ориентационные движения, проявляющиеся во временном поведении линейных функций от проекций

звеньев цепи. Было показано, что и для такой модели в высокотемпературной области сохраняются соотношения между волновыми числами и временами релаксации соответствующих мод, характерные для модели из вязкоупругих элементов (модели Херста – Харриса [2, 3]).

В настоящей работе на той же модели рассмотрены локальные движения малых участков цепи. Такие движения проявляются в диэлектрической, ядерной магнитной и электронной парамагнитной релаксации, поляризованной люминесценции и т. д. При этом в отличие от предыдущей работы [1] изучено временное поведение не только линейных, но и квадратичных функций от косинусов углов поворота звеньев цепи. Наряду с системой, имеющей высокую степень заполнения объема звеньями полимера, в настоящей работе рассмотрены и цепи в низкомолекулярном растворителе. Для сопоставления моделируется также движение одного звена цепи (мономера) и двух связанных звеньев (димера) в растворителе.

**Описание модели.** Модель цепи состоит из  $n_1$  частиц массы  $m$ , соединенных жесткими связями длины  $l$ . Цепь погружена в растворитель, состоящий из  $n_2$  таких же частиц. Взаимодействие всех частиц как цепи, так и растворителя описывается потенциалом Леннарда – Джонса

$$U(r) = 4\epsilon_0 \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где  $r$  – расстояние между центрами двух частиц,  $\epsilon_0$  и  $\sigma$  – параметры потенциала. Вся система находится в ячейке  $5\sigma \times 5\sigma \times 5\sigma$  с периодическими граничными условиями. Длина связи  $l=0,69\sigma$ , так что минимуму энергии взаимодействия между ближайшими по цепи, не связанными жесткой связью частицами (вторыми соседями), отвечает тетраэдрический «валентный» угол между звеньями. Численные эксперименты состоят в имитации движения системы в течение некоторого времени. Для этого через заданный интервал времени (шаг счета  $\Delta t$ ) решаются уравнения движения всех частиц системы. Алгоритм расчета подробно описан в работах [4, 5]. В начале каждого численного эксперимента случайным образом задается конфигурация частиц цепи и растворителя. Температура системы зависит от заданной полной энергии и определяется [4] по средней кинетической энергии, приходящейся на одну степень свободы. Численные значения температуры выражены в единицах  $\epsilon_0/k$ , где  $k$  – постоянная Больцмана.

Рассматривали следующие системы: одна молекула «мономера» в растворителе (система I:  $n_1=2$ ,  $n_2=106$ ); одна молекула «димера» в растворителе (система II:  $n_1=3$ ,  $n_2=105$ ) и полимерная цепь в растворителе (система III:  $n_1=10$ ,  $n_2=98$ ; система IV:  $n_1=60$ ,  $n_2=58$ ; система V:  $n_1=123$ ,  $n_2=4$ ).

Полное число частиц в системе выбирали таким, чтобы степень заполнения объема ячейки для всех систем была примерно одинакова. За объем частицы принимали объем шарика с диаметром  $1,12\sigma$  – расстояние, отвечающее минимуму потенциала Леннарда – Джонса. (При расчете объема, занимаемого полимерной цепью, учитывали перекрывание объемов частиц, связанных жесткими связями). Все системы изучали при тех же температурах, что и в предыдущей работе [1] ( $T=1,2; 2,0; 3,3$ ). Для каждой системы численный эксперимент проводили как правило несколько раз при различных начальных конфигурациях и полученные результаты усредняли. Каждый эксперимент состоял из 14 000–20 000 шагов счета  $\Delta t$  (1–2 часа машинного времени на ЭВМ),  $\Delta t=0,004 t_0$ , где  $t_0=\sigma\sqrt{m/\epsilon_0}$  – характерный временной масштаб системы. Все времена в дальнейшем выражаются в единицах  $\Delta t$ . Интервал времени  $t_{\text{кор}}$ , на котором изучали временные зависимости различных корреляционных функций, составлял 1/30 от полного времени счета, чтобы обеспечить достаточный материал для усреднения.

**Характеристики локального движения.** В каждом численном эксперименте проводили расчет временных зависимостей величин

$$P_1(t) = \langle \cos \theta(t) \rangle \quad (2)$$

$$P_2(t) = \frac{3}{2} \left\langle \cos^2 \theta(t) - \frac{1}{3} \right\rangle, \quad (3)$$

где  $\theta(t)$  — угол поворота вектора, характеризующего ориентацию элемента цепи; скобки  $\langle \rangle$  означают усреднение по времени счета численного эксперимента.

В качестве элементов цепи выбраны звено (связь) и пара звеньев. Пара звеньев может моделировать повторяющуюся единицу в ряде карбоновых полимеров. Для характеристики ориентации  $p$ -го звена выбирался единичный вектор  $\mathbf{l}_p$ , направленный вдоль него, а для ориентации пары звеньев два взаимно-ортогональных единичных вектора [5]

$$\mathbf{l}_{\parallel} = \frac{\mathbf{l}_p + \mathbf{l}_{p+1}}{|\mathbf{l}_p + \mathbf{l}_{p+1}|} \quad (4)$$

$$\mathbf{l}_{\perp} = \frac{\mathbf{l}_p - \mathbf{l}_{p+1}}{|\mathbf{l}_p - \mathbf{l}_{p+1}|} \quad (5)$$

В дальнейшем  $P_j(t)$  ( $j=1, 2$ ) будем относить к звену,  $P_j''(t)$  — к вектору  $\mathbf{l}_{\parallel}$  и  $P_j^{\perp}(t)$  — к вектору  $\mathbf{l}_{\perp}$ .

Кроме величин  $P_j(t)$  для систем III—V вычисляли автокорреляционную функцию

$$M(t) = \frac{\langle \mathbf{M}(\pi, 0) \mathbf{M}(\pi, t) \rangle}{\langle \mathbf{M}^2(\pi, 0) \rangle} \quad (6)$$

для вектора дипольного момента цепи с альтернирующими по знаку и равными по величине (единичными) дипольными моментами звеньев:

$$\mathbf{M}(\pi, t) = \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{l}_k (-1)^k \quad (7)$$

В работе [1] показано, что  $M(\pi)$  отвечает самая мелкомасштабная мода движения цепи с волновым числом  $\phi=\pi$ . Расчет величин (2) и (3) на основе вязкоупругих моделей требует знания эффективных коэффициентов диффузии частиц цепи. Поэтому для сопоставления результатов численного эксперимента с аналитической теорией в настоящей работе рассчитывали также и коэффициенты диффузии.

**Характеристики локального движения в вязкоупругой модели Херста — Харриса.** В работе [1] методом молекуллярной динамики было показано, что для рассмотренной модели высокочастотные нормальные моды для средних проекций звеньев цепи и характерные времена релаксации, отвечающие этим модам, сходны с соответствующими характеристиками вязкоупругой модели Херста — Харриса [2]: с числом элементов, равным числу звеньев цепи, и средним углом между элементами, близким к тетраэдрическому. В модели Херста — Харриса задание угла между звеньями осуществляется введением дополнительного по сравнению с моделью Каргина — Слонимского — Рауза [6] упругого взаимодействия между ближайшими несоседними элементами. Поэтому локальные характеристики, полученные в настоящей работе, также будут сопоставлены с соответствующими характеристиками, полученными на основе модели Херста — Харриса.

Для отдельного «звена» модели Херста — Харриса из достаточно большого числа элементов с «валентным» углом  $\theta$  выражение для  $P_1(t)$  полу-

ченено авторами в работе [7]

$$P_1(t) = \frac{\int_0^\pi \frac{1}{\lambda_c(\psi)} \exp \left[ -\frac{t(1-\cos \psi)\lambda_c(\psi)}{\tau_0} \right] d\psi}{\int_0^\pi \frac{d\psi}{\lambda_c(\psi)}}, \quad (8)$$

где

$$\lambda_c(\psi) = \frac{1+2 \cos \theta \cos \psi + \cos^2 \theta}{1-\cos^2 \theta}, \quad (9)$$

$\psi$  — волновое число нормальной моды, а  $\tau_0 \sim \langle l^2 \rangle / D$  — характерное время поворота отдельной упругой гантели (одного звена модели) в том же растворителе,  $D$  — коэффициент поступательной диффузии частиц, входящих в цепь,  $\langle l^2 \rangle$  — средний квадрат длины звена.

Для димера — цепи, состоящей из двух звеньев (трех частиц), можно получить выражение для  $P_1(t)$

$$P_1(t) = \frac{1}{2} [(1-\cos \theta) e^{-t/2\tau_0(1-\cos \theta)} + (1+\cos \theta) e^{-3t/2\tau_0(1-\cos \theta)}] \quad (10)$$

Начальный наклон зависимости (10) совпадает с начальным наклоном зависимости  $P_1(t)$  для изолированного звена (гантели) модели Херста — Харриса, состоящего из двух частиц, в той же среде. Для гантели — «мономера» — измерение  $P_1(t)$  происходит по простому экспоненциальному закону с временем релаксации  $\tau_0$

$$P_1(t) = \exp(-t/\tau_0) \quad (11)$$

Для  $P_1^{\parallel}(t)$  и  $P_1^{\perp}(t)$  имеем, согласно работе [7],

$$P_1^{\parallel, \perp}(t) = \frac{\int_0^\pi \frac{(1 \pm \cos \psi)}{\lambda_c(\psi)} \exp \left[ -\frac{t(1-\cos \psi)\lambda_c(\psi)}{\tau_0} \right] d\psi}{\int_0^\pi \frac{(1 \pm \cos \psi)}{\lambda_c(\psi)} d\psi} \quad (12)$$

Для димера релаксация каждой из величин  $P_1^{\parallel}(t)$  и  $P_1^{\perp}(t)$  осуществляется с одним характерным временем

$$P_1^{\parallel}(t) = \exp[-t/2\tau_0(1-\cos \theta)] \quad (13)$$

$$P_1^{\perp}(t) = \exp[-3t/2\tau_0(1+\cos \theta)] \quad (14)$$

При расчете  $P_2(t)$  для вязкоупругих моделей обычно используется соотношение [8]

$$P_2(t) = P_1^2(t) \quad (15)$$

Заметим, что условие (15) не выполняется для отдельной жесткой частицы в растворителе. В этом случае

$$P_2(t) = P_1^3(t) \quad (16)$$

**Подвижность звена.** Изолированное звено в растворителе. Для изолированного «мономера» ( $n_1=2$ ) зависимости  $\ln P_{1,2}(t)$  близки к линейным (рис. 1). Если описать их линейными зависимостями с одним

временем релаксации ( $\tau_1$  и  $\tau_2$ ), то в изученном интервале температур  $\tau_1/\tau_2 \approx 2,5$ . Для изотропного броуновского движения жесткой гантели в вязкой среде [9, 10]

$$\tau_1/\tau_2 = 3 \quad (17)$$

В работе [11] была исследована зависимость  $\tau_1/\tau_2$  от длины мономера  $l$ . Было показано, что соотношение (17) выполняется начиная с  $l \geq (1,5-2)\sigma$ . Рассматриваемый в настоящей работе мономер имеет меньшую длину ( $l \approx 0,7\sigma$ ), что и объясняет полученное отклонение от гидродинамической теории.

**Звено в димере.** Зависимости  $\ln P_{1,2}(t)$  для звена, входящего в димер ( $n_1=3$ ) (рис. 2), уже не являются линейными (расчеты для димера проводили при одной температуре). Аналитическая теория для звена

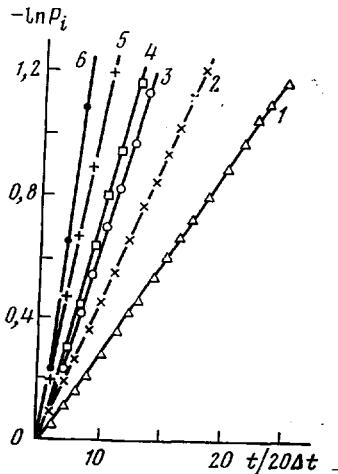


Рис. 1

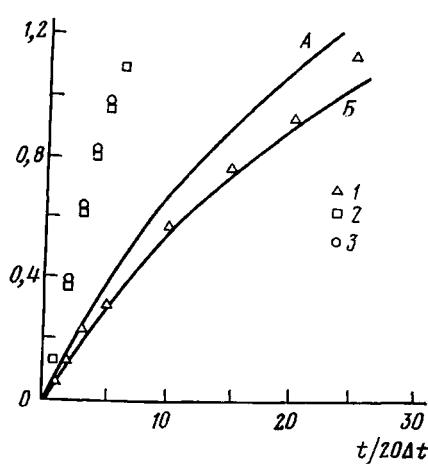


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости  $\ln P_1(t)$  и  $\ln P_2(t)$  для отдельного звена в растворителе при различных температурах:

1—3 —  $\ln P_1(t)$  при  $T=1,2$  (1), 2,0 (2), и 3,3 (3), 4—6 —  $\ln P_2(t)$  при  $T=1,2$  (4), 2,0 (5) и 3,3 (6).

Рис. 2. Зависимость  $\ln P_1(t)$  (1),  $\ln P_2(t)$  (2) и  $\ln P_3(t)$  (3) для звена в димере при  $T=2,0$

Сплошные линии — аналитические зависимости  $\ln P_i(t)$  для модели Херста — Харриса с  $\theta = -109^{\circ}30'$  (A) и  $\theta = 120^{\circ}$  (B)

в димере на модели Херста — Харриса (10) также дает нелинейную зависимость  $\ln P_1(t)$  с двумя временами релаксации (и в соответствии с уравнением (15) — для  $\ln P_2(t)$ ). Чтобы сопоставить зависимости  $\ln P_{1,2}(t)$ , полученные в численном эксперименте и в аналитической теории, необходимо задать параметр  $\tau_0$  модели Херста — Харриса. Поскольку движение димера рассматривается в той же среде, что и движение мономера, естественно, в соответствии с уравнением (11) считать в формулах (8), (10), (13) и (14)  $\tau_0$  равной величине  $\tau_1$ , полученной для мономера. Результаты численного эксперимента и теоретические зависимости  $\ln P_1(t)$  оказываются близкими в рассматриваемом временном интервале при выборе в модели Херста — Харриса валентного угла  $\theta \approx 120^{\circ}$ . Полученная из эксперимента зависимость  $\ln P_2(t)$  очень хорошо описывается соотношением (16), а не (15), как принимается для вязкоупругих моделей. Таким образом, связь между релаксационным поведением первой и второй гармоник угла поворота ( $P_1$  и  $P_2$  соответственно) для звена в димере оказывается такой же как и для жесткой частицы в вязкой среде.

**Звено в цепи.** Для звена, включенного в полимерную цепь, экспериментальные зависимости  $\ln P_1(t)$  существенно нелинейны, что указывает на наличие спектра времен релаксации. На рис. 3 в качестве примера

приводятся результаты для систем III–V (цепочек с разным числом звеньев) при  $T=2,0$ . Рассмотренные системы несколько отличаются по значению коэффициента диффузии частиц растворителя  $D_{\text{пост}}$  (табл. 1). Для сопоставления с моделью Херста – Харриса необходимо получить значение  $\tau_0$  в данной среде. Можно положить

$$\tau_0 \text{ср} / \tau_0 \text{р} = D_{\text{пост.ср}} / D_{\text{пост.р}},$$

где  $\tau_0 \text{ср}$ ,  $\tau_0 \text{р}$  и  $D_{\text{пост.ср}}$ ,  $D_{\text{пост.р}}$  – значения  $\tau_0$  и  $D_{\text{пост}}$  в среде (система III–V) и низкомолекулярном растворителе (система I). Экспериментальные точки  $\ln P_1(t)$  располагаются между кривыми  $\ln P_1(t)$  для модели

Таблица 1

Коэффициенты самодиффузии  $D_{\text{пост}}$  для частиц растворителя

T	Значения $D_{\text{пост}}$ (в единицах $\sigma^2/20 \Delta t$ ) для систем				
	I	II	III	IV	V
1,2	0,56	–	0,46	0,45	0,64
2,0	0,98	0,98	0,86	1,00	1,05
3,3	1,51	–	1,38	1,36	1,39

Херста – Харриса с  $\theta=109^\circ 30'$  и  $\theta=120^\circ$  (8). Для рассматриваемой модели было показано [1], что зависимость  $\tau(\psi)$  от волнового числа нормальной моды  $\psi$  близка к зависимости  $\tau(\psi)$  для модели Херста – Харриса с валентным углом  $\theta$ , промежуточным между тетраэдрическим ( $\theta=109^\circ 30'$ ), и  $\theta=120^\circ$ . Статистические характеристики цепи, полученные из численного эксперимента в работе [1], также дают значение угла  $109^\circ 30' < \theta < 120^\circ$ . Экспериментальные зависимости  $\ln P_2(t)$  близки к линейным в рассматриваемом интервале изменения  $P_2(t)$  и проходят заметно круче, чем зависимости  $2 \ln P_1$ , отвечающие соотношению (15). Практически для всех систем экспериментальная зависимость  $\ln P_2(t)$  хорошо описывается соотношением (16). Таким образом, релаксация среднего косинуса угла поворота  $P_1(t)$  звена, включенного в цепь из жестких взаимодействующих звеньев как в низкомолекулярном растворителе (система III), так и в более конденсированных системах (IV и V), происходит так же, как и релаксация ориентации элемента вязкоупругой модели Херста – Харриса с тем же числом элементов и тем же средним углом между элементами. Однако  $P_1(t)$  и  $P_2(t)$  связывает не соотношение (15), применимое для вязкоупругих моделей, а соотношение (16), справедливое для диффузионного движения отдельной жесткой гантеля в вязкой среде. Поскольку спектр функции  $P_1^3(t)$  уже, чем  $P_1^2(t)$ , можно предположить, что реальным цепям, состоящим из жестких элементов, отвечает более узкий спектр времен релаксации для  $P_2(t)$ , чем это дают вязкоупругие модели [12].

**Анизотропия локальных релаксационных свойств.** Наличие заметной анизотропии локальных релаксационных свойств было установлено в работах на дискретной [13] и вязкоупругой [7] моделях полимерной цепи. Эта анизотропия проявляется в различной подвижности элементов, жестко связанных с цепью и по-разному ориентированных относительно нее. В частности, было обнаружено заметное различие в скоростях изменения ориентации вектора  $\mathbf{l}_{\parallel}$  (4), соединяющего концы димера, включенного в цепь, и вектора  $\mathbf{l}_{\perp}$  (5), направленного по биссектрисе угла между двумя соседними звеньями димера.

**Отдельный димер в растворителе.** Заметная анизотропия наблюдается уже для отдельного димера в растворителе (система II, рис. 4, a). Экспериментальные точки  $\ln P_1^{\parallel}(t)$  и  $\ln P_1^{\perp}(t)$  хорошо ложатся на соответствующие линейные зависимости для модели Херста – Харриса из двух звеньев (соотношения (13) и (14)) с тетраэдрическим углом меж-

ду звеньями. Величина анизотропии (отношение  $\omega_1 = \frac{\tau_1''}{\tau_1^\perp}$ ) времен релаксации  $\tau_1''$  и  $\tau_1^\perp$ , характеризующих наклоны прямых  $\ln P_1''(t)$  и  $\ln P_1^\perp(t)$ ), близка к теоретическому значению  $\omega_1 \approx 6$ .  $P_2''(t)$  и  $P_1''(t)$  оказываются связанными соотношением (16), однако для  $\ln P_2''(t)$  экспериментальные точки расположены ближе к зависимости (15). Это отклонение от соотношения (16) для вращения вокруг длинной оси димера может быть связано с малыми поперечными размерами димера по сравнению с частицами рас-

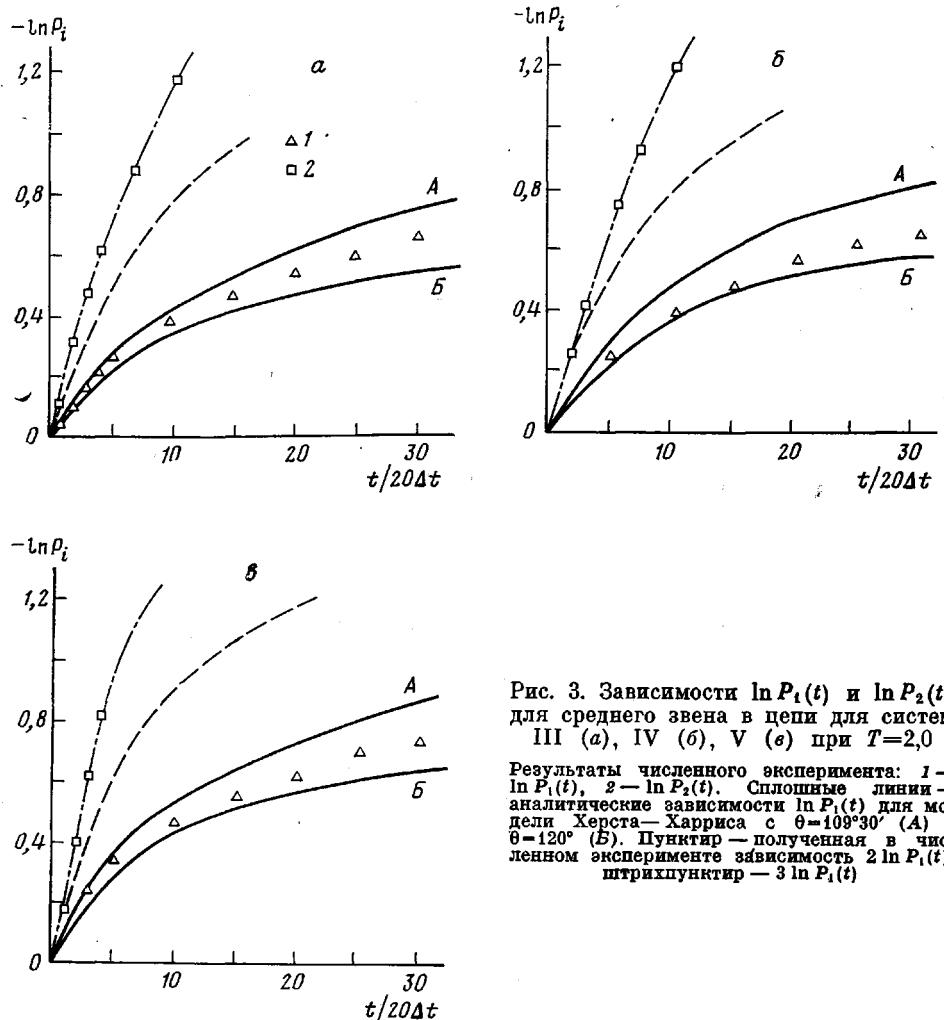


Рис. 3. Зависимости  $\ln P_1(t)$  и  $\ln P_2(t)$  для среднего звена в цепи для систем III (α), IV (β), V (γ) при  $T=2,0$   
Результаты численного эксперимента: 1 —  $\ln P_1(t)$ , 2 —  $\ln P_2(t)$ . Сплошные линии — аналитические зависимости  $\ln P_i(t)$  для модели Херста—Харриса с  $\theta=109^{\circ}30'$  (A) и  $\theta=120^{\circ}$  (B). Пунктир — полученная в численном эксперименте зависимость  $2 \ln P_1(t)$ , штрихпунктир —  $3 \ln P_1(t)$

творителя [11]. По этой причине величина анизотропии  $\omega_2 = \tau_2''/\tau_2^\perp$  оказывается несколько меньше ( $\omega_2 \approx 4$ ).

**Димер в цепи.** Для димера, включенного в цепь, релаксация  $\ln P_1''(t)$  происходит медленнее, чем для звена в цепи. При самой низкой из рассмотренных температур  $T=1,2$  за время  $t_{\text{кор}}$  эта величина успевает уменьшиться на  $\Delta \ln P_1'' = 0,2$ ; для самой высокой  $T=3,3$  — на 0,5. В то же время релаксация  $\ln P_1^\perp(t)$  происходит существенно быстрее. На рис. 4, б приведены данные для системы V ( $n_1=123$ ,  $n_2=4$ ) при  $T=2,0$ . Зависимости  $\ln P_1''(t)$  нелинейны, что отражает наличие спектра времен релаксации. Экспериментальные точки для  $\ln P_1''(t)$  располагаются между кривыми, полученными по уравнению (12) для модели Херста — Харриса с  $\theta=-109^{\circ}30'$  и  $\theta=120^{\circ}$ . Соответственно величина анизотропии  $\omega_1(\Delta)=$

$=\tau_1^{\parallel}(\Delta)/\tau_1^{\perp}(\Delta)$  ( $\tau(\Delta)$  — время убыли величины  $\ln P(t)$  на  $\Delta$ ) (табл. 2) оказывается промежуточной между значениями  $\omega_1(\Delta)$  для этих моделей. Значение  $\omega_1(\Delta)$  для димера в цепи превышает  $\omega_1$  для отдельного димера и растет с ростом  $\Delta$ , что обусловлено включением всех больших времен в релаксацию  $P_1^{\parallel}(t)$ . Связь между  $P_1(t)$  и  $P_2(t)$  для  $I_{\parallel}$  и  $I_{\perp}$  в случае димера в цепи (как и для отдельного димера) оказывается различной. Если релаксация  $P_2^{\parallel}(t)$  хорошо описывается соотношением (16), то в случае «поперечного» вектора экспериментальные точки для  $P_2^{\perp}(t)$  располагаются вблизи кривой (15). Это различие имеет, по-видимому, ту же природу, что и для отдельного димера, не включенного в цепь. В результате анизотро-

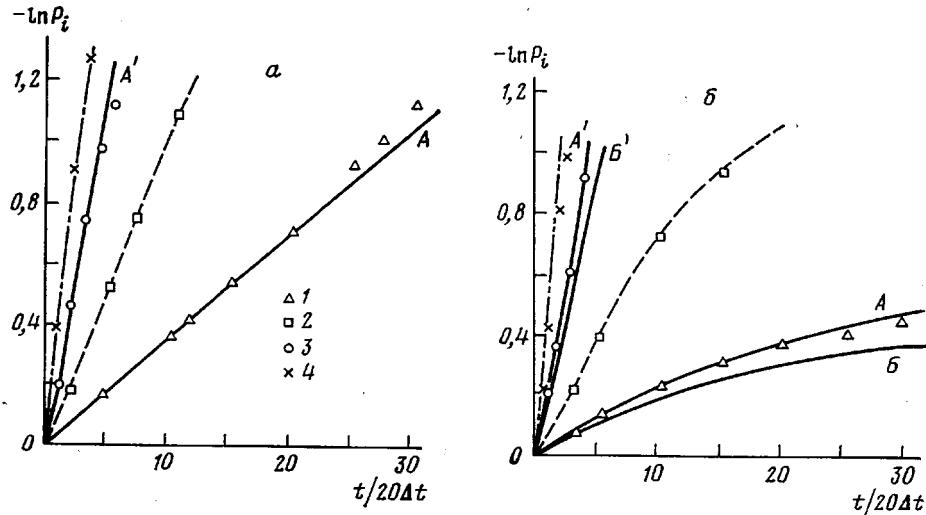


Рис. 4. Зависимости  $\ln P_{1,2}''(t)$  и  $\ln P_{1,2}''(t)$  для отдельного димера в растворителе (а) и димера в цепи (б) при  $T=2,0$

Результаты численного эксперимента: 1 —  $\ln P_1''(t)$ , 2 —  $\ln P_2''(t)$ , 3 —  $\ln P_1^{\perp}(t)$ , 4 —  $\ln P_2^{\perp}(t)$ . Сплошные линии — аналитические зависимости для модели Херста — Харриса с  $\theta=109^{\circ}30'$  ( $A, A'$ ) и  $120^{\circ}$  ( $B, B'$ );  $A, B = \ln P_1^{\parallel}(t)$ ,  $A', B' = \ln P_1^{\perp}(t)$ . Пунктир — полученная в численном эксперименте зависимость  $3 \ln I_1^{\parallel}(t)$ , штрихпунктир —  $2 \ln P_1^{\perp}(t)$

ния  $\omega_2(\Delta)=\tau_2^{\parallel}(\Delta)/\tau_2^{\perp}(\Delta)$  для  $P_2^{\parallel}, \perp$  оказывается существенно меньше, чем  $\omega_1(\Delta)$ . Например, для системы V  $\omega_2(0,2)=4$  при  $T=1,2$   $\omega_2(0,4)=3,3$  при  $T=2,0$ , а соответствующие  $\omega_1(0,2)=10$  и  $\omega_1(0,4)=12,5$ .

Таким образом, из проведенных численных экспериментов следует, что отношение  $\tau_1/\tau_2$  оказывается различным для  $I_{\parallel}$  и  $I_{\perp}$ , причем для  $I_{\parallel}$  выполняется соотношение (16), а для  $I_{\perp}$  величина  $\tau_1/\tau_2 < 3$ . В силу этого модель Херста — Харриса, которая хорошо описывает анизотропию для величин  $P_1(t)$ , линейных относительно косинусов углов поворота звеньев цепи, преувеличивает анизотропию для квадратичных величин  $P_2(t)$ .

Таблица 2  
Значения анизотропии локальной подвижности  $\omega_1(\Delta)$  для димера внутри цепи

T	Значения $\omega_1(\Delta)$ *					модель Херста — Харриса с «валентным» углом	
	II	III	IV	V			
						109°30'	120°
1,2	7(0,2)	8,5(0,2)	11(0,2)	10(0,2)	7(0,2)	13(0,2)	
2,0	7(0,4)	10(0,4)	13(0,4)	12,5(0,4)	10(0,4)	23(0,4)	
3,3	7(0,5)	12(0,5)	13(0,5)	15(0,5)	12(0,5)	30(0,5)	

\* В скобках указаны значения  $\Delta \ln P_1(t)$ , при которых вычислена  $\omega_1$ .

## Диэлектрические и люминесцентные времена релаксации

Для изучения локальных движений в полимерах широко используют методы диэлектрической релаксации и поляризованной люминесценции. В первом методе изучают релаксацию проекции вектора суммарного дипольного момента на направление поля. Во втором методе проявляются процессы рассасывания флюктуаций квадрата косинуса угла ориентации осциллятора излучения люминесцирующей метки (по отношению к электрическому вектору возбуждающего света). Свойства поляризованной люминесценции выражаются через величину  $P_2(t)$  для меченого звена цепи. В отличие от релаксирующих величин тензорной природы, проявляющихся в поляризованной люминесценции, релаксация проекции вектора суммарного дипольного момента цепи на направление поля  $M_s$  определяется распределением дипольных моментов звеньев цепи и сводится к релаксации линейных комбинаций косинусов углов  $\cos \theta_i$ , соответствующих диполей с внешним полем  $M_s = \sum_i \mu_i \cos \theta_i$ , где  $\mu_i$  — дипольные моменты, направленные вдоль или поперек звеньев цепи.

Динамические свойства диэлектрической релаксации будут задаваться корреляционными функциями вида  $\langle \cos \theta_i(0) \cos \theta_i(t) \rangle$ . Лишь при некоторых частных распределениях дипольных моментов диэлектрическая релаксация будет выражаться через величину  $P_1(t)$ . Это будет иметь место для случая отдельных диполей, удаленных друг от друга по цепи (сополимеры с малой примесью полярной компоненты). Другая реализация подобной ситуации осуществляется при случайном чередовании отрицательных и положительных значений  $\mu_i$  вдоль цепи (одна из «поперечных» ветвей релаксационных движений для полярных атактических полимеров). Таким образом, различия в характерных временах (и релаксационных спектрах) для диэлектрической релаксации и поляризованной люминесценции будут зависеть от различного временного поведения  $\langle \cos \theta_i \rangle$  и  $\langle \cos^2 \theta_i \rangle$ , распределения  $\mu_i$  и ориентации дипольных моментов и осцилляторов излучения по отношению к основной цепи, т. е. от конкретного химического строения основной цепи, боковых радикалов и меток. В табл. 3 в качестве примера сопоставлены времена поляризованной люминесценции для нескольких типов ориентации осциллятора излучения и времен диэлектрической релаксации для таким же образом ориентированных отдельных диполей соответственно, а также для времени диэлектрической

Таблица 3  
Характерные времена релаксации \* «диэлектрического»  
( $\tau_1$ ) и «люминесцентного» ( $\tau_2$ ) типа

Система	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_1/\tau_2$
Отдельная жесткая частица	10,7	4,0	2,7
Звено в цепи ( $I_p$ )	17	5,9	2,9
Димер в цепи ( $I_p^{  }$ )	36,0	12,5	2,9
Димер в цепи ( $I_p^{\perp}$ )	4,3	2,5	1,7
$\tau(\pi)$	1,7	—	—

\* Времена релаксации определяли по начальному наклону соответствующих кривых.

релаксации  $\tau(\pi)$  (соотношение (7)), отвечающего альтернирующему распределению знаков продольных составляющих  $\mu_i$  вдоль цепи (например, для цепей типа  $\text{CH}_2-\text{CHCl}$ ) [14].

Для жесткой сферической частицы или жесткой гантели «стандартное» отношение времен  $\tau_1/\tau_2=3$  ((17) и [9, 10]). Из результатов численных экспериментов, приведенных в табл. 3, следует, что для одинаковых ориентаций осциллятора (в поляризованной люминесценции (ПЛ)) и дипольного момента (в диэлектрической релаксации (ДР)) отношение  $\tau_{\text{др}}/\tau_{\text{пл}}=\tau_1/\tau_2$  изменяется в пределах 2–3, т. е. в среднем немногим ниже стандартного значения. В то же время величина  $\tau(\pi)$  оказывается меньше любого из рассмотренных типов времен  $\tau_{\text{пл}}$ . Найденные значения  $\tau_{\text{др}}$  и  $\tau_{\text{пл}}$  можно сравнить со значениями, рассчитанными по модели Херста – Харриса. Соотношения однотипных  $\tau_1$  и  $\tau_2$  ((15) и (16)) обсуждены ранее; что касается соотношений типа  $\tau_2/\tau(\pi)$ , например для осцилляторов, направленных вдоль звена цепи, то для модели Херста – Харриса (при использовании соотношения (15)) величина  $\tau_2/\tau(\pi)=4$  для тетраэдрического угла между элементами ( $\theta=109^{\circ}30'$ ) и  $\tau_2/\tau(\pi)=10,8$  ( $\theta=120^{\circ}$ ). Отношение  $\tau_2/\tau(\pi)$ , полученное из численного эксперимента, оказывается близким к величине, рассчитанной по модели Херста – Харриса с  $\theta=109^{\circ}30'$  ( $\tau_2/\tau(\pi)=4$  при  $T=1,2$ ), однако при увеличении температуры оно несколько уменьшается ( $\tau_2/\tau(\pi)\approx 3$  при  $T=2,0$  и  $\tau_2/\tau(\pi)\approx 2,5$  при  $T=3,3$ ).

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
9 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Балабаев, Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский И. М. Неелов, Высокомолек. соед., *A20*, 2194, 1978.
2. R. A. Hearst, J. E. Harris. *J. Chem. Phys.*, *44*, 2595, 1966.
3. И. А. Торчинский, А. А. Даринский, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., *A18*, 414, 1976.
4. Н. К. Балабаев, А. Г. Гриевцов, Э. Э. Шноль, Численные эксперименты по моделированию движения молекул, ч. III, Препринт № 4, Институт прикл. математики АН СССР, 1972.
5. Н. К. Балабаев, А. Г. Гриевцов, Э. Э. Шноль, Докл. АН СССР, *220*, 1096, 1975.
6. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
7. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, И. М. Неелов, Высокомолек. соед., *A20*, 38, 1978.
8. Ph. Wahl. Theses. Universite de Strasbourg., 1962.
9. В. Л. Левшин, Z. Phys., *20*, 274, 1924; *32*, 307, 1925.
10. F. Perrin, Compt. rend., *180*, 581, 1925; *182*, 928, 1926.
11. Н. К. Балабаев, Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, И. М. Неелов, Численные эксперименты по моделированию движения мономера в жидкости, Препринт Научного центра биологических исследований, Научно-вычислительный центр АН СССР, Пущино, 1977.
12. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, И. А. Торчинский, Высокомолек. соед., *A17*, 1169, 1975.
13. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, И. М. Неелов, Высокомолек. соед., *A18*, 1528, 1976.
14. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., *A11*, 2400, 1969.

#### MOLECULAR DYNAMICS OF POLYMERIC CHAINS WITH RIGID BONDS.

#### LOCAL RELAXATION TIMES

*Darin'skit A. A., Neyelov I. M., Gotlib Yu. Ya, Balabayev N. K.*

#### Summary

The local motions of small elements (a unit, a pair of units) of a chain consisting with particles connected by rigid bonds have been considered using the molecular dynamics approach. The chain is immersed into a lowmolecular solvent. The interaction of the chain particles between themselves and with solvent particles is described by the Lennard – Jones potential. The chains with the different units numbers are considered under different concentrations and temperatures. It is shown that the relaxation of the mean turn angle cosine of chain rigid elements occurs as well as the quasyelastic elements relaxation for the Herst – Harris model. A rigid chain element corresponds to the elastic element of the model and the mean angle between elements for the viscoelastic model is near to the mean angle between the chain units. The relaxation of the mean square turn angle cosines of the elements happens more quickly than for the viscoelastic model. It was shown the appearance of the noticeable anisotropy of the local relaxation properties. The magnitudes of times that can occur in the dielectric relaxation and the luminescence depolarization phenomena are determined.