

1.3. МНОГОЧАСТИЧНЫЕ ДИФFUЗИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В РАСТВОРЕ. ЭФФЕКТИВНЫЙ КВАЗИУПРУГИЙ (ГАУССОВ) ПОТЕНЦИАЛ

Построение теории поведения макромолекул даже в разбавленных растворах пока еще не может основываться на точных или даже приближенных решениях многочастичных кинетических уравнений, в которых и частицы жидкости, и звенья макромолекулы рассматриваются как дискретные микроскопические частицы, из-за математической сложности проблемы.

Конечно, численные методы молекулярной динамики позволяют в принципе изучать эволюцию систем „полимер – растворитель” на молекулярном уровне, но и в этом случае возникают трудности вследствие ограниченных ресурсов ЭВМ. Поэтому в настоящее время основные теории динамического поведения макромолекул в растворе рассматривают сами макромолекулы как дискретную многочастичную систему, а жидкость – как сплошную среду, подчиняющуюся уравнениям гидродинамики Навье – Стокса.

Описание динамических свойств макромолекулы в разбавленном растворе основывается на обобщенном диффузионном уравнении Кирквуда – Райзмана

$$[\partial \Psi(\vec{R}, t) / \partial t] = D \Psi \quad (1.2)$$

где Ψ – функция распределения координат звеньев; \vec{R} – многомерный вектор с компонентами \vec{r}_j [$\vec{R} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \dots, \vec{r}_N)$]; \vec{r}_j – обычный трехмерный вектор, задающий положение j -го звена; D – обобщенный оператор диффузии.

Приведем краткий вывод диффузионного уравнения и тензора диффузии D в декартовых координатах звеньев цепи, полагая для простоты, что все связи мягкие и что все взаимодействия в цепи описываются потенциальной энергией $U(\vec{R})$. Введение жестких связей усложняет вид диффузионного уравнения. С другой стороны, мягкие координаты (в отличие от идеально жестких связей и углов) используются в ряде упрощенных динамических моделей полимерной цепи (см. ниже).

Ограничимся рассмотрением динамической модели цепи из N одинаковых центров вязкого сопротивления (звеньев, мономеров, „бусин” в модели Каргина – Слонимского – Зимма и т. д.), каждый из которых характеризуется коэффициентом трения ξ . Тогда изменение во времени неравновесной функции распределения $\Psi(\vec{R}, t)$ задается уравнением неразрывности

$$\partial \Psi / \partial t = \sum_{p=1}^N \sum_{\mu=1}^3 \partial / \partial x_{\mu p} (\dot{x}_{\mu p} \Psi) \quad (1.3)$$

где $x_{\mu p}$ – μ -я компонента скорости p -го центра вязкого сопротивления; скорость p -го центра определяется балансом сил – вязкого сопротивления $-\xi(\vec{r}_p - \vec{v}_j(\vec{r}_p))$, межмолекулярного взаимодействия между звеньями $-\partial V / \partial \vec{r}_p$ и стохастической „броуновской” силы $(\vec{f}_p)_{Br}$, описывающей усредненный эффект броуновских столкновений при заданном распределении $\Psi(\vec{R}, t)$; $\vec{v}_j(\vec{r}_p)$ – скорость жидкости в окрестности p -й частицы цепи; согласно теории броуновского движения [58; 59, с. 379]

$$(\vec{f}_p)_{Br} = -k_B T (\partial \ln \Psi / \partial \vec{r}_p)$$

что отвечает введению потенциала броуновских сил: $U_{Br} = k_B T \ln \Psi$.

Уравнения движения для p -го центра вязкого сопротивления принимают вид (для $x_{1,p} = x_p$):

$$\dot{x}_p = v_{ж, x}(\vec{r}_p) - \frac{k_B T}{\xi} \frac{\partial}{\partial x_p} \ln \Psi - \frac{1}{\xi} \frac{\partial U}{\partial x_p} \quad (1.4)$$

При движении звеньев цепи в жидкости (растворителе) возникают гидродинамические взаимодействия, обусловленные возмущением $\delta \vec{v}_j(\vec{r}_p)$ поля скоростей жидкости движущимися звеньями полимерной

цепи и передачей этого возмущения на другие звенья. В этом случае:

$$\vec{v}_{ж}(\vec{r}_p) = \vec{v}_{ж}^0 + \delta \vec{v}_{ж}(\vec{r}_p).$$

Точное решение гидродинамической, а тем более и диффузионной задачи об обтекании жидкостью движущихся звеньев статистически свернутой полимерной цепи (или статистического ансамбля цепей с разными конформациями) практически нереализуемо. В работах Кирквуда и Райзмана использован приближенный тензор гидродинамических взаимодействий Озеена, который описывает возмущение потока частицей на расстояниях, превышающих гидродинамический радиус частицы [22, 59–61]. Согласно Кирквуду и Райзману, каждая p -я частица (или центр вязкого сопротивления – ЦВС) цепи, двигаясь в жидкости со скоростью \vec{v} в точке \vec{r}_p создает в удаленной точке жидкости возмущение $\delta \vec{v}$, зависящее от силы $f_v(\vec{r}_p)$, с которой частица действует на жидкость в данной точке:

$$\begin{aligned} \delta \vec{v}_\mu(\vec{r} - \vec{r}_p) &= \frac{1}{8\pi\eta |\vec{r} - \vec{r}_p|} \left[\delta_{\mu\nu} + \frac{(\vec{r} - \vec{r}_p)_\mu (\vec{r} - \vec{r}_p)_\nu}{|\vec{r} - \vec{r}_p|^2} \right] f_\nu(\vec{r}_p) = \\ &= T_{\mu\nu}(\vec{r} - \vec{r}_p) f_\nu(\vec{r}_p) \end{aligned} \quad (1.5)$$

Здесь $T_{\mu\nu}$ – тензор Озеена, а сила $f_\nu(\vec{r}_p)$ равна и противоположна по знаку силе, с которой жидкость действует на p -й ЦВС, т. е.: $f_\nu(\vec{r}_p) = \zeta [\vec{v}_{\nu,p} - \vec{v}_{ж,\nu}(\vec{r}_p)]$.

Подставляя (1.5) в уравнения (1.4), находим:

$$\begin{aligned} \dot{x}_{\mu j} &= v_{\mu j}^0 - (k_B T / \zeta) (\partial \ln \Psi / \partial x_{\mu j}) - \\ &- (1/\zeta) (\partial U / \partial x_{\mu j}) - T_{\mu\nu, j p} [-k_B T (\partial \ln \Psi / \partial x_{\nu p}) - (\partial U / \partial x_{\nu p})] \end{aligned} \quad (1.6)$$

Теперь величина относительной скорости j -го ЦВС цепи по отношению к невозмущенной скорости растворителя $v_{\mu j}^0$, т. е. $\dot{x}_{\mu j} - v_{\mu j}^0$ оказывается явной функцией не только сил, действующих на j -й ЦВС, но и сил, действующих на другие ЦВС (звенья, сегменты) цепи.

В соответствии с уравнением (1.6), вводим обобщенный тензор подвижности $\frac{1}{\zeta} H$, определяемый (при $v_{ж}^0 = 0$) как $\vec{R} = (1/\zeta) H \vec{f}$, где $R(\vec{r}_j)$ – $3N$ -мерный обобщенный вектор скорости звеньев; \vec{f} – соответствующий $3N$ -мерный обобщенный вектор сил (потенциальных и броуновских), действующих на ЦВС цепи:

$$f_{\mu j} = -k_B T (\partial \ln \Psi / \partial x_{\mu j}) - (\partial U / \partial x_{\mu j})$$

Наличие гидродинамических взаимодействий делает обобщенный тензор подвижности недиагональным

$$H_{\mu\nu, j p} = \delta_{\mu\nu} \delta_{j p} + \zeta T_{\mu\nu, j p} (1 - \delta_{j p})$$

$$T_{\mu\nu, j p} = \frac{1}{8\pi\eta} \left(\frac{\delta_{\mu\nu}}{r_{j p}} + \frac{x_{\mu, j p} x_{\nu, j p}}{r_{j p}^3} \right)$$

где

$r_{j p} = |\vec{r}_j - \vec{r}_p|$; а $x_{\mu, j p}$ – μ -я компонента этого вектора.

Подстановка \vec{R} из (1.6) в уравнение неразрывности дает уравнение Кирквуда – Райзмана. Обобщенный тензор диффузии D , в соответствии с соотношением Эйнштейна, имеет вид

$$D = (k_B T / \zeta) H \quad (1.7)$$

Соответственно, оператор диффузии в уравнениях (1.2) и (1.7)

$$D = \frac{\partial}{\partial x_{\mu, p}} D_{\mu\nu, j p} \left(\frac{\partial}{\partial x_{\nu, j}} + \frac{\partial}{\partial x_{\nu, j}} \frac{U}{k_B T} \right) \quad (1.8)$$

где суммирование в (1.5), (1.6) и (1.8) ведется по повторяющимся индексам, причем греческие индексы нумеруют координаты x, y, z , а латинские – номер звена цепи; $D_{\mu\nu, j p} = (k_B T / \zeta) H_{\mu\nu, j p}$.

Потенциальная энергия U включает: потенциальную энергию деформации валентных углов и связей; энергию внутреннего вращения и, наконец, энергию объемных взаимодействий U_v . Строгое решение диффузионного уравнения практически затруднено, поскольку U – это сложная нелинейная функция от декартовых координат звеньев цепи. Например, энергия U описывается короткодействующим потенциалом Леннард – Джонса (или подобным ему), зависящим от взаимных расстояний звеньев цепи. Другая трудность заключается в нелинейной зависимости тензора Озеена от координат звеньев цепи.

Для решения задачи о динамике цепной молекулы используют два упрощения, приводящие к линеаризации уравнений движения и диффузионного уравнения.

1. Проводится предварительное усреднение тензора Озеена с равновесной функцией распределения:

$$\langle T_{\mu\nu, j p} \rangle_p = T_{j p} = \frac{1}{6\pi\eta} \left\langle \frac{1}{r_{j p}} \right\rangle \delta_{\mu\nu}$$

Вопрос о возможных погрешностях, связанных с предусреднением тензора Озеена, обсуждался в ряде работ (см. г. V, VI). В предусредненный тензор Озеена входят средние $\langle 1/r_{j p} \rangle$. Для достаточно длинных полимерных цепей с однопараметрической функцией распределения $W(r_{j p})$ по $r_{j p}$ (в том числе и для гауссовой функции или функций распределения для цепей с объемными эффектами в хороших растворителях) в форме [27, с. 40]

$$W(r_{j p}) \sim [r_{j p} / \langle r_{j p}^2 \rangle^{1/2}]^\alpha \exp[-\gamma (r_{j p} / \langle r_{j p}^2 \rangle^{1/2})^\beta] \quad (1.9)$$

выполняется соотношение: $\langle 1/r_{j p} \rangle \sim \langle r_{j p}^2 \rangle^{-1/2}$. Тогда матрица $T_{j p}$ приводится к виду: $T_{j p} = \sqrt{2} h^* / [\langle r_{j p}^2 \rangle^{1/2} l]$, где $h^* = (\sqrt{12\pi^3 \eta l})^{-1}$ – параметр гидродинамического взаимодействия; l – гидродинамический радиус звена цепи.

Для не слишком близких друг к другу по цепи звеньев (удаленных на расстояние, большее длины статистического сегмента) выполняются соотношения

$$\langle r_{j,p}^2 \rangle = C(v) l^2 |j-p|^{2\nu} (l/l')^{2\nu-1}$$

где показатель $\nu = 0,5$ для θ -растворителя; $\nu = 0,6$ в хорошем растворителе [3,21]; $C(v)$ и l' – параметры, зависящие от величины объемных эффектов.

II. Другой этап линеаризации уравнений Кирквуда – Райзмана сводится к введению квазиупругого эффективного потенциала $U_{эф}$. В простейших вязкоупругих динамических моделях полимерной цепи (в модели ГСЦ Каргина – Слонимского – Рауза), где рассматриваются движения с масштабом, большим длины статистического сегмента, минимальный элемент модели уже вводят так, что он описывается квазиупругим статистическим потенциалом (потенциалом энтропийной силы (см. раздел I.1)).

В динамических моделях полужестких цепей для описания движений, масштаб которых меньше длины сегмента, истинная потенциальная энергия U уже не является квазиупругой. В этом случае вводят эффективный квазиупругий потенциал, который обеспечивает правильные значения равновесных средних от любых квадратичных функций координат цепи. Таким образом, $U_{эф}$ обеспечивает правильные значения моментов второго порядка, отвечающие конформационной статистике реальной цепи.

Сходная ситуация возникает и при рассмотрении цепей с объемными эффектами. Эффективный квазиупругий „гауссов” потенциал фактически введен еще в работах [62, 63] при описании гидродинамических свойств цепей с объемными эффектами и использовался в иной форме для описания динамики полужестких цепей [64–67].

Общая форма эффективного квазиупругого потенциала

$$U_{эф} = (1/2) \sum_j U_{j,p} (u_j u_p + v_j v_p + w_j w_p) \quad (I.10)$$

где u_j, v_j, w_j – проекции линейных элементов данной динамической модели цепи (связей, субцепей или жестких участков, или других линейных элементов, связывающих узлы или центры вязкого сопротивления) на выделенные оси в пространстве; величины u_j, v_j, w_j равны: $u_j = x_{j+1} - x_j$; $v_j = y_{j+1} - y_j$; $w_j = z_{j+1} - z_j$; а x_j, y_j, z_j – координаты ЦВС цепи.

Использование $U_{эф}$ эквивалентно использованию обобщенного гауссового распределения для переменных x_j, y_j, z_j или u_j, v_j, w_j . Согласно общим свойствам распределения Гаусса от нескольких величин [30], существует простая связь между набором средних по равновесному ансамблю значений $\langle u_j u_p \rangle$ (или матрицей $V_{j,p} = \langle u_j u_p \rangle$) и значениями элементов матрицы $U_{эф}(u)$, рассматриваемой в форме (I.10) [т. е. $U_{эф} = U_{эф}(u_j)$, а не $U_{эф}(x_j)$]:

$$\langle u_j u_p \rangle = k_B \bar{T} (U_{эф}^{-1})_{j,p} \quad \text{или} \quad U_{эф} = k_B T \bar{V}^{-1}$$

Таким образом, эффективный потенциал может быть построен, если известен закон корреляции ориентаций вдоль цепи, т. е. $\langle u_j u_p \rangle =$

$= \frac{1}{2} \langle (e_j, e_p) \rangle = f(j-p)$. Для цепей с объемными эффектами удобно задавать закон $\langle r_{j-p}^2 \rangle$. В этом случае можно использовать либо $U_{эф}$ как явную функцию от координат \vec{r}_j , (а не $\vec{r}_j - \vec{r}_{j-1}$), либо же применять набор $\langle u_j u_p \rangle$, используя простые соотношения:

$$2 \langle u_j u_{p-1} \rangle = 1/3 [\langle r_{p-j}^2 \rangle + \langle r_{p-j-2}^2 \rangle - 2 \langle r_{p-j-1}^2 \rangle]$$

В континуальной (динамической) модели цепи

$$2 \langle u(0) u(s) \rangle = 1/3 \langle \partial^2 \langle r^2(s) \rangle / ds^2 \rangle \quad (I.11)$$

где непрерывная переменная s отсчитывает расстояние между точками вдоль контура цепи.

Вид эффективного потенциала для динамических моделей цепи, учитывающих либо ограниченную гибкость цепи, либо объемные взаимодействия, обсуждается в гл. II.

Использование квазиупругого (гауссового) потенциала весьма удобно при анализе линейных (векторных) функций от координат цепи. В этом случае уравнения движения для \dot{x}_j содержат компоненты линеаризованного тензора подвижности:

$$\dot{x}_j = - (1/\zeta) \sum_p H_{j,p} \left[\frac{\partial U_{эф}}{\partial x_p} + k_B T \frac{\partial \ln \Psi}{\partial x_p} \right] \quad (I.12)$$

Умножая обе части уравнения на Ψ и интегрируя по всему конформационному пространству, или выполняя эквивалентную процедуру непосредственно с диффузионным уравнением (I.2), мы получим систему линейных уравнений для изменения во времени набора средних

$$\dot{\bar{x}}_j = \int \Psi(\vec{R}, t) x_j(dx)$$

(или $\dot{\bar{u}}_j = \int \Psi u_s du$).

При этом средние значения броуновских сил равны нулю и уравнения для $\dot{\bar{x}}_j$ (или $\dot{\bar{u}}_j$) просто совпадают с обычными динамическими механическими уравнениями без броуновских сил.

Соответственно, и времена релаксации совпадают с временами соответствующей механической задачи и определяются из системы линейных уравнений

$$\dot{\bar{X}} + (1/\zeta) H U_{эф} \bar{X} = 0 \quad (I.13)$$

или

$$\dot{\bar{x}}_j + (1/\zeta) \sum_p H_{j,p} [U_{эф}(x)]_{p,m} \bar{x}_m = 0$$

где: $\bar{X} = \bar{X}(x_1, x_2, \dots, x_N)^*$.

Наконец, можно перейти к уравнениям для проекций ГСЦ (связей, жестких элементов) $u_j = x_{j+1} - x_j$ и, вычитая попарно уравнения для x_j , получить

* В последующих главах при описании линейных векторных релаксационных процессов значок усреднения опускается и вместо \bar{x}_j (или \bar{u}_j) пишется x_j (или u_j).

$$\dot{u}_j + (1/\zeta) \sum_p H_{j p} [\partial U_{\text{эф}}/\partial x_{p-1} - (\partial U_{\text{эф}}/\partial x_p)] = 0 \quad (1.14)$$

или

$$\dot{u}_j + (1/\zeta) \sum_p H_{j p} [2 (\partial U_{\text{эф}}/\partial u_p) - (\partial U_{\text{эф}}/\partial u_{p-1}) - (\partial U_{\text{эф}}/\partial u_{p+1})] = 0 \quad (1.15)$$

В матричной форме для вектора $\vec{u} = \vec{u}(u_1, \dots, u_N)$ имеем:

$$\vec{u} + (1/\zeta) H A U_{\text{эф}}(u) \vec{u} = 0$$

где A – матрица, иногда называемая матрицей Рауза: $A_{j p} = 2\delta_{j p} - \delta_{j-1, p} - \delta_{j+1, p}$.

Используя уравнение неразрывности (1.3) и выражение для скорости (1.13), находим обобщенное диффузионное уравнение для динамической модели цепи с предусредненным тензором Озеена, входящим в тензор подвижности, и с потенциальной функцией $U_{\text{эф}}(\vec{x})$ (см. [59, с. 385, ур. 17]) в матричной форме:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = & \sum_{\xi=x, y, z} \left\{ - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \vec{\xi}}, \vec{v}_{\xi} \right) - \Psi \left(\frac{\partial}{\partial \vec{\xi}}, \vec{v}_{\xi} \right) + \left(\frac{\partial}{\partial \vec{\xi}}, H \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{\xi}} \right) + \right. \\ & \left. + \left[\frac{\partial \Psi}{\partial \vec{\xi}}, H \frac{\partial U_{\text{эф}}(x, y, z)}{\partial \vec{\xi}} \right] + \Psi \left[\frac{\partial}{\partial \vec{\xi}}, H \frac{\partial U_{\text{эф}}(x, y, z)}{\partial \vec{\xi}} \right] \right\} \quad (1.16) \end{aligned}$$

Здесь $\partial/\partial \vec{\xi}_{\xi=x} = \partial/\partial x_1, \dots, \partial/\partial x_N$, а $U_{\text{эф}}(x, y, z)$ следует рассматривать как функцию от x_j, y_j, z_j :

$$\begin{aligned} \vec{v}_x & \equiv \{(v_{jk, x}(r_1), \dots, v_{jk, x}(r_N))\} \\ H_{j p} & = 1 \quad (j = p); \quad H_{j p} = \xi T_{j p} \quad (j \neq p) \end{aligned}$$

$T_{j p} = (1/6\pi\eta)(1/r_{j p})$ – компоненты предусредненного тензора гидродинамических взаимодействий.

В последующих главах, используя результаты настоящего раздела при изложении теории линейных (векторных) релаксационных свойств, мы в основном рассматриваем механические уравнения движения без броуновских сил.