

1.4.2. Динамические модели цепей, обладающих термодинамической жесткостью

В динамических моделях полимерных цепей следует рассматривать в общем случае два феноменологических типа термодинамической жесткости, независимо от конкретного механизма жесткости (крутильно-колебательного или поворотного-изомерного): жесткость на изгиб [29, 30, 64, 65] и жесткость на кручение [34, 35]. Для некоторых моделей цепи эти два типа жесткости контролируются фактически одним и тем же видом локальных деформаций (например, накоплением малых колебательных смещений углов внутреннего вращения). Иногда они могут контролироваться разными факторами и количественно характеризоваться независимыми статистическими параметрами [34–36].

Например, в изотактических полимерах, состоящих из отрезков левых и правых спиралей, можно говорить о параметрах, определяющих крутильно-колебательное кручение в пределах спирального участка, об изгибных деформациях, определяющих взаимный поворот соседних спиральных участков, и о поворотном-изомерном переходе на стыках спиралей, приводящих к переходу из левых конформеров в правые, т. е. к росту или сокращению длин спиральных последовательностей.

Мы изложим наиболее простую динамическую модель, обладающую жесткостью на изгиб и являющуюся дискретным аналогом модели персистентной цепи. Модель подобного рода была впервые предложена Херстом и Харрисом [64], а затем в различных модификациях применялась другими авторами [66, 70–72].

Модельная цепь представляется в виде последовательности аксиально-симметричных кинетических элементов длиной l , что задает минимальный характерный масштаб в цепи, меньший длины статистического сегмента A . Размер кинетического элемента может превышать размер звена, и фактически является параметром модели. Такая динамическая модель является промежуточной между точной динамической „копией” реальной цепи, в которую должны вводиться жесткие валентные связи и углы и боковые группы, и моделью статистически независимых ГСЦ (модель Каргина – Слонимского – Рауза). Эта модель, естественно, описывает продольные релаксационные процессы для компонентов векторных или

тензорных характеристик цепи, направленных вдоль скелета цепочки. Введение продольных кинетических единиц, больших чем размеры мономерного звена, ограничивает применимость теории со стороны малых времен релаксации и обрывает релаксационный спектр снизу, но при меньших временах, чем в модели ГСЦ.

ЦВС, как и модели ГСЦ, располагаются на концах элементов, т. е. в узлах цепочки и характеризуются коэффициентом внешнего трения ζ .

Статистические свойства введенной выше динамической модели продольных релаксационных процессов задаются законом статистической корреляции (или линейной памятью) между звеньями цепи. Для введенной модельной цепи:

$$\langle \vec{e}_j \vec{e}_p \rangle = q^{|j-p|}$$

где \vec{e}_j – единичные векторы вдоль элементов модельной цепи, а для проекций элементов $u_j = x_{j+1} - x_j$ на выделенное направление в пространстве

$$\langle u_j u_p \rangle = (1/s) l^2 q^{|j-p|} = V_{j,p} \quad (1.21)$$

и аналогично для двух других проекций (v_j и w_j); параметр q – мера термодинамической жесткости в рассматриваемой цепи, для которой валентный угол между соседними элементами не фиксирован; для свободно-сочлененной модельной цепи $A=l$; термодинамически жестким, палочкообразным цепям отвечает $q \rightarrow 1$, цепям со значительной жесткостью (полужестким) в данной модели соответствует $A \rightarrow l$.

Средние квадратичные размеры модельной цепи $\langle h^2 \rangle$ из Z элементов определяются выражением [24, с. 34]

$$\langle h^2 \rangle = Zl^2 \frac{1+q}{1-q} - \frac{2ql^2}{(1-q)^2} + \frac{2q^2 l^2 q^{N+1}}{(1-q)^2}$$

где \bar{q} – средний косинус угла между соседними элементами.

Из сопоставления со средними квадратичными размерами реальной цепи $\langle h^2 \rangle \approx LA = 2La$ (где L – контурная длина) и из условия $L = Zl$ находим: $A = l[(1+q)/(1-q)]$. Это фактически является определением величины параметра ближнего ориентационного порядка q при заданных A и l .

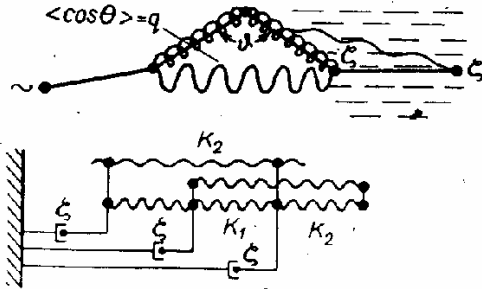
$$q = \frac{(A/l) - 1}{(A/l) + 1} = \frac{s - 1}{s + 1}$$

где $s = (A/l) = (1+q)/(1-q)$ – число кинетических элементов в сегменте длиной A .

Выведенные выше соотношения непосредственно применимы, если $l < A$. В принципе не исключена возможность реализации кинетически жестких (с высокими энергетическими барьерами $U > k_B T$), но термодинамически свернутых (термодинамически гибких) клубков. В этом случае $l > A$, и эффективный кинетический элемент сам является статистически закрученным участком цепи.

Рассматриваемой модели может быть сопоставлен эффективный потенциал $U_{эф}$ [см. уравнения (1.10)]. Как уже отмечалось, силовые коэффициенты $U_{эф}$ задаются так, чтобы получить правильную для данной

Рис. 1.7. Динамическая модель цепи с эффективным потенциалом $U_{эф}$, описывающим жесткость на изгиб (вязкоупругая схема модели).



модели статистическую корреляцию между ориентациями элементов цепи (жесткость на изгиб) или, что эквивалентно, правильную зависимость средних квадратичных расстояний между каждой парой узлов цепи (рис. 1.7).

Используя приведенную в разд. 1.3 связь между $U_{эф}$ и U и обращая матрицу [66], получаем выражение для $U_{эф}$ в виде ленточной матрицы:

$$U_{эф}(u) = \frac{k_B T}{1-q^2} \begin{vmatrix} 1 & -q & 0 & 0 & 0 \\ -q & 1+q^2 & -q & 0 & 0 \\ 0 & -q & 1+q^2 & -q & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & -q & 1 \end{vmatrix}$$

Уравнения движения для координат ЦВС x_j рассматриваемой модели цепи находим с помощью уравнений Лагранжа с потенциальной функцией $U_{эф}$ и диссипативной функцией $R(x_j)$ в обычной форме $R = \zeta \sum (\dot{x}_j^2/2)$:

$$\zeta (dx_j/dt) + (\partial U_{эф}/\partial x_j) = 0 \quad (1.22)$$

Для дальнейших преобразований используем то, что $U_{эф}$ — явная функция от $u_j = x_{j+1} - x_j$, тогда

$$\zeta (dx_j/dt) - (\partial U_{эф}/\partial u_j) + (\partial U_{эф}/\partial u_{j-1}) = 0 \quad (1.23)$$

поскольку: $\partial/\partial x_j = -(\partial/\partial u_j) + (\partial/\partial u_{j-1})$.

Уравнение (1.23) можно также записать в матричной форме

$$\zeta (dx_j/dt) + (3k_B T/l^2) \sum_p C_{jp} \dot{x}_p = 0 \quad (1.24)$$

где $C = a_T U_{эф} a$, а матрица $a = \begin{vmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$

a_T — транспортированная матрица.

Для матрицы C имеем:

$$C = \frac{1}{1-q^2} \begin{vmatrix} 1 & -(1+q) & q & 0 \\ -(1+q) & 2+2q+q^2 & -(1+q^2) & 0 \\ 0 & 0 & -q & -(1+q)^2 - 2(1+q+q^2) - (1+q^2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (1.25)$$

Вычитая попарно уравнения для x_j (т. е. для ЦВС), получаем уравнения для проекций элементов u_j

$$(du_j/dt) + [2(\partial U_{эф}/\partial u_j) - (\partial U_{эф}/\partial u_{j-1}) - (\partial U_{эф}/\partial u_{j+1})] = 0 \quad (1.26)$$

которые дают нам уравнения для $\dot{u}_j = L(u_j)$, в точности совпадающие с уравнениями $\dot{x}_j = L(x_j)$ (кроме крайних уравнений для концевых звеньев).

Матрица C для длинных цепей может быть связана с уже упоминавшейся матрицей Пауза A , равной: $A_{jp} = 2\delta_{jp} - \delta_{j-1,p} - \delta_{j+1,p}$, а именно: $C = A U_{эф}$.

Для описания релаксационных свойств цепи на еще более детальном и мелкомасштабном уровне, например, на уровне звеньев с учетом статистических корреляций, накладываемых наличием фиксированных валентных углов и заторможенностью внутреннего вращения, вводят динамические модели с более сложным $U_{эф}$.

Векторные корреляции в такой цепи при симметричных взаимонезависимых вращениях в соседних звеньях, как известно из конформационной статистики, убывают как сумма двух экспонент:

$$V_{jp} \sim \langle (e_j e_p) \rangle = C_1 \Lambda_1^{|j-p|} + C_2 \Lambda_2^{|j-p|} \quad (1.27)$$

В этом случае, как было показано авторами [73], потенциальная функция $U_{эф}(u_j)$ содержит отличные от нуля компоненты $U_{j,j}$, $U_{j,j\pm 1}$, $U_{j,j\pm 2}$, а $U_{эф}(x_p)$ как функция от x_p будет содержать еще и $U_{p,p\pm 3}$. Иначе говоря, эффективная квазиупругая модель, имитирующая цепь с фиксированным валентным углом и заторможенным внутренним вращением, будет содержать квазиупругие пружинки, соединяющие p - и $(p+3)$ -й ЦВС, в отличие от модели ГСЦ, где пружины соединяли соседние ЦВС, и „промежуточной” модели с жесткостью на изгиб — где пружины связывали p - и $p+2$ -й ЦВС.

Построение $U_{эф}$ для цепи с объемными эффектами (см. разд. 1.3) будет приводить к дальнедействующему квазиупругому потенциалу, связывающему удаленные по цепи звенья (или ЦВС).

В заключение напомним, что эффективные потенциал $U_{эф}$ „подстроены” под правильную статистику для векторных свойств цепи (т. е. вторых моментов от координат усредненных с полной функцией распределения в конформационном пространстве) и приводит к адекватному описанию линейных релаксационных свойств. Однако, как было показано авторами [66, 72], применяемый метод дает с точностью до численных множителей правильные результаты и для ряда релаксационных свойств квадратичных по координатам тензорных величин, например, в теории двойного лучепреломления и теории поляризованной люминесценции. (Этим величинам отвечает статистика четвертых моментов от координат $\sim \langle h^4 \rangle$; $\langle u_p^2 \rangle$ и т. д.)