II.1. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ГСЦ БЕЗ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

II.1.1. Нормальные моды и времена релаксации

Решение линейных уравнений движения (I.19) для динамической модели ГСЦ представляется в виде нормальных координат, т. е. в форме линейных комбинаций q_p от динамических переменных x_j. Соответственно, и x_j оказываются линейными комбинациями от нормальных координат q_p.

Каждой векторной нормальной координате $\vec{q}$ отвечают три независимые проекции $\vec{q}\,(q_x, q_y, q_z)$, являющиеся линейными комбинациями соответствующих проекций ЦВС цепи (т. е. x_j, y_j, z_j) на оси x, y, z*.

Согласно [59], нормальные моды для простейшего случая линейной цепи со свободными концами представляются в форме линейных комбинаций $q_p(x_j)$. Соответственно, координаты x_j выражаются через q_p:

$$x_j = \left(\frac{2}{N+1}\right)^{1/2} \sum_p \cos\frac{(j+1/2)\,\pi p}{N+1}\, q_p$$

Нулевая нормальная мода q_0 описывает движение центра инерции (R_G) однородной цепи: $R_{x,\,G} = 1/N \sum\limits_{m=1}^{N+1} x_m$.

При переходе к нормальным модам приводится к сумме квадратов (диагонализуется) потенциальная энергия (I.17) и сохраняется диагональной квадратичная форма для диссипативной функции (I.18), т. е.

$$R \to {}^1/_2\zeta \sum_{p=1}^{N} \dot{q}_p^2; \quad U \to {}^1/_2 K \sum_p \lambda_p q_p^2 \qquad \text{(II.1)}$$

* Мы в дальнейшем используем обозначение q без индексов x, y, z, подразумевая определенную проекцию, например $q_x = q$.

где $K\lambda_p = \hat{\lambda}_p$, U собственные значения потенциальной функции цепи из $(N+1)$ узлов:

$$\lambda_p = 2\left(1-\cos\frac{\pi p}{N+1}\right) = 4\sin^2\frac{\pi p}{2(N+1)} \qquad \text{(II.2)}$$

Каждой p-й нормальной моде отвечает уравнение движения: $\zeta \dot{q}_p + K\lambda_p q_p = 0$. Нормальная мода q_p как функция времени затухает по экспоненциальному закону

$$q_p(t) = q_p(0)\exp(-t/\tau_p) = q_p(0)\exp[-(\hat{\lambda}_p t/\zeta)]$$

где τ_p – время релаксации для p-й нормальной моды:

$$\tau_p = \zeta/\hat{\lambda}_{pU} = \zeta/K\lambda_p \qquad \text{(II.3)}$$

Координата $q_0 \equiv q_G = \frac{X_G}{\sqrt{N+1}}$ является „чисто вязкой", и собственное значение $\lambda_G = 0$. В диссипативной функции ей отвечает слагаемое: $1/2\,\zeta \dot{q}_G^2 = 1/2\,\zeta\,(N+1)\dot{X}_G^2$. При учете броуновского движения средний квадрат смещения для координаты q_G (или X_G) изменяется по диффузионному закону

$$\langle [X_G(t) - X_G(0)]^2\rangle = 2D_G t$$

где D_G – коэффициент диффузии центра инерции (или центра вязкого сопротивления для протекаемой цепи):

$$D_G = k_Б T/(N+1)\,\zeta$$

Нормальные координаты q_p для уравнений движения (I.20) для проекции ГСЦ (для u_j) были подробно рассмотрены в [8, 68, 84]. Движение центра вязкого сопротивления не входит в число динамических переменных u_j и, соответственно, отсутствует нормальная мода с нулевым собственным значением.

Нормальные моды для динамических переменных u_j находят с помощью ортонормированного симметричного преобразования:

$$q_p = \sum_{s=1}^{N} B_{p\,s} u_s; \quad B_{p\,s} = \sqrt{\frac{2}{N+1}}\sin\frac{ps\pi}{N+1}$$

Для этого преобразования $B^{-1} = B$ и, следовательно (в обобщенной матрично-векторной форме)

$$\vec{u} = B^{-1}\vec{q} = B\vec{q} \quad \text{или} \quad u_s = [(N+1)/2]^{-1/2}\sum_p \sin\frac{\pi s p}{N+1}\, q_p$$

где $\vec{u}$ есть N-компонентный вектор: $\vec{u} \equiv (u_1, \ldots, u_N)$.

Собственные значения (или времена релаксации) систем уравнений (I.20) для u_j и (I.19) для x_j, естественно, совпадают [ср. (II.7)] (кроме $\lambda_G = 0$). Теперь:

$$\tau_p^{-1} = \hat{\lambda}_{pU}/\zeta = (2K/\zeta)(1-\cos k_p) = (4K/\zeta)\sin^2\frac{\pi p}{2(N+1)}$$

Коэффициенты матриц преобразования к нормальным координатам и собственные значения $\hat{\lambda}_p U$ могут быть получены путем прямого решения векового определителя матрицы U и нахождения собственных векторов матрицы преобразования к нормальным координатам.

Решение $x_j(t)$ (или $u_p(t)$) можно также искать в форме преобразования Фурье

$$x_j(t) = [C^+ \exp(ijk) + C^- \exp(-ijk)] \exp[-(\lambda_k/\zeta)\, t] \tag{II.4}$$

где k – волновые числа в общем случае $k_p = \pi p/(N+1)$, $p = 1, 2, \ldots$; $\lambda(k)$ – собственные значения.

Подставляя x_j^+ (или x_j^-) в стандартное (некраевое) уравнение движения, сразу находим:

$$\tau(k)^{-1} = \hat{\lambda} k/\zeta = (2K/\zeta)(1 - \cos k)$$

Для определения C^+ и C^- и разрешенного набора k используют краевые уравнения. Заметим, что краевые уравнения для x_1 и x_N эквивалентны следующим условиям: $x_1 = x_0$ и $x_{N+1} = x_{N+2}$ или $x_1 - x_0 = 0$ (и $x_{N+1} - x_{N+2} = 0$). Эти условия являются аналогом соответствующих условий для смещений концов свободной струны $[\partial x(s)/\partial s]_{x=0,N}$, где s – координата, отсчитываемая вдоль контура струны.

Подстановка (II.4) в краевые уравнения приводит к однородной системе двух линейных уравнений для C^+ и C^-, из условия разрешимости которой (равенства нулю определителя) находится допустимый набор k. В уравнениях для u_j нестандартным краевым уравнениям для цепочки из N ГСЦ [или $(N+1)$ ЦВС] отвечают краевые условия $u_0 = u_{N+1} = 0$. Эти условия соответствуют граничным условиям для деформации $u \equiv (\partial x/\partial s)$ континуальной вязкоупругой струны (т. е. $u|_{s=0,N} = 0$).

В соответствии с (II.3) и (II.4) времена релаксации зависят от параметров ГСЦ K и ζ и волнового числа (или „номера") нормальной моды. Естественно, что наименьшие времена релаксации зависят от способа разбиения цепи на субцепи, т. е. от размеров субцепи. Иначе обстоит дело с большими временами релаксации, которые в физически самосогласованной теории не должны зависеть от способа разбиения цепи на субцепи. Действительно, большие $\tau(k)$ могут быть приведены к форме, инвариантной относительно деления на ГСЦ [59].

Для крупномасштабных движений $k < \pi$, а $p < (N+1)$ тогда

$$\tau_p \sim (\zeta/K)\,[4(N+1)^2/\pi^2 p^2]$$

Но величина $\zeta(N+1) = \zeta_{\text{полн}}$ есть не что иное, как полный коэффициент трения для гидродинамически протекаемой цепи. Следовательно, при $N > 1$: $\tau_p \sim [\zeta_{\text{полн}} \langle h^2 \rangle / k_Б T p^2]$, где $\langle h^2 \rangle = N l^2$ – средний квадрат размеров цепи в модели ГСЦ.

Число ГСЦ, задающее характерный пространственный масштаб данной нормальной моды (т. е. длину периодичности в единицах ГСЦ),

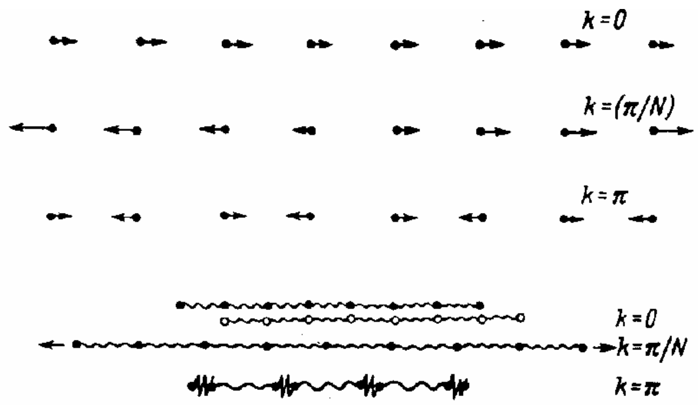

Рис. II.1. Нормальные моды полимерной цепи:
$k = 0$ – движение как целого; $k = (\pi/N)$ – растяжение за концы (пульсация цепи); $k = \pi$ – мелкомасштабное противофазное движение (альтернирующие продольные диполи).

удобно определить как (см. рис. II.1): $\Lambda(k) = \pi/k$. При таком определении самой медленной и крупной моде с $k = (\pi/N)$ отвечает $\Lambda_{max} = N$, а наиболее мелкой (при данном разбиении) – т. е. противофазному движению соседних ЦВС – $\Lambda(\pi) = 1$.

Тогда $p = (N/\Lambda)$ характеризует отношение периода самой длинной моды к пространственному периоду рассматриваемой моды. Таким образом, крупномасштабные времена релаксации длинных протекаемых ГСЦ (без гидродинамических, объемных и прочих динамических дальнодействий) определяются только глобальными свойствами полимерной цепи, инвариантными относительно разбиения на субцепи $\zeta_{\text{полн}}$ и $\langle h^2 \rangle$ и отношением характерного масштаба данной нормальной моды к максимальному (т. е. параметром p).

Заметим также, что $\tau(p)$ представимо в форме

$$\tau_p = \zeta_{\text{полн}}(p)/k_Б T \cdot \langle h^2(p) \rangle \tag{II.5}$$

где $\zeta_{\text{полн}}(p)$ и $\langle h^2(p) \rangle$ – полный коэффициент трения и средний квадрат размеров фрагмента цепи, размеры (или число звеньев) которого соответствуют масштабу данной нормальной моды, поскольку для протекаемых ГСЦ $\zeta_p = \zeta_{\text{полн}}/p$, а $\langle h^2(p) \rangle = \langle h^2 \rangle / p$ (для ГСЦ!).

Если учесть соотношение Эйнштейна между коэффициентами диффузии D_p и трения ζ_p: $D_p = k_Б T/\zeta_p$, то для τ_p получаем:

$$\tau_p = \langle h^2(p) \rangle / D_p \tag{II.6}$$

Фактически „немодельный" вид соотношения (II.6), следующий лишь из соображений размерности и существования характерных масштабов $\left\{\text{длины } \sqrt{\langle h^2 \rangle} \text{ и коэффициентов диффузии или трения } [D(p) \text{ или } \zeta(p)]\right\}$, позволит применять его в дальнейшем не только к протекаемым ГСЦ, но и к более сложным случаям, при наличии гидродинамических и объемных взаимодействий. Это соотношение имеет „скейлинговый" смысл*.

Уже в случае наличия внутреннего трения или нескольких механизмов подвижности (см. раздел II.3) ситуация усложнится.

Для длинных гибких макромолекул максимально возможная ширина релаксационного спектра на уровне ГСЦ зависит от молекулярной массы и может быть весьма велика. Так, для гибкоцепных полимеров с молекулярной массой мономера ≈ 100, числом звеньев в статистическом сегменте ≈ 10 и числом сегментов в ГСЦ ≈ 5 при суммарной молекулярной массе 10^5-10^6 отношение $\tau_{\max}/\tau_{\min}$ в шкале $\lg\tau$ составит: $\lg(\tau_{\max}/\tau_{\min}) \approx \approx 2\lg N \approx 2{,}6-4{,}6$. Учет более мелкомасштабных движений – меньших длины ГСЦ – еще более расширяет спектр.

Наиболее простым, „фундаментальным" крупномасштабным релаксационным процессом является растяжение цепочки за концы.