II.1.2. Релаксационное поведение вектора $\vec{h}$

Релаксация вектора $\vec{h}$ может проявиться в некоторых физических эффектах. Самым простым (с теоретических позиций) способом наблюдения релаксации вектора $\vec{h}$ было бы изучение диэлектрической релаксации цепи, обладающей дипольным моментом $\vec{M}$, направленным вдоль вектора $\vec{h}$ (т. е. $\vec{M} \parallel \vec{h}$). Подобная ситуация реализуется в жесткоцепных макромолекулах биополимеров или в некоторых специальных типах гибкоцепных полимеров (например, в поли-ϵ-капролактоне, окиси полипропилена). В этих полимерах сохраняется знак продольной компоненты дипольного момента (см. гл. VI) [49–51].

В механических релаксационных процессах растяжение цепей за концы может в определенном приближении реализоваться в редких химически сшитых полимерных сетках. При теоретическом анализе крупномасштабной низкочастотной релаксации таких сетчатых систем предполагают, что внешняя сила передается через узлы сетки. К каждой отдельной „цепи" между узлами сила оказывается приложенной к концам.

При изучении кинетики реакции циклизации между активными группами на концах одной и той же цепи выясняется (см. [85] и гл. IX), что кинетика этой реакции и эффективная константа скорости для встречи концов цепи при диффузионно-контролируемой реакции также определяется автокорреляционной функцией вектора $\vec{h}$, т. е. величиной

$$C(\vec{h},\ t) \equiv \langle (\vec{h}(0),\ \vec{h}(t)) \rangle / \langle h^2 \rangle \qquad (II.7)$$

где $\langle (\vec{h}(0), \vec{h}(t)) \rangle$ соответствует усреднению по равновесному ансамблю.

Величина $C(\vec{h},\ t)$ характеризует временную корреляцию флуктуации вектора $\vec{h}$ или скорость рассасывания флуктуаций $\vec{h}$ ($\langle \vec{h} \rangle = 0$).

* Отметим, что в форму (II.6) заложены определенные физические предположения, в частности, предполагается, что существует только один механизм диссипации энергии (проявляющийся в D или ζ) и один характерный размер $\sqrt{\overline{h^2}}$.

В силу принципа суперпозиции для линейных вязкоупругих систем [1, 2] существует однозначная связь между различными релаксационными функциями (модулями, податливостью и др.) для данной физической величины. Из частотных закономерностей вынужденного движения под действием периодической силы можно найти временную зависимость для данной величины при включении или после выключения внешней силы, и наоборот. Поэтому в дальнейшем, как правило, рассматривается какой-либо один вид динамической реакции или поведения системы.

В случае релаксации вектора $\vec{h}$ естественно ввести определение податливости (или механической восприимчивости) цепочки $I_{\vec{h}} = (h_f/f)$, где f – сила, растягивающая цепочку за концы; h_f – проекция изменения вектора $\vec{h}$ на направление силы („деформация"). Растяжению цепи за концы в направлении x отвечает потенциальная энергия: $U = -f(x_{N+1} - x_1) = -fh_x$.

В электрическом поле $\mathcal{E}_x$ для цепи с дипольным моментом $\vec{M}$, коллинеарным $\vec{h}$: $U = -(\vec{\mathcal{E}}, \vec{M}) = -\mathcal{E}_x M_x$.

Величина $\chi \sim (M_x/\mathcal{E}_x)$ характеризует диэлектрическую восприимчивость цепи. Поскольку вектор $\vec{h}$ – линейная комбинация x_j (или u_j), то его временное поведение также описывается некоторой линейной комбинацией нормальных координат, или, как говорят, некоторым спектром времен релаксации*.

Вычисление комплексной податливости $I(\omega)$ при периодической силе $f \exp(i\omega t)$, растягивающей цепи за концы, проводится путем решения системы уравнений (I.19) с краевыми уравнениями, учитывающими наличие силы:

$$\zeta \dot{x}_1 + K(x_1 - x_2) = f \exp(i\omega t); \qquad \zeta \dot{x}_{N+1} + K(x_{N+1} - x_N) = -f \exp(i\omega t)$$

В случае системы для u_j краевые уравнения принимают вид:

$$\zeta \dot{u}_1 + K(2u_1 - u_2) = -f \exp(i\omega t); \qquad \zeta \dot{u}_N + K(2u_N - u_{N-1}) = -f \exp(i\omega t)$$

В результате решения получаем комплексную податливость [84]:

$$I(i\omega) = \frac{h_x(i\omega)}{f} = \frac{2}{K(N+1)} \sum_k \mathrm{ctg}^2 \frac{k}{2} \frac{1}{1 + \omega\tau_k}$$

Соответственно, при внезапном выключении поля (действовавшего от $t = -\infty$ до $t = 0$)

$$I(t) = \frac{h_x(t)}{f} = \frac{2}{(N+1)K} \sum_k \mathrm{ctg}^2 \frac{k}{2} \exp[-(t/\tau_k)]$$

где τ_k – времена релаксации; k – волновое число.

* Напомним, что в линейной теории вязкой упругости спектру времен релаксации отвечает представление динамической системы в виде совокупности простейших вязкоупругих элементов (Кельвина – Фойгта или Максвелла [1, 2]. Последовательное включение элементов Кельвина – Фойгта или параллельное включение элементов Максвелла и приводит к возникновению релаксационного спектра.

Флуктуационно-диссипативная теорема теории линейного отклика [14, с. 198; 30] позволяет связать скорость рассасывания флуктуации (или временных корреляций между флуктуациями) физических величин и диссипативные свойства системы при слабом внешнем (линейном) воздействии на нее. Это позволяет легко получать автокорреляционные функции [например (II.7)], если известны закономерности „свободной" релаксации при выключении начального возмущения (поля).

Согласно классической флуктуационно-диссипативной теореме (применительно к нашему случаю), если макромолекула, характеризуемая обобщенным дипольным моментом $\vec{M}$, находится во внешнем векторном поле $\vec{f}$ с потенциальной энергией: $U = -(\vec{f}, \vec{M}) = -fM_f$, то временная зависимость величины $\langle M \rangle$ после выключения поля силой f имеет вид [14, с. 198; 30]:

$$\langle M \rangle_f = \langle\langle M_f \rangle\rangle + \frac{f}{k_Б T}\left[\langle\langle M_f(t)\, M_f(0)\rangle\rangle - \langle\langle M_f \rangle\rangle^2\right] =$$

$$= \langle\langle M_f \rangle\rangle + \frac{f}{k_Б T}\left[\langle\langle M_f(t) - \langle\langle M_f \rangle\rangle\rangle\right)\left(M_f(0) - \langle\langle M_f \rangle\rangle\rangle\rangle\right]$$

Здесь $\langle\langle M_f(t) M_f(0)\rangle\rangle$ – автокорреляционная функция, описывающая рассасывание флуктуации величины M_f [$\delta M_f = M_f(t) - \langle\langle M_f \rangle\rangle$ для невозмущенной системы; $\langle\langle\quad\rangle\rangle$ означает усреднение по всем начальным (при $t = 0$) и конечным состояниям t флуктуирующей величины M_f для равновесного ансамбля [$\langle\langle\quad\rangle\rangle$ – задает корреляцию значений $M_f(t)$ и $M_f(0)$ при изменении равновесной системы по траектории в фазовом пространстве]; величина $\langle\langle M_f \rangle\rangle$ означает равновесное среднее от M_f при отсутствии поля, которое в некоторых задачах может быть отличным от нуля, например, если M – дипольный момент цепи, изменяющийся за счет вращения в боковых радикалах на фоне фиксированной конформации цепи.

Если $\langle\langle M_f \rangle\rangle = 0$, то получаем простое соотношение между $M_f(t)$ и $\langle\langle M_f(0) M_f(t)\rangle\rangle$:

$$M_f(t) = (f/k_Б T)\,\langle\langle M_f(t)\, M_f(0)\rangle\rangle$$

а для изотропной системы:

$$M_f(t) = (1/3)\,(f/k_Б T)\,\langle\langle(\vec{M}(t),\ \vec{M}(0))\rangle\rangle$$

Для длинной цепи удобно перейти к квазинепрерывному спектру (т. е. к интегрированию по k или по τ). Тогда имеем:

$$I(i\omega) = \frac{2}{(N+1)K}\,\frac{1}{\pi}\int\limits_{k_{min}}^{\pi}\frac{1}{1 + i\omega\tau(k)}\,\mathrm{ctg}^2\frac{k}{2}\,dk$$

В теории вязкоупругих релаксационных явлений обычно вводят функцию распределения времени релаксации $L(\ln\tau)$, в данном случае равную (рис. II.2): $L(\tau) \sim \mathrm{ctg}^2\, k(\tau)/2\; dk/d\ln\tau$. Соответственно

$$I(i\omega) \sim \int L(\tau)\,(1 + i\omega\tau)^{-1}\,d\ln\tau$$

в данном случае оказывается равным

$$L(\tau) \sim \sqrt{(\tau/\tau_{min}) - 1} \qquad (II.8)$$

или для больших τ, когда $\tau \gg \tau_{min}$, а $\mathrm{ctg}^2\,(k/2) \sim (4/k^2)$:

$$L(\tau) \sim \sqrt{(\tau/\tau_{min})}$$

Выражение (II.8) дает известный „клинообразный" спектр с наклоном ½ в координатах $\ln L - \ln\tau$, простирающийся от τ_{min} до $\tau_{max} \sim N^2\tau_{min}$: $\ln L = ½ \ln\tau + \mathrm{const}$.

Такой спектр является характерным для растяжения линейной цепи с близкодействием при отсутствии гидродинамических и объемных взаимодействий, и в этом смысле является „фундаментальным" или реперным.

Небезынтересно найти начальное время релаксации $\tau_н$ для проекции вектора h_x:

$$\tau_н^{-1} = [dh_x(t)/dt]_{t=0}/h_x(0) \sim (\tau_{max}\tau_{min})^{-1/2} \sim 4K/N\zeta \qquad (II.9)$$

Величина $\overline{\tau_н^{-1}}$ равна среднему обратному времени, усредненному по релаксационному спектру: $\tau_н^{-1} = \langle 1/\tau \rangle = \int L(\tau)\frac{1}{\tau}\,d\ln\tau / \int L(\tau)\,d\ln\tau$.

Примечательно, что $\tau_н \sim N\tau_{min}$ и зависит от N значительно слабее, чем максимальное время релаксации $\tau_{max} \sim N^2\tau_{min}$.

Среднее время релаксации $\langle\tau\rangle_{h_x}$, усредненное по спектру $L(\tau)$ и равное

$$\langle\tau\rangle = \int L(\tau)\,\tau\, d\ln\tau \Big/ \int L(\tau)\,d\ln\tau = \int\limits_0^\infty h_x(t)\,dt/h_x(0)$$

(при $N \gg 1$ и $\tau_{max} \gg \tau_{min}$) оказывается пропорциональным τ_{max}: $\langle\tau\rangle_{h_x} \approx$ $\approx 1/3\,\tau_{max}$.