II.1.3. Релаксация выделенного фрагмента цепи

Проблема релаксации выделенной ГСЦ (или в дальнейшем – выделенного жесткого элемента цепи) появляется в ряде задач полимерной динамики. Например, при изучении релаксационных свойств полимеров со спиновыми или люминесцентными метками экспериментатор следит за движением выделенного участка цепи, в который внедрена метка. Конечно, размер этого участка зависит от природы метки. В рамках модели ГСЦ таким наименьшим элементарным участком является субцепь.

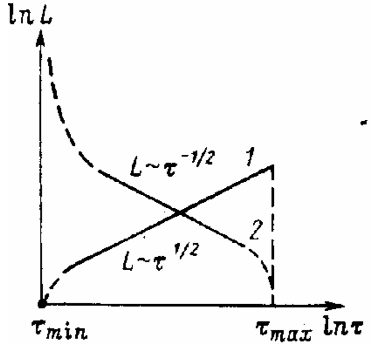

Рис. II.2. Плотность распределения времени релаксации $L(\tau)$:

1 – для проекции вектора длины $\vec{h}(t)$; *2* – для проекции выделенного элемента цепи на направление силы.

Как будет следовать из дальнейшего, поляризация люминесценции и спиновая релаксация определяются тензорными, а не векторными функциями от координат ЦВС, например релаксацией величин типа $u_j v_j$ (в том числе u_j^2); здесь $u_j = x_{j+1} - x_j$; $v_j = y_{j+1} - y_j$ и т. д. Однако для динамической модели ГСЦ релаксация u_j и u_j^2 просто связаны друг с другом, а именно [86, 87]: $\langle u_j^2(0) u_j^2(t) \rangle \sim \langle u_j(0) u_j(t) \rangle^2$.

В явлениях диэлектрической релаксации возможна ситуация, когда вдоль цепи реализуется случайное (или вообще нерегулярное) чередование продольных составляющих дипольных моментов ГСЦ. Такая система по типу релаксационного поведения близка к одиночному дипольному включению (полярной субцепи, с продольным дипольным моментом) в неполярную цепь.

В сополимерах, содержащих достаточно длинные дейтерированные включения или блоки, применение методов нейтронного рассеяния позволяет выделять подвижность дейтерированного блока на фоне остальной цепи. Этот блок может, конечно, содержать несколько ГСЦ. Однако тогда, когда хвосты цепи много длиннее меченого фрагмента, можно при изучении крупномасштабных движений произвести „динамическую перенормировку" – рассматривать этот блок как одну, более крупную (сложную) субцепь, а хвосты цепи трактовать как длинные цепи из таких супер-субцепей.

Рассмотрим автокорреляционную функцию $C(y) = \langle y(t) y(0) \rangle / \langle y^2 \rangle$ [см. (II.7)] для проекции выделенной ГСЦ $C(u_j, t)$ и выделенного фрагмента $C(x_{jp}, t)$ из большого числа субцепей. В соответствии с флуктуационно-диссипативной теоремой эти величины описывают релаксацию фрагментов при их растяжении внешним полем. В обоих случаях для простоты будем считать цепочку (или ее хвосты по обе стороны от выделенной ГСЦ) бесконечно длинной. Напомним, что силовое поле, растягивающее только выделенную j-ю ГСЦ (например, при наличии дипольного момента), имеет вид:

$$U = -\mu (x_{j+1} - x_j) = -\mu u_j$$

Рассасывание флуктуации u_j в длинной цепи описывается корреляционной функцией $C(u_j, t)$, которая приводится к виду [86]:

$$C(u_j, t) = (2/N+1) \sum_{p=1}^{N} \sin^2 \frac{\pi j p}{N+1} \exp(-t/\tau_p) \qquad \text{(II.10)}$$

Вообще говоря, для конечной цепи $C(u_j, t)$ зависит от положения выделенной субцепи в цепочке. Вывод (II.10) и аналогичных корреляционных функций [для $\vec{h}(0)\vec{h}(t)$] проводится на основе подстановки $u_j = \sum B_{jp} q_p$ как функции от нормальных координат при использовании условий ортогональности и нормировки нормальных координат и закона равнораспределения энергии по классическим колебательным степеням свободы [30]

$$\langle q_p(t)\, q_p(0) \rangle = \delta_{jp} \frac{k_Б T}{\hat{\lambda}_{j,U}} = \delta_{jp} \frac{k_Б T}{K \lambda_{j,U}} \qquad \text{(II.11)}$$

где λ_p, U – p–е собственное значение матрицы эффективной потенциальной энергии, равное в данном случае $K\lambda_p$ [см. уравнения (II.1) и (II.2)].

Если выделенный меченый элемент (субцепь) может находиться в произвольном месте цепи, то следует рассматривать величину: $\langle\langle u(t)u(0)\rangle\rangle = (1/N)\sum_j \langle u_j(0)u_j(t)\rangle = C(u, t)\langle u^2\rangle$, которая, в силу ортонормированности матрицы B имеет более простую структуру:

$$C(u, t) = \langle\langle u(t)\, u(t)\rangle\rangle/\langle u^2\rangle = (1/N)\sum_p \exp[-(t/\tau_p)] \qquad (II.12)$$

Для этой „усредненной по положению" элемента цепи величины все нормальные моды [в p- или в $k = (\pi p/N+1)$ – пространствах] вносят одинаковый вклад.

В отличие от релаксации $\vec{h}$ релаксация отдельной ГСЦ протекает много быстрее, хотя при больших t в ней участвуют и большие времена релаксации. Спектр времен релаксации для $C(u, t)$ равен:

$$L(\tau) \sim dk/d\ln\tau \sim [(\tau/\tau_{\min}) - 1]^{-1/2} \qquad (II.13)$$

В отличие от релаксационного спектра для $C(\vec{h}, t)$ функция (II.10) имеет интегрируемую сингулярность при $\tau = \tau_{\min} = 4K/\zeta$, а затем спадает при больших t как $t^{-1/2}$. Для длинных, но конечных цепей, подобное поведение $C(u, t)$ характерно до $t \sim \tau_{\max}$. В случае бесконечно длинной цепи интегрирование для ряда релаксационных функций можно продлить до $t \to \infty$.

Характерное время для величины $C(u, t)$ – это начальное время релаксации $\tau_н$, являющееся также и средним обратным временем релаксации:

$$\tau_н^{-1} \approx 1/\pi \int_0^\pi dk/\tau(k) = (1/2\tau_{\min})$$

Вклад больших времен в $\tau_н$ мал. Из этого, однако, не следует, что $C(u, t)$ вообще мало чувствительна к большим временам релаксации. Действительно, если бы мы оценили среднее время по релаксационному спектру

$$\langle\tau\rangle = \int L(\tau)\tau d\ln\tau \Big/ \int L(\tau)\, d\ln\tau = \int_0^\infty C(u, t)\, dt/C(0) =$$

$$= \int_0^\infty u(t)\, dt/u(0) \sim \sqrt{\tau_{\min}\tau_{\max}}$$

то оно для ГСЦ, включенной в бесконечно длинную цепь, вообще обратилось бы в бесконечность, так как $\tau_{\max} \sim N^2\tau_{\min}$, а для длинной цепи конечных размеров $\langle\tau\rangle \sim N\tau_{\min}$.

Из (II.12) следует свойство, характерное именно для линейных цепей со сравнительно слабо убывающим как функция от τ релаксационным спектром $L(\tau) \sim \tau^{-1/2}$. Определенные характеристики локальных релаксационных свойств [таких, как $C(u, t)$] оказываются сильно зависящими от длины всей цепи (т. е. от N или от $\tau_{\max}$). Это свойство проявится (как было впервые отмечено Ульманом в теории ЯМР [87]), например, в зависимости времени магнитной релаксации $T_2(N)$ (см. гл. VI), что непосредственно регистрируется на опыте.

Теперь рассмотрим релаксационные свойства длинного участка цепи (например, дейтерированного фрагмента) между j p-м ЦВС, включенного в еще более длинную (в пределе – бесконечную) цепь того же строения. Автокорреляционная функция для x-й проекции вектора $\vec{r}_{jp} = \vec{r}_j - \vec{r}_p$, т. е. для $x_{jp} = x_j - x_p$, включенного в бесконечно длинную цепь, может быть получена тем же способом, что и для u_j и приводится при $|j-p| = s$ к форме

$$C(x_{jp}, t) = \frac{\langle x_{j,p}(t)\, x_{j,p}(0)\rangle}{\langle x^2_{jp}\rangle} \sim \text{const}\int \frac{1-\cos sk}{1-\cos k}\exp[-t(1-\cos k)/2\tau_{\min}dk]$$

Начальное время релаксации длинного фрагмента ($|j-p| = s$): $\tau_н(s)^{-1} \sim (s\tau_{\min})^{-1}$, как и для длинной цепи зависит от длины фрагмента и по порядку величины равно $\sqrt{\tau_{\max}(s)\tau_{\min}}$, где $\tau_{\max}(s)$ – максимальное время конечной цепочки из s ГСЦ [ср. с уравнением (II.9)].

При больших временах $C(x_{jp}, t)$ ведет себя как корреляционная функция от единичной „большой" ГСЦ (супер-ГСЦ), состоящей из s ГСЦ и включенной в длинную цепь, построенную из таких „больших" ГСЦ. При этом (если $t \gg \tau_н$)

$$C(x_{jp}t) \sim \sqrt{\tau_{MIN}(|j-p|)/t} \sim \sqrt{\tau(s)/t}$$

где $\tau_{MIN}(s)$ есть характерное время большой ГСЦ, т. е. : $\tau_{MIN}(s) \sim s^2\tau_{\min}$.