II.2.1. Динамическая модель цепи с жесткостью на изгиб

Времена релаксации $\tau(k)$ для нормальной моды с волновым числом k легко получаются из уравнения (I.24) или (I.26), если их решения искать в форме (II.4). Такое приближение справедливо лишь для длинных цепей, поскольку строгие краевые условия для цепей с темодинамической жесткостью имеют более сложный вид [66, 67]. В указанном приближении:

$$\tau(k)^{-1} = \frac{6k_Б T}{\zeta l^2}(1-\cos k)\,\frac{1-2q\cos k+q^2}{1-q^2}$$

Имея в виду (II.11) и (II.4), можно также получить более общие выражения для $\tau(k)$ [14, с. 293; 40]

$$\tau(k)^{-1} = \frac{6k_Б T}{\zeta l^2}(1-\cos k)\left[\frac{N}{\langle M^2(k)\rangle}\right]_{N\to\infty} \qquad (II.14)$$

где $\langle M^2(k)\rangle$ – средний квадрат вектора $\vec{M}(k) = \sum_j e^{ijk}\vec{e}_j$ для длинной (гауссовой) цепи; $\vec{e}_j$ – единичные векторы, направленные вдоль звеньев цепи; при $k\to 0$ $\vec{M}$ пропорционален вектору $\vec{h}$, а при $k\to\pi$ $\vec{M}$ пропорционален вектору дипольного момента цепи с альтернирующим распределением продольных компонент вдоль цепи.

Для длинных цепей отношение $[\langle M^2\rangle/N]$ от N не зависит. Величина $M(k)$ может трактоваться как обобщенный момент, отвечающий k-й нормальной моде. Для рассматриваемой статистической модели цепи (при $N\gg 1$): $\langle M^2(k)\rangle/N = (1-q^2)/(1-2q\cos k+q^2)$.

Дисперсионная зависимость $\tau^{-1}(k)$, т. е. зависимость от k, определяется двумя факторами:

статистическим –

$$\lambda_U(k) = \frac{3k_Б T}{l^2}\left[\frac{N}{\langle M^2(k)\rangle}\right] = \frac{3k_Б T}{l^2}\,\frac{1-2q\cos k+q^2}{1-q^2}$$

и фактором $2(1-\cos k)$, появляющимся из-за кинематической связи элементов в линейную цепь.

Первый фактор связан со средним значением квадрата флуктуации вектора обобщенного дипольного момента для k-й нормальной моды и задается статистическими свойствами цепи, закономерностями „линейной памяти" в цепи, т. е. корреляциями ориентации звеньев цепи.

Второй фактор не связан с квазиупругой формой $U_{эф}$. Он появляется и в других приближениях, когда связи полагаются жесткими [40, 76, 78, 79], и вводятся явно реакции связей, а также и в тензоре подвижности решеточных моделей, где учитывается постоянство контурной длины перестраивающегося участка цепи при каждом элементарном перескоке.

Наименьшие времена τ_{min} отвечают $k=\pi$ или возбуждению системы с альтернирующим распределением компонентов продольного дипольного момента $(\ldots+\mu_j-\mu_j+\mu_j-\mu_j+\ldots)$: $\langle M^2(\pi)/N\rangle = (1-q)/(1+q) = l/A$.

Величина τ_{min} падает с ростом жесткости (длины статистического сегмента цепи A) при заданном l:

$$\tau_{min} = (\zeta l^2/12k_Б T)\,[(1-q)/(1+q)] = \zeta l^3/12kTA$$

Для наибольших времен (для длинных ГСЦ при больших $N\gg[(1+q)/(1-q)]$ волновое число k имеет порядок $k_{min}\sim\pi/N$ и

$$\langle M^2(k_{min})/N\rangle = (1+q)/(1-q) = A/l = (1/l^2)\,[\langle h^2\rangle/N] \qquad (II.15)$$

$$\tau_{max}\sim\langle h^2(N,\ A/l)\rangle\, N\zeta_0/k_Б T$$

В промежуточной области значений k удобно представить $\tau(k)$ в виде функции от характерного масштаба движения $\Lambda=\pi/k$ и длины статистического сегмента (или числа жестких элементов, содержащихся в статистическом сегменте $s=A/l$).

В релаксационном спектре цепи отчетливо проявляются две области движений.

I. Движения, меньшие по масштабу, чем длина статистического сегмента, но значительно превышающие длину минимального элемента l. При этом для $s\gg 1$ и $1<\Lambda<s\cdot\pi/2$ (или $\pi>k>2/s$):

$$\tau(k)^{-1}\sim {}^3/_4\,(k_Б T/\zeta_0 l^2)\, sk^4 = {}^3/_4\,(k_Б T/\zeta_0 l^2)\,\pi^4\,(s/\Lambda^4)$$

Дисперсионная зависимость $\tau(k) \sim k^{-4} \sim \Lambda^4$ характерна для малых изгибных колебаний упругого на изгиб стержня вблизи вытянутой конформации. Высокочастотная эффективная константа упругости этого „дискретного" стержня растет с ростом жесткости цепи как:

$$K = (k_Б T/l)\, s_A = (k_Б T/l^2)\,[(1+q)/(1-q)]$$

Соответственно, времена релаксации (для данной нормальной моды k) в этой области движений падают с ростом жесткости.

II. Движения, большие по масштабу, чем длина статистического сегмента [(т. е. при выполнении условий $s \gg 1$ и $\Lambda > s \cdot \pi/2$ (или $k < 2/s$)]. В этой области движений

$$\tau(k)^{-1} \sim 3k_Б T k^2/\zeta_0 l^2 s = (3k_Б T/\zeta_0 A l)\,(\pi^2/\Lambda^2)$$

т. е. релаксационное поведение цепи по зависимости $\tau(k)$ подобно поведению свободно-сочлененной цепи или модели ГСЦ. Однако все времена по сравнению с таковыми для свободно-сочлененной цепью из элементов с длинной l увеличены в $s = (A/l)$ раз.

Переход от поведения „изгибающегося вблизи своего равновесия стержня" к поведению ГСЦ с увеличенным сегментом A [и $\langle h^2 \rangle \approx NlA$] происходит (при $s \gg 1$) как раз при $k^* \sim 2/s$ или при $\Lambda^* \sim (\pi/2)s \sim 1{,}75s$.

Для движений, масштаб которых превышает длину статистического сегмента, удобно провести перенормировку динамических свойств, относя их к размеру сегмента A, а не кинематически жесткого элемента l. Если ввести сдвиг фаз (или волновое число) Φ между соседними сегментами [т. е. $\Phi = k(A/l) = ks$] и число сегментов цепи $N_A = (N/s)$ и определить коэффициент трения сегмента ζ_A как $\zeta_A = \zeta_0 s$, то выражение для $\tau(k)$ представится в перенормированной форме $\tau(\Phi)$:

$$\tau(\Phi) = \zeta_A A^2/3k_Б T\Phi^2 \qquad \text{(II.16)}$$

Величина τ_{max} получится, если положить $\Phi_{min} \sim \pi/N_A$.

Для крупномасштабных движений длинной (гауссовой) полимерной цепи получается скейлинговый закон, аналогичный (II.5).