

УДК 678.01 : 53

**О ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ МАКРОМОЛЕКУЛ  
В ЛАМИНАРНОМ ПОТОКЕ С МАЛЫМ ГРАДИЕНТОМ СКОРОСТИ**

*Ю. Я. Гомлиб, Ю. Е. Светлов*

Важная информация о конформационных свойствах, термодинамической гибкости, ближнем внутрицепном порядке, а также о кинетических свойствах деформируемых макромолекул (кинетическая гибкость) может быть получена при изучении динамического двойного лучепреломления растворов полимеров. Это было показано в работах Цветкова, Фрисман и их сотрудников (см., например, [1—3]). Теоретическое описание динамооптических явлений требует знания функции распределения ориентаций звеньев макромолекул в потоке.

В сдвиговом поле потока происходит ориентация и деформация макромолекул. Деформируемые макромолекулы обладают набором возможных конформаций, которые могут переходить друг в друга в результате броуновского движения. Действие потока сводится к ориентации набора макромолекул и к изменению сравнительной частоты появления разных конформаций, т. е. к деформации макромолекул. Однако теоретические исследования Куна, Зимма и Серфа [4—6] для упругой гантельной модели макромолекулы и для многосегментной модели цепи с гауссовым распределением длин сегментов показали, что в области малых градиентов потока ансамбль абсолютно кинетически гибких макромолекул ведет себя как ансамбль кинетически жестких макромолекул с тем же самым распределением длин.

Таким образом оказалось, что гидродинамическое поведение ансамбля гауссовых цепей эквивалентно ориентации набора кинетически жестких частиц.

В настоящей работе будет рассмотрено поведение в потоке макромолекул с произвольным потенциалом внутримолекулярных сил при наличии гидродинамического взаимодействия между звеньями макромолекулы.

**Решение диффузионного уравнения при малых градиентах**

Движение макромолекулы в стационарном потоке описывается наиболее общим диффузионным уравнением в обобщенных координатах, полученным Кирквидом [7]. Это уравнение выведено при наличии абсолютно жестких связей и валентных углов в цепочке. Более удобно отказаться от введения абсолютно жестких связей и углов и полагать их деформируемыми, что позволит перейти к решению задачи в независимых декартовых координатах для отдельных звеньев цепи. Как будет показано ниже (см. приложение) на примере протекаемой цепи, переход к абсолютно жестким связям не изменяет окончательных выводов.

Диффузионное уравнение для цепочки из  $N$  звеньев в декартовой системе координат, связанной с потоком, имеет вид:

$$\begin{aligned} \sum_{\mu, \nu=1}^3 \sum_{m, n=1}^N \frac{\partial}{\partial x_{\mu}^n} D^{x_{\nu}^m x_{\mu}^n} \left[ \frac{\partial f}{\partial x_{\nu}^m} + \frac{1}{kT} f \frac{\partial V}{\partial x_{\nu}^m} \right] = \\ = \sum_{\mu, \nu=1}^3 \sum_{m, n=1}^N \frac{\partial}{\partial x_{\mu}^n} \delta_{\nu}^{\mu} \delta_n^m v_{x_{\nu}^m}^0 f, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $n, m$  — номер звена,  $(x_1^n, x_2^n, x_3^n - x^n, y^n, z^n)$ ,  $f\{(x_{\nu}^m)\}$  — функция распределения в потоке координат звеньев;  $T$  — абсолютная температура. Внутримолекулярный потенциал  $V$  включает в себя: 1) потенциальную энергию деформации «почти жестких» углов и связей, 2) взаимодействие близких по цепи звеньев, определяющее локальный ближний порядок в цепи, 3) взаимодействие удаленных в цепи звеньев (объемные эффекты), а также кулоновское взаимодействие макромолекул полиэлектролитов.  $D^{x_{\nu}^m x_{\mu}^n}$  — компоненты тензора диффузии. Для макромолекул из одинаковых звеньев при учете гидродинамического взаимодействия между звеньями:

$$D^{x_{\nu}^m x_{\mu}^n} = kT \left[ \frac{\delta_{\nu}^{\mu} \delta_n^m}{\zeta} + \frac{1}{8\pi\eta_0} T^{x_{\nu}^m x_{\mu}^n} \right], \quad (2)$$

$$T^{x_{\nu}^m x_{\mu}^n} = \delta_{\nu}^{\mu} \left\langle \frac{1}{R_{nm}} \right\rangle + \left\langle \frac{x_{\mu}^{nm} x_{\nu}^{nm}}{R_{nm}^3} \right\rangle, \quad (3)$$

где  $\zeta$  — коэффициент трения звена,  $T^{x_{\nu}^m x_{\mu}^n}$  — компоненты усредненного тензора гидродинамического взаимодействия  $n$ -го и  $m$ -го звеньев (тензор Озеена),  $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $x_{\mu}^{nm} = x_{\mu}^n - x_{\mu}^m$ . Для тензора Озеена имеем [8]

$$T^{x_{\nu}^m x_{\mu}^n} = \delta_{\nu}^{\mu} T^{nm}. \quad (4)$$

Точно так же имеем для тензора диффузии:

$$D^{x_{\nu}^m x_{\mu}^n} = \delta_{\nu}^{\mu} D^{nm}. \quad (5)$$

Последний член в (1) описывает влияние потока с полем скоростей  $v^0$ . Для ламинарного потока с поперечным градиентом скорости  $G$

$$\begin{aligned} v_{x_1^m}^0 &= G x_2^m \\ v_{x_2^m}^0 &= v_{x_3^m}^0 = 0 \end{aligned} \quad (x_1 = x, x_2 = y). \quad (6)$$

С точностью до линейных по градиенту членов решение уравнения (1) может быть представлено в виде:

$$f = A \exp(-V/kT) \{1 + Gf_1 + O(G^2)\}. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (1), получим уравнение для функции  $f_1$

$$\sum_{\mu} \sum_{n, m} D^{nm} \left[ \frac{\partial^2 f_1}{\partial x_{\mu}^m \partial x_{\mu}^n} - \frac{1}{kT} \frac{\partial V}{\partial x_{\mu}^n} \frac{\partial f_1}{\partial x_{\mu}^m} \right] = - \frac{1}{kT} \sum_n \frac{\partial V}{\partial x_1^n} x_2^n. \quad (8)$$

Покажем, что существует решение уравнения (8), справедливое при любом виде внутримолекулярного потенциала  $V$ :

$$f_1 = \frac{1}{2^t} \sum_{s, t} (D^{-1})^{st} x_1^s x_2^t. \quad (9)$$

Подстановка (9) в (8) приводит к уравнению

$$\sum_m \left( \frac{\partial V}{\partial x_1^m} x_2^m - \frac{\partial V}{\partial x_2^m} x_1^m \right) = 0. \quad (10)$$

Выражение в левой части (10) есть  $z$ -я ( $z \equiv x_3$ ) компонента полного момента количества движения внутренних сил  $\sum_m [\mathbf{r}^m, \nabla_m V]_z$  в макромолекуле, которая тождественно равна нулю. Таким образом, возмущенная потоком функция распределения звеньев макромолекулы  $f$  при малых градиентах скорости  $G$  имеет вид:

$$f = A \exp(-V/kT) \left\{ 1 + \frac{1}{2} G \sum_{s,t} (D^{-1})^{st} x_1^s x_2^t + O(G^2) \right\}. \quad (11)$$

Если макромолекула может находиться в одной единственной конформации  $C$ , т. е. потенциальная энергия как функция от внутренних степеней свободы макромолекулы имеет острый минимум, то

$$f = \delta(C', C) \left\{ 1 + \frac{1}{2} G \sum_{s,t} (D^{-1})^{st} x_1^s x_2^t \right\}, \quad (12)$$

где  $\delta(C', C)$  — дельта-функция, отличная от нуля только для разрешенной конформации  $C$

$$\int \delta(C', C) dC' = 1. \quad (13)$$

Величина в фигурных скобках в (12) изменяется за счет поворота макромолекулы в конформации  $C$  как жесткой частицы. В уравнениях (11) — (12)  $f$  есть фактически функция от конформации и ориентации макромолекулы. Для кинетически и термодинамически жесткой частицы достаточно рассматривать только функцию распределения ориентации

$$g = A' \left\{ 1 + \frac{1}{2} G \sum_{s,t} (D^{-1})^{st} x_1^s x_2^t \right\}, \quad (14)$$

где  $x_{1,2}^{s,t}$  являются функциями эйлеровых углов, определяющих ориентацию жесткой частицы заданной конформации в потоке.

Если макромолекула является термодинамически гибкой, т. е. может находиться в нескольких конформациях, разделенных достаточно высокими потенциальными барьерами, так что вклад «надбарьерных» состояний пренебрежимо мал, то (11) удобно представить в виде:

$$f(C_j) = w(C_j) \left\{ 1 + \frac{1}{2} G \left[ \sum_{s,t} (D^{-1})^{st} x_1^s x_2^t \right]_{C_j} \right\}, \quad (15)$$

$$\sum_j w(C_j) = 1, \quad (16)$$

где  $w(C_j)$  — вероятность осуществления заданной конформации;

$$w(C_j) = A \int \exp(-V/kT) \{d\Omega\}. \quad (17)$$

Интегрирование в (17) ведется в области вблизи минимума потенциальной энергии системы, отвечающего  $j$ -й конформации макромолекулы.

В общем случае результат, полученный в (11), может быть сформулирован следующим образом. Статистический набор деформируемых макромолекул с произвольным внутримолекулярным потенциалом при наличии гидродинамического взаимодействия между звеньями макромолекулы ведет себя в потоке с малым градиентом  $G$  как набор кинетически жестких макромолекул.

При отсутствии гидродинамического взаимодействия тензор диффузии диагонален

$$(D^{-1})^{st} = \frac{\zeta}{kT} \delta_{t^s}, \quad (18)$$

где  $\delta_{t^s}$  — элементы единичной матрицы. Из (11) получаем

$$f = A \exp(-V/kT) \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{G\zeta}{kT} \sum_t x_t y_t \right\}, \quad (19)$$

что совпадает с уравнением, полученным в Приложении настоящей работы.

Уравнение (11) приводится к выражению, выведенному Зиммом [5] для многосегментной модели из гауссовых субцепей, если

$$V = \frac{3}{2} \frac{kT}{b^2} \sum_s [(x^s - x^{s-1})^2 + (y^s - y^{s-1})^2 + (z^s - z^{s-1})^2], \quad (20)$$

где  $b^2$  — средняя квадратичная длина сегмента.

Для кинетически жестких макромолекул выражения (12) и (14) соответствуют результатам, полученным Куном [4] для набора жестких квазиупругих гантелей и Серфом для модели жестких субцепей [6].

Если бы поле скоростей жидкости можно было представить в виде градиента от некоторого потенциала  $V_G$ , т. е.

$$F_{x_\mu^s} = \zeta v_{x_\mu^s}(\mathbf{r}_s) = -\frac{\partial V_G}{\partial x_\mu^s},$$

как это имеет место в случае продольного градиента ( $v_x^0 = Gx$ ,  $v_y^0 = v_z^0 = 0$ ,  $V_G = \frac{1}{2}Gx^2$ ), то при отсутствии гидродинамического взаимодействия в стационарном потоке

$$f(G) = A \exp \left[ -\frac{V + V_G}{kT} \right] = A \exp(-V/kT) \left[ 1 - \frac{V_G}{kT} \right]. \quad (21)$$

В этом случае линейный по  $G$  член в (21) определяется только «возмущающим потенциалом»  $V_G$ .

В потоке с поперечным градиентом поле скоростей не является потенциальным, и представление  $f(G)$  в форме (21) в общем случае несправедливо. Поэтому представляет особый интерес вывод, следующий из уравнения (11), согласно которому макромолекула в потоке с точностью до линейных по  $G$  членов ведет себя так, как если бы она находилась в потенциальному поле скоростей жидкости с потенциалом

$$-V_G = \frac{1}{2} kTG \sum_{s,t} (D^{-1})^{st} x^s y^t. \quad (22)$$

В случае отсутствия гидродинамического взаимодействия

$$-V_G = \frac{1}{2} kTG \sum_s x^s y^s \quad (23)$$

Применимость соотношения (23) для протекаемой гантельной модели обсуждалась в [9], где отмечалось, что поле скоростей, отвечающее потенциалу  $V_G$ , может быть получено из исходного вихревого поля добавлением равномерного вращения:

$$v_x^0 = \frac{1}{2} Gy^s, \quad v_y^0 = \frac{1}{2} Gx^s, \quad (24)$$

причем эффекты, обусловленные этим вращением, имеют величину порядка  $G^2$ .

При аналогичной интерпретации «потенциала»  $V_G$  в (22) следует учесть, что силы, действующие со стороны потока на  $s$ -ю частицу при наличии гидродинамического взаимодействия

$$\mathbf{F}^s = \zeta \left[ \mathbf{v}^s - \mathbf{v}^{0s} - \sum_t T^{st} \mathbf{F}^t \right] \quad (25)$$

или

$$\mathbf{F}^s = - \sum_t [(I + \zeta T)^{-1}]^{st} \zeta (\mathbf{v}^{0t} - \mathbf{v}^t) = - \sum_t (D^{-1})^{st} (\mathbf{v}^{0t} - \mathbf{v}^t). \quad (26)$$

Влияние непротекаемости на второе слагаемое в (26) будет проявляться в изменении тензора  $D$  в невозмущенной потоком части диффузионного уравнения.

Теперь для получения  $V_G$  достаточно наложить на вихревое поле  $\mathbf{v}^0$  чистое вращение (24) и учесть связь между модифицированной вынуждающей силой  $\mathbf{F}$

$$\mathbf{F} = D^{-1} (\mathbf{v}^0 - \mathbf{v}_{\text{вр}}^0) \quad (27)$$

и потенциалом

$$\mathbf{F} = -\nabla V_G. \quad (28)$$

Результаты, полученные в настоящей работе (уравнения (7)–(11)), позволяют вычислять динамооптическую постоянную  $[n]$ , а также отношение ее к характеристической вязкости  $[n]/[\eta]$  для макромолекул произвольной структуры на основе сведений о равновесной функции распределения по конформациям независимо от кинетической гибкости макромолекулы. Это весьма существенно, поскольку информация о внутренних кинетических свойствах деформируемых макромолекул в настоящее время ограничена, а их теоретический учет затруднителен. Кинетическая гибкость определяется видом потенциала  $V$ : высотами потенциальных барьеров, разделяющих устойчивые равновесные конформации макромолекулы, а также эффективной шириной потенциальных ям. Кинетическая гибкость будет проявляться в квадратичных по  $G$  членах в  $f$  (в частности, при вычислении угла ориентации в двулучепреломлении [5, 6]), а в случае нестационарного потока — и в линейных по  $G$  членах.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим поведение в потоке протекаемой макромолекулы с произвольноложенными жесткими связями (например, фиксированные валентные углы и длины связей). В этом случае число независимых обобщенных координат меньше  $3N$  декартовых координат. Движение макромолекулы в потоке описывается диффузионным уравнением в пространстве обобщенных координат  $q^\alpha$ :

$$\sum_{\alpha, \beta} \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial q^\beta} \sqrt{g} D^{\alpha\beta} \left\{ \frac{\partial f}{\partial q^\alpha} + \frac{1}{kT} \frac{\partial V}{\partial q^\alpha} f \right\} = \sum_{\alpha, \beta} \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial q^\beta} \sqrt{g} g^{\alpha\beta} v_\alpha^0 f, \quad (II1)$$

где  $g^{\alpha\beta}$  — контравариантные компоненты метрического тензора. Напомним, что ковариантные компоненты

$$g_{\alpha\beta} = \sum_s \frac{\partial \mathbf{r}_s}{\partial q^\alpha} \frac{\partial \mathbf{r}_s}{\partial q^\beta}, \quad (II2)$$

$$\sum_\beta g_{\alpha\beta} g^{\beta\gamma} = g_{\alpha\gamma} = \begin{cases} 0 & \alpha \neq \gamma \\ 1 & \alpha = \gamma \end{cases}$$

Здесь  $\mathbf{r}_s$  — радиус-вектор  $s$ -го звена в декартовой системе координат, связанной с потоком,  $g \equiv |g_{\alpha\beta}|$  — определитель метрического тензора. При отсутствии гидродинамического взаимодействия

$$D^{\alpha\beta} = \frac{kT}{\zeta} g^{\alpha\beta}. \quad (II3)$$

### Обобщенные скорости потока

$$v_{\alpha} = G \sum_s y_s \frac{\partial x_s}{\partial q^{\alpha}}. \quad (\text{II4})$$

Ориентация макромолекулы задается эйлеровыми углами  $\theta, \Phi, \psi$  [10], которые определяют ориентацию молекулярной системы координат по отношению к лабораторной системе отсчета ( $x, y, z$ ). Легко показать, что компоненты метрического тензора не зависят от угла  $\psi$ . Для дальнейшего доказательства используются соотношения

$$\frac{\partial x_s}{\partial \psi} = -y_s, \quad \frac{\partial y_s}{\partial \psi} = x_s, \quad \frac{\partial z_s}{\partial \psi} = 0. \quad (\text{II5})$$

Решение (II1) ищем в виде

$$f = A \exp(-V/kT) \{1 + G f_1 + O(G^2)\}. \quad (\text{II6})$$

Для функции  $f_1 \exp(-V/kT)$  получаем уравнение

$$\begin{aligned} & \frac{kT}{\zeta} \sum_{\alpha, \beta} \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial q^{\beta}} \sqrt{g} g^{\alpha \beta} \frac{\partial f_1}{\partial q^{\alpha}} \exp(-V/kT) = \\ & = \sum_{\alpha, \beta} \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial q^{\beta}} \sqrt{g} g^{\alpha \beta} \sum_s y_s \frac{\partial x_s}{\partial q^{\alpha}} \exp(-V/kT). \end{aligned} \quad (\text{II7})$$

Легко убедиться, что

$$f_1 = \frac{\zeta}{2kT} \sum_s x_s y_s \quad (\text{II8})$$

приводит к тождеству

$$\frac{\partial}{\partial \psi} \sqrt{g} \exp(-V/kT) = 0, \quad (\text{II9})$$

поскольку ни  $g$ , ни  $V$  не зависят от  $\psi$ . При выводе этого тождества были использованы соотношения (II2) и (II5). Таким образом

$$f = A \exp(-V/kT) \left\{ 1 + \frac{G\zeta}{2kT} \sum_s x_s y_s + O(G^2) \right\} \quad (\text{II10})$$

Пользуясь тем же методом, легко показать, что для жесткой, произвольно изогнутой макромолекулы

$$f = A' \left\{ 1 + \frac{G\zeta}{2kT} \sum_s x_s y_s + O(G^2) \right\} \quad (\text{II11})$$

### Выводы

1. Показано, что в области малых градиентов скорости ламинарного потока статистический ансамбль деформируемых макромолекул с произвольным внутримолекулярным потенциалом ведет себя как ансамбль кинетически жестких частиц с тем же самым распределением конформаций.

2. Полученная функция распределения ориентаций звеньев макромолекулы в потоке может быть использована для вычисления динамооптической постоянной для молекул произвольной структуры.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13 VII 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. «Наука», М., 1964.
2. В. Н. Цветков, Успехи физич. наук, 83, 51, 1963; В. Н. Цветков, Вестн. ЛГУ, 1961, № 22, 39; В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Целлюлоза и ее производ-

- водные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 74; В. Н. Цветков, Л. Л. Киселев, Л. Ю. Фролова, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 6, 568, 1964; В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962.
3. Э. В. Фрисман, В. И. Воробьев, Л. В. Шагина, Высокомолек. соед., 6, 884, 1964; Э. В. Фрисман, Сюй Мао, Высокомолек. соед., 6, 34, 1964; Э. В. Фрисман, М. А. Сибелева, Высокомолек. соед., 7, 674, 1965.
4. W. Kuhn, H. Kuhn, R. Buschnege, Ergebni. exakt. Naturwiss., 25, 1, 1951.
5. B. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
6. R. Cerf, J. Phys. Rad., 19, 122, 1958.
7. J. G. Kirkwood, J. Polymer Sci., 12, 1, 1954.
8. J. G. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
9. Г. Л. Фриш, Р. Симха, Реология, Изд. иностр. лит., 1962, стр. 638; Н. А. Крамерс, J. Chem. Phys., 14, 415, 1946.
10. Г. К. Суслов, Теоретическая механика, Л., 1946, стр. 76.

---

ON HYDRODYNAMIC BEHAVIOUR OF MACROMOLECULES  
IN FLOW AT SMALL GRADIENT

*Yu. Ya. Gotlib, Yu. E. Svetlov*

Summary

The hydrodynamic behaviour of non-rigid macromolecule in laminar flow at small gradient is considered taking into account the hydrodynamic interaction between monomeric units. It is shown that the statistical ensemble of non-rigid macromolecules in laminar flow behaves like the ensemble of kinetically rigid macromolecules with the same distribution of conformation. This conclusion is valid only at very small gradient when non-linear terms of gradient in the distribution function can be neglected. Thus the kinetic rigidity does not influence on hydrodynamic behaviour of soft molecules. The result obtained in this paper allow to calculate the intrinsic birefringence for molecules of any structure.