

УДК 541.64:539.199

Ю. В. Бресткин, Ю. Я. Готлиб, Л. И. Клушин

**РАЗВОРАЧИВАНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ В СТАЦИОНАРНОМ
ПРОДОЛЬНОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛЕ:
ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ**

Рассмотрено разворачивание гибких полимерных цепей в продольном поле с учетом их конечной растяжимости и изменений внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия сегментов при деформации макромолекулярного клубка в растворе. Разработан приближенный метод нахождения пространственного потенциала и распределения вектора, соединяющего концы макромолекулы, в стационарном продольном поле. Развитый метод позволяет получать более полную информацию о стимулированном гидродинамическим полем динамическом фазовом переходе клубок – развернутая цепь по сравнению с приближением Петерлина – де Женна.

К настоящему времени не найдено точного решения задачи о распределении расстояний между концами макромолекулы в продольном гидродинамическом поле даже при использовании наименее простой гантельной модели полимерной цепи. Математические трудности связаны в основном с необходимостью учета происходящих при деформации макромолекулярного клубка изменений гидродинамического взаимодействия сегментов, если процесс идет в разбавленном или умеренно концентрированном растворе [1]. Кроме того, должна быть учтена конечная растяжимость цепи [1, 2].

Впервые поведение гибких макромолекул в продольном поле с учетом их конечной растяжимости было проанализировано Петерлином [2]. При этом было использовано самосогласованное приближение,вшедшее впоследствии широкое применение в задачах динамики изолированной цепи [1, 3, 4]. В этом приближении в диффузионное уравнение гибкой гантели входит среднее время релаксации τ , зависящее от среднего расстояния $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ между концами цепей. По Петерлину [2]

$$\tau = \tau_0 / E, \quad (1)$$

где τ_0 – время релаксации гантельной модели, моделирующей «не возмущенную» полем макромолекулу, E – зависящий от $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ параметр, который учитывает изменение среднего модуля энтропийной (возвращающей) силы при деформации полимерной цепи. В дальнейшем де Женна [1] применил приближение Петерлина для анализа динамики гибких макромолекул, гидродинамическая проницаемость которых меняется при разворачивании. Среднее время релаксации гантелей определялось с учетом зависимости коэффициента трения ζ от $\langle h^2 \rangle^{1/2}$

$$\tau = (\tau_0 \zeta) / (\zeta_0 E) \quad (2)$$

Здесь ζ_0 – коэффициент трения шара не возмущенной полем гантели.

Вопрос о корректности приближения Петерлина – де Женна неоднократно обсуждался [3–6]. Цель настоящей работы состоит в рассмотрении альтернативного приближенного метода решения диффузионного уравнения и сопоставлении его с методом Петерлина – де Женна.

Диффузионное уравнение гантельной модели цепи имеет вид [7]

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\operatorname{div}\left\{\frac{2\psi}{\zeta} (\mathbf{F}_s + \mathbf{F}_d + \mathbf{F}_e)\right\} \quad (3)$$

Здесь ψ — функция распределения расстояний между шарами гантели, отождествляемая с распределением вектора \mathbf{h} , соединяющего концы цепи; t — время; \mathbf{F}_s , \mathbf{F}_d и \mathbf{F}_e — гидродинамическая (стоксова), диффузионная и энтропийная силы, приложенные к концам цепи.

$$\mathbf{F}_s = \zeta G(\mathbf{h}/2) \quad (4)$$

$$\mathbf{F}_d = -kT \nabla \ln \psi \quad (5)$$

$$\mathbf{F}_e = -\frac{3kT}{\langle h^2 \rangle_0} E \mathbf{h}, \quad (6)$$

где G — тензор градиентов скорости, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура, ∇ — оператор Гамильтона, $\langle h^2 \rangle_0$ — равновесное значение $\langle h^2 \rangle$. Конечная растяжимость макромолекулы, отвечающая статистической модели свободно сочлененных дискретных элементов, учитывается в уравнении (6) параметром $E = [L^{-1}(\beta)]/[3\beta]$, где $\beta = h/L$ — степень развернутости макромолекулы, L — ее контурная длина, L^{-1} — обратная функция Ланжевена.

Если продольное (потенциальное) гидродинамическое поле действует достаточно долго и достигнуто стационарное состояние, то

$$\mathbf{F}_s + \mathbf{F}_d + \mathbf{F}_e = 0 \quad (7)$$

Это уравнение является основой нахождения стационарного распределения ψ в теориях, рассматривающих малые деформации полимерных цепей в продольном гидродинамическом поле (и вообще в случае потенциальных полей). Математические трудности, возникающие при анализе динамики макромолекул в растворах, связаны с изменениями ζ при больших деформациях. Если $\zeta \neq \text{const}$, то $\operatorname{rot} \mathbf{F}_e \neq 0$, тогда уравнение (7) не имеет решения, хотя $\operatorname{rot} \mathbf{F}_s = 0$, $\operatorname{rot} \mathbf{F}_d = 0$. При использовании самосогласованного приближения Петерлина — де Женна величина ζ считается зависящей не от h , являющейся истинной переменной, а зависит параметрически от среднего $\langle h^2 \rangle^{1/2}$, которое в свою очередь является функцией градиента скорости g в стационарном продольном поле. В этом случае $\operatorname{rot} \mathbf{F}_s = 0$. Однако это приближение, поскольку оно не учитывает реальную зависимость ζ от h , не позволяет решить проблему пространственного распределения \mathbf{h} .

Предлагаемый подход к решению диффузионного уравнения гантельной модели заключается в использовании приближения, в котором полагается отличной от нуля лишь потенциальная часть $\hat{\mathbf{F}}_s$ стоксовой силы \mathbf{F}_s , а вихревой составляющей $(\mathbf{F}_s - \hat{\mathbf{F}}_s)$ пренебрегают. В сферической системе координат h, θ, φ с ортами $\mathbf{e}_h, \mathbf{e}_\theta$ и \mathbf{e}_φ для осесимметричного продольного гидродинамического поля

$$\mathbf{F}_s = (F_h)_s \mathbf{e}_h + (F_\theta)_s \mathbf{e}_\theta \quad (8)$$

$$\hat{\mathbf{F}}_s = (F_h)_s \mathbf{e}_h + (\hat{\zeta}/\zeta) (F_\theta)_s \mathbf{e}_\theta, \quad (9)$$

где

$$(F_h)_s = (h/2) \zeta g [1 - (3/2) \sin^2 \theta] \quad (10)$$

$$(F_\theta)_s = -(3/8) h \zeta g \sin 2\theta \quad (11)$$

$$\hat{\zeta} = \zeta_0 + \frac{2}{h^2} \int_{h_0}^h (\zeta - \zeta_0) h' dh' \quad \text{при} \quad h \geq \hat{h}_0 = \langle h^2 \rangle_0^{1/2}, \quad (12)$$

$$\hat{\zeta} = \zeta_0 \quad \text{при} \quad h \leq h_0 \quad (13)$$

Здесь угол θ отсчитывается от оси симметрии x продольного поля, $g = -\partial V_x / \partial x$, v_x — проекция вектора скорости v на ось x .

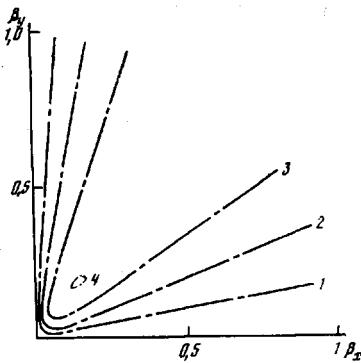


Рис. 1

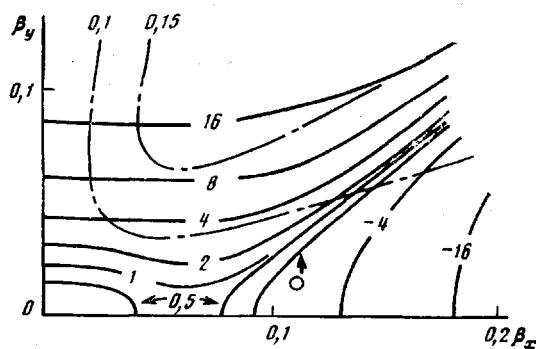


Рис. 2

Рис. 1. Линии равных Ω в сечении фазового пространства плоскостью xy . $\Omega=0,05$ (1); 0,1 (2); 0,15 (3); 0,19 (4); β_x и β_y — проекции $\vec{\beta}$ на оси x и y

Рис. 2. Линии равных Ω (штрихпунктирные кривые) и эквипотенциальные линии (сплошные кривые) для $N=10^3$ и $g\tau_0=0,4$

Для оценки точности используемого приближения рассчитаем долю Ω непотенциальной части реальной стоксовой силы в различных областях фазового пространства $\beta=h/L$, θ и φ .

$$\Omega = \frac{|\mathbf{F}_s - \hat{\mathbf{F}}_s|}{|\mathbf{F}_s|} = \frac{3}{4} \frac{(\zeta - \xi) \sin 2\theta}{[1 - (\frac{3}{4} \sin^2 \theta)^{1/2}]^{1/2}} \quad (14)$$

Используем ранее найденную зависимость ζ от β , учитывающую изменение гидродинамического взаимодействия сегментов макромолекулы при разворачивании [8]

$$\frac{\zeta}{\zeta_0} = \frac{\sqrt{N}}{\ln N} \frac{(1+\beta)}{2} - Be^{-\beta}, \quad (15)$$

где $B = \left[\frac{\sqrt{N}}{\ln N} \frac{(1+\beta_0)}{2} - 1 \right] e^{\beta_0}$, $\beta_0 = \langle h^2 \rangle_0^{1/2}/L = N^{-1/2}$ — равновесная степень развернутости, N — количество сегментов макромолекулы. Функцию $E(\beta)$, учитывающую конечную растяжимость цепи, будем аппроксимировать формулой [8]

$$E = 1 + \beta^2 / [3(1-\beta)] \quad (16)$$

Результаты расчетов доли вихревой части стоксовой силы в фазовом пространстве β , θ , φ для $N=10^3$ иллюстрирует рис. 1. При $\theta=0$ и $\theta=\pi/2$ значение Ω равно нулю. Это следствие того, что при указанных θ сила \mathbf{F}_s является центральной. По мере удаления от главного направления растяжения ($\theta=0$), как видно из рисунка, значение Ω растет и при $\theta \approx \pi/3$ и $\beta=0,2$ достигает максимума. Часть фазового пространства в окрестности оси растяжения, где $\Omega \leq 0,1$, можно назвать квазипотенциальным коридором. Проведенные расчеты показали, что чем больше N , тем уже коридор и тем ближе его граница подходит к началу координат пространства β , θ , φ . Это связано с тем, что с ростом N зависимость ζ/ζ_0 от β становится более сильной. Минимальное значение β , соответствующее границе коридора для $N=10^3$ и $N=10^4$, в $5/3$ раза превосходит равновесные значения степени развернутости β_0 (рис. 2). Имея в виду, что исходное распределение по h (и соответственно по β) является центрально-симметричным гауссовым

$$\psi_0(h) = \sqrt{\frac{27}{8}} [\pi \langle h^2 \rangle_0]^{-3/2} \exp \left[-\frac{3}{2} \frac{h^2}{\langle h^2 \rangle_0} \right], \quad (17)$$

находим долю цепей с $h \leq \hat{h} = (5/3) \langle h^2 \rangle^{1/2}$

$$\int_0^{\hat{h}} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \psi_0(h) h^2 dh \sin \theta d\theta d\varphi = 0,95 \quad (18)$$

Отсюда следует, что более чем 19/20 недеформированных цепей попадает в квазипотенциальную часть фазового пространства β, θ, φ . Заметим, что в фазовом пространстве каждой точке соответствует вектор длины $h = \beta L$. Разворачивание цепи в продольном поле может быть представлено траекторией конца вектора h , которая по мере роста степени развернутости цепи приближается к оси $\theta = 0$. Таким образом, указанная основная часть макромолекул при их деформации в продольном поле остается внутри квазипотенциального коридора.

Стационарное распределение h в продольном поле может быть найдено из уравнения баланса сил (7), которое в рамках сформулированного приближения ($F_s = \hat{F}_s$) записывается в форме

$$kT \nabla \ln \psi = F_e + \hat{F}_s \quad (19)$$

Отсюда

$$\frac{\partial \ln \psi}{\partial h} = -3E \frac{h}{\langle h^2 \rangle_0} + 6g\tau_0 \frac{\xi}{\zeta_0} \frac{h}{\langle h^2 \rangle_0} \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) \quad (20a)$$

$$\frac{\partial \ln \psi}{\partial \theta} = -9g\tau_0 \frac{\xi}{\zeta_0} \frac{h^2}{\langle h^2 \rangle_0} \sin \theta \cos \theta \quad (20b)$$

Интегрируя выражение (20a) по h , находим искомое распределение расстояний между концами цепи.

$$\psi(h, \theta) = K \exp \left\{ - \left\{ \frac{3}{\langle h^2 \rangle_0} \int_0^h \left[Eh' - 2g\tau_0 \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) \frac{\xi}{\zeta_0} h' \right] dh' \right\} \right\}, \quad (21)$$

где K – нормирующий множитель, $\tau_0 = [\zeta_0 \langle h^2 \rangle_0] / (12kT)$ – наибольшее время релаксации макромолекулы в состоянии, близком к равновесному. Дифференцируя $\psi(h, \theta)$ по θ и используя формулу (12), убеждаемся, что найденное решение диффузионного уравнения согласуется с равенством (20b). Тождество (19), в которое входят только потенциальные силы, позволяет связать $\psi(h, \theta)$ с потенциалом $\Pi(h, \theta)$ цепи в продольном поле [1]

$$\Pi(h, \theta) = -kT \int_0^h (\nabla \ln \psi) e_s ds \quad (22)$$

Здесь e_s – единичный вектор, $e_s ds$ – элемент произвольного пути в пространстве h, θ, φ от начала к концу вектора h .

Потенциал макромолекулы с количеством сегментов $N=10^3$ для $\theta=0$ приведен на рис. 3. Если $g\tau_0 \leq 0,177$, $\Pi(\beta, \theta=0)$ является монотонно возрастающей функцией β . В интервале $0,177 \leq g\tau_0 \leq 0,5$ кривая $\Pi(\beta)$ имеет два минимума, высоты которых одинаковы при $g\tau_0=0,190$. При $g\tau_0 > 0,5$ имеется один минимум. Такой ход зависимости $\Pi(\beta)$ качественно согласуется с расчетами де Женна [1], использовавшего иную зависимость $\zeta(\beta)$. Теория де Женна позволяет рассчитать потенциал, но только для цепей, ориентированных в направлении оси симметрии поля.

Рассчитанная для $N=10^3$ при равных глубинах минимумов карта экви-потенциальных линий приведена на рис. 4, а. В этом случае имеются две области минимума потенциала. Области J при $\beta=0$ соответствуют фазе слабодеформированных цепей; области A при $\beta=0,65$, $\theta=0$ – анизотропная фаза развернутых цепей. Имеется еще область Z , для которой концы

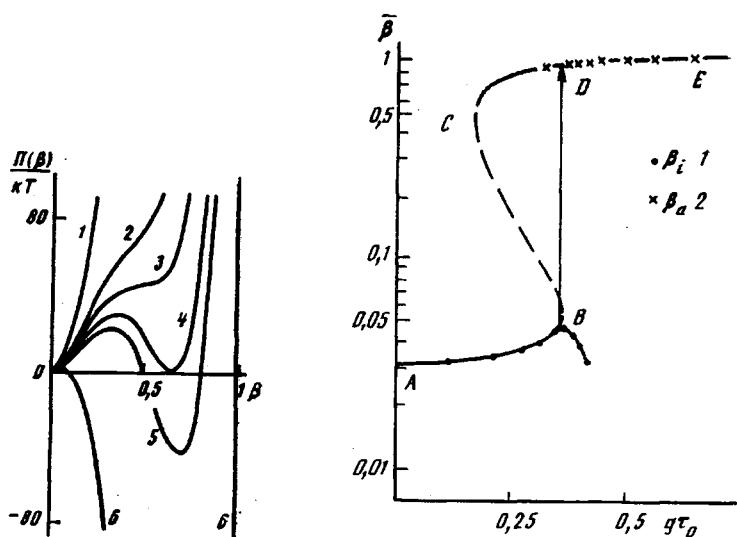


Рис. 3

Рис. 5

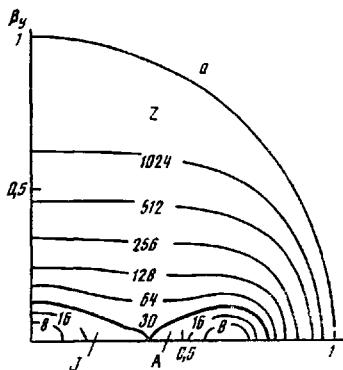


Рис. 4

Рис. 3 Потенциал цепи с $N=10^3$, ориентированной в направлении оси симметрии поля. $g\tau_0=0$ (1); 0,16 (2); 0,177 (3); 0,19 (4); 0,2 (5) и 0,4 (6)Рис. 4. Эквипотенциальные линии для $N=10^3$ при $g\tau_0=0,19$ (а) и $g\tau_0=0,4$ (б). Линия, соответствующая потенциальному 30 кТ, проходит по границе областей Z, J, AРис. 5. Зависимость средней степени развернутости цепей от $g\tau_0$, соответствующая приближению Петерлина – де Женна (кривая ABCDE) для $N=10^3$. 1 и 2 – результаты расчета по уравнению (23)

векторов не попадают в какую-либо из потенциальных ям. В соответствии с работой [1] переход макромолекул в развернутое состояние за обозримое время препятствует потенциальный барьер высотой $\sim 30 \text{ kT}$, разделяющий обе фазы.

Время перехода цепи через барьер по порядку величины равно [9]

$$t = \tau_0 (\zeta_e / \zeta_0) \exp [\Pi(h_e, \theta=0) / kT] \quad (23)$$

Здесь h_e – координата максимума потенциального барьера на оси $\theta=0$, ζ_e – коэффициент трения, соответствующий степени развернутости $\beta_e = h_e / L$. Для барьера высотой 30 kT и $\tau_0 = 10^{-4} \text{ с}$ (что соответствует максимальному времени релаксации макромолекул с $N=10^3$ в растворителях с вязкостью $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$) время перехода составляет 10^9 с . Как видно из рис. 2 и 4, б, при $g\tau_0=0,4$ также имеются две потенциальные ямы, но одна из них (при $\beta \approx 0,9$) значительно глубже другой. Это указывает на боль-

шую вероятность обнаружения цепи в развернутом состоянии. Высота барьера $\sim kT$, и время разворачивания цепи порядка

$$t = \tau_0 \frac{\zeta}{\zeta_0} \left(\frac{\beta_e}{\beta_0} \right) = 10^{-3} \text{ с.}$$

Следует отметить, что переход клубок – развернутая цепь не является термодинамическим переходом из одного равновесного состояния в другое. В данном случае протекает динамический фазовый переход с образованием диссипативной структуры. Общие закономерности возникновения таких структур описаны в работе [10].

На рис. 5 представлена зависимость средней степени развернутости цепи $\bar{\beta} = \langle h^2 \rangle^{1/2} / L$ от $g\tau_0$, рассчитанная с использованием приближения Петерлина – де Женна для $N=10^3$. Функции $\zeta(\beta)$ и $E(\beta)$ полагали соответствующими уравнениям (15) и (16). Видно, что кривая $\bar{\beta}(g\tau_0)$ имеет S-образную форму. Участок AB соответствует фазе слабодеформированных цепей, участок CE – фазе развернутых. Участок BC отвечает нестабильному состоянию полимерной цепи. Согласно работе [1], переход в развернутое состояние происходит по пути, отмеченному стрелкой BD , при некотором критическом значении $g\tau_0$. Это значение чувствительно к выбору зависимости $\zeta(\beta)$ и для рассматриваемой модели равно 0,36 (при $N=10^3-10^4$).

Для расчета $\bar{\beta}$ изотропной и анизотропной фаз по полученному в настоящей работе распределению $\psi(h, \theta)$ примем для простоты, что границей фаз в пространстве h, θ, φ является сфера с радиусом, равным h_e . Тогда

$$\bar{\beta} = \frac{1}{L} \left[\int_{h'=0}^{h''=\pi} \int_{h'=0}^{h''=\pi} h^4 \psi(h, \theta) dh \sin \theta d\theta \right]^{1/2}, \quad (24)$$

где $h'=0$, $h''=h_e$ для фазы слабодеформированных цепей, $h'=h_e$, $h''=L$ для фазы развернутых цепей. Приведенная формула является приближенной, так как при указанном выборе границы фаз в каждую из них попадает часть молекул, принадлежащих области Z . Однако содержание цепей в данной области мало, поэтому ошибка, допускаемая при вычислениях по формуле (24), незначительна. Результаты расчетов средних степеней развернутости цепей в изотропной $\bar{\beta}_i$ и анизотропной $\bar{\beta}_a$ фазах даны на рис. 5. Видно, что функция $\bar{\beta}_i(g\tau_0)$ для изотропной фазы немонотонна. Это является следствием двух противоположно направленных процессов. Усиление разворачивания цепей с ростом g увеличивает $\bar{\beta}_i$, а уменьшение h , с увеличением g снижает $\bar{\beta}_i$. Интерес представляет только участок роста $\bar{\beta}_i$, так как вне этого участка высота потенциального барьера мала ($< 2 kT$), и фаза слабодеформированных цепей неустойчива в продольном поле. Существенно, что значения $g\tau_0$, равные $\sim 0,35$, для которых $\partial(\bar{\beta}_i)/\partial g=0$, практически совпадают с критическим значением $g\tau_0$ ($=0,36$), предсказываемым приближением Петерлина – де Женна для рассматриваемой зависимости $\zeta(\beta)$ при $N=10^3-10^4$. Из рис. 5 видно, что результаты расчетов $\bar{\beta}_i$ как функции $g\tau_0$ двумя рассматриваемыми методами близки друг другу. Еще в большей степени согласуются результаты расчетов для анизотропной фазы. Это связано с тем, что для данной фазы ширина распределения h по координате θ мала: при увеличении $G\tau_0$ от 0,4 до 1 дисперсия $\langle \theta^2 \rangle$ меняется от $11 \cdot 10^{-3}$ до $3,7 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, оба метода решения диффузионного уравнения гантельной модели приводят к близким зависимостям $\bar{\beta}$ от $g\tau_0$. Это является аргументом в пользу корректности приближения Петерлина – де Женна для нахождения зависимости средней степени развернутости макромолекул в продольном поле от скорости деформации раствора. В то же время более полную информацию о разворачивании макромолекул – о пространственном потенциале цепи в продольном поле, а также о возникающих распределениях по степеням развернутости и ориентациям макромоле-

кул — можно получить из предложенного решения диффузионного уравнения. Методы Петерлина — де Женна и развитый в настоящей работе являются взаимосогласованными и дополняющими друг друга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De Gennes P. G.* // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. № 12. P. 5030.
2. *Peterlin A.* // *J. Polymer Sci. Polymer Letters.* 1966. V. 4. № 4. P. 287.
3. *Fuller G. G., Leal L. G.* // *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 1981. V. 8. № 3/4. P. 271.
4. *Nollert M. V., Olbricht W. L.* // *Rheol. Acta.* 1985. V. 24. № 1. P. 3.
5. *Fan X. J., Bird R. B., Renardy M.* // *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 1985. V. 18. № 3. P. 255.
6. *Brestkin Yu. V.* // *Acta Polymérica.* 1987. B. 38. № 8. S. 470.
7. *Bird R. B., Hassager O., Armstrong R. C., Curtiss C. F.* // *Dynamics of Polymer Liquids.* V. II. N. Y., 1977.
8. *Бресткин Ю. В., Готлиб Ю. Я., Клужин Л. И.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6.
9. *Чандрасекар С.* Стохастические проблемы в физике и астрономии. М., 1947. 168 с.
10. *Эбелинг В.* Образование структур при необратимых процессах. М., 1979.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
8.02.88

Yu. V. Brestkin, Yu. Ya. Gotlib, L. I. Klushin

UNFOLDING OF MACROMOLECULES IN STATIONARY LONGITUDINAL HYDRODYNAMIC FIELD: THE EFFECTIVE POTENTIAL

Summary

Unfolding of flexible polymer chains in the longitudinal field has been studied taking into account their finite elongation capacity and changes of the intramolecular hydrodynamic interaction of segments under deformation of the macromolecular coil in solution. The approximate method of calculation of the space potential and distribution of the vector connecting the macromolecule ends in stationary longitudinal field is proposed. This method permits to obtain the more complete information about the dynamic phase transition the coil — unfolded chain stimulated with the hydrodynamic field comparing with the Peterlin — de Gennes approximation.