

УДК 541.64.599.199

БРОУНОВСКАЯ ДИНАМИКА ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В ПРОДОЛЬНОМ ПОТОКЕ¹

© 1995 г. А. А. Даринский*, М. Г. Сафьянникова*, И. Эмри**

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

** Факультет машиностроения, Университет Любляны
61000 Любляна, Словения

Поступила в редакцию 24.06.94 г.

Методом броуновской динамики проведено моделирование кинетического поведения гантельной модели полимерной цепи с конформационно зависимыми параметрами в продольном потоке. Результаты моделирования сопоставлены с решением кинетического уравнения Петерлина-де Женна. Показано, что это уравнение применимо для описания кинетики сворачивания и разворачивания цепи только за пределами критической области. Времена перехода через эффективный потенциальный барьер, возникающий в данной системе, хорошо описываются теорией Крамерса. Исследованы гистерезисные эффекты, представленные де Женном. Эти эффекты проявляются в модельном эксперименте, если времена наблюдения за системой много меньше времени перехода через эффективный потенциальный барьер.

ВВЕДЕНИЕ

Явление резкого перехода гибких макромолекул из клубкообразного в вытянутое состояние под воздействием осесимметричного продольного потока, впервые наблюдавшееся в ячейке Франка-Келлера [1], продолжает привлекать внимание многих исследователей [2 - 4]. В большинстве теоретических работ используется вязкоупругая гантельная модель полимерной цепи [5 - 7]. Показано [8, 9], что глобальная деформация многосегментной цепи в продольном потоке определяется преимущественно главной релаксационной модой, поэтому применение гантельной модели вполне оправдано. Однако при рассмотрении динамики даже этой упрощенной модели необходимо применять различные приближения. Как правило используется самосогласованное приближение Петерлина-де Женна [10, 11], при котором параметры гантели (коэффициент трения и коэффициент упругости) зависят только от среднего квадрата степени растяжения гантели в данный момент времени, т.е. функция распределения по степеням растяжения аппроксимируется δ-функцией.

С помощью этого приближения в работе [12] исследовано как стационарное поведение, так и кинетика разворачивания цепи в сдвиговом и растягивающих потоках. Получены S-образные зависимости стационарных значений среднего квадрата расстояния между концами гантельной мо-

дели $\langle h^2 \rangle$ от градиента скорости продольного потока $\dot{\epsilon}$, впервые предсказанные в работе де Женна [11]. Однако до сих пор справедливость приближения [10, 11], пренебрегающего флуктуациями, не была проверена прямыми методами. Очевидно, что приближение самосогласованного поля не должно работать в критической области, где флуктуации велики. В этой области единственным способом получения достоверной информации является непосредственное моделирование поведения макромолекулы. Но и за пределами критической области вопрос о применимости приближения Петерлина-де Женна остается открытым.

Впервые моделирование разворачивания гибкой макромолекулы в осесимметричном продольном потоке проведено в работе [13]. Методом броуновской динамики исследовано стационарное поведение протекаемой и непротекаемой многосегментных моделей цепи с бесконечной растяжимостью в зависимости от градиента скорости потока $\dot{\epsilon}$. Авторы работы [13] ограничились лишь качественным выводом об увеличении градиента $\dot{\epsilon}_{uncoil}$, при котором начинается разворачивание, при введении гидродинамических взаимодействий между сегментами цепи. При этом не изучалась кинетика разворачивания и сворачивания цепи, не проводилось сравнение с результатами приближенных теорий. В данной работе методом броуновской динамики проведено прямое моделирование процессов разворачивания и сворачивания полимерной цепи в продольном потоке на гантельной модели. Сравнение результатов

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5797).

моделирования с решением кинетического уравнения Петерлина–де Женна позволяет определить границы применимости самосогласованного приближения.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Модель представляет собой вязкоупругую гантель, параметры которой – коэффициент упругости $3kTE(\beta)/(NA^2)$ и коэффициент трения шариков $\zeta_b(\beta)$ – зависят от степени растяжения $\beta = h/(NA)$, где h – расстояние между шариками гантели, N – число сегментов в моделируемой макромолекуле, A – длина сегмента, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура. В ряде работ [5, 6, 14] были предложены различные виды зависимостей $E(\beta)$ и $\zeta_b(\beta)$. Мы остановились на зависимостях, полученных в работе [14]

$$E(\beta) = 1 + \frac{\beta^2}{3(1-\beta)} \quad (1)$$

$$\zeta_b(\beta) = \begin{cases} \zeta_b^0 & \text{для } \beta \leq \beta_0 \\ \zeta_b^0 \left[\frac{N^{1/2}}{\ln N} \frac{1+\beta}{2} - B \exp(-5\beta) \right] & \text{для } \beta \geq \beta_0 \end{cases} \quad (2)$$

$$B = \left[\frac{N^{1/2}}{\ln N} \frac{1+\beta_0}{2} - 1 \right] \exp(5\beta_0), \quad \beta_0 = \frac{1}{N^{1/2}},$$

где $\zeta_b^0 = 12\sqrt{N}\zeta_s$ – коэффициент трения непротекаемой цепи в θ -растворителе [15], ζ_s – коэффициент трения сегмента. В отличие от зависимостей, предложенных другими авторами, зависимость (2) учитывает гидродинамическое взаимодействие в уже вытянутой цепи, т.е. тот факт, что зимовский клубок превращается в цилиндр.

Полимерная цепь подвергается воздействию продольного потока с тензором градиентов скорости

$$\hat{\mathbf{K}} = \dot{\epsilon} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Здесь $\dot{\epsilon}$ – градиент скорости потока в направлении максимального растяжения.

Нами подробно исследовано поведение гантельной модели при значениях параметра $N=100, 200, 250$ и 1000 (в последнем случае – за пределами критической области).

Метод броуновской динамики состоит в численном решении на ЭВМ уравнений Ланжевена для шариков гантели

$$\mathbf{F}_{h_i} + \mathbf{F}_{el_i} + \mathbf{F}_{d_i} = 0, \quad i = 1, 2, \quad (4)$$

где $\mathbf{F}_{h_i} = \zeta_b(\beta)([\hat{\mathbf{K}} \cdot \mathbf{r}_i(t)] - \dot{\mathbf{r}}_i(t))$ – гидродинамическая сила, $\mathbf{r}_i(t)$ – радиус-вектор i -го шарика гантели

в момент времени t , $\dot{\mathbf{r}}_i(t)$ – его мгновенная скорость, $\mathbf{F}_{el_i} = (-1)^{l-1} 3kTE(\beta) \mathbf{h}/(NA^2)$ – упругая сила, \mathbf{F}_{d_i} – случайная броуновская сила, действующие на i -й шарик гантели. В конечных разностях уравнение (4) имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) = & \mathbf{r}_i(t) + \\ & + \frac{\Delta t}{\zeta_b(\beta)} \{ \zeta_b(\beta) [\hat{\mathbf{K}} \cdot \mathbf{r}_i(t)] + \mathbf{F}_{el_i} + \mathbf{F}_{d_i} \}. \end{aligned}$$

Распределение случайных броуновских сил предполагается гауссовым. При моделировании цепочек с постоянным коэффициентом трения среднее значение броуновской силы $\langle \mathbf{F}_{d_i} \rangle = 0$ [16]. В нашем случае $\langle \mathbf{F}_{d_i} \rangle$ не равно нулю, так как коэффициент трения цепи зависит от ее конформации. Как показано в статье Фиксмана [17], нормально распределенная стохастическая броуновская сила \mathbf{F}_{d_i} при конформационно зависимом коэффициенте трения полностью определяется двумя первыми моментами

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F}_{d_i} \rangle &= \zeta_b(\beta) \nabla_i \frac{kT}{\zeta_b(\beta)}, \\ \langle \mathbf{F}_{d_i}^2 \rangle &= \frac{2kT\zeta_b(\beta)}{\Delta t}. \end{aligned}$$

Уравнение Ланжевена решали на IBM PC 486-DX методом трапеций с одной итерацией, причем первый шаг делали согласно правилу Эйлера. Для удобства вычислений все величины были приведены к безразмерному виду: длину выражали в единицах A , энергию – в единицах kT , трение – в единицах ζ_s , время – в единицах $\lambda = \zeta_s A^2/(kT)$. Величина шага интегрирования Δt равнялась $C \zeta_b^0 / \zeta_s N^{3/2} \lambda$, где константу C выбирали на основе компромисса между временем, требующимся для достижения стационарного состояния при данном значении градиента скорости, и временем счета. Так, в критической области $C = 0.01$, на ее границах $C = 0.001$, а за ее пределами $C = 0.0001$.

Результаты, полученные при моделировании, сравнивали с решением кинетического уравнения Петерлина–де Женна для средних значений квадратов проекций $\beta_i = h_i/(NA)$ [11, 12]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \beta_i^2 \rangle}{\partial t} = & \left(2K_{ii} - \frac{12kTE(\langle \beta^2 \rangle^{1/2})}{NA^2 \zeta_b(\langle \beta^2 \rangle^{1/2})} - \frac{4kT}{\zeta_b^2(\langle \beta^2 \rangle^{1/2})} \times \right. \\ & \times \frac{d\zeta_b(\langle \beta^2 \rangle^{1/2})}{d\langle \beta^2 \rangle^{1/2}} \frac{1}{N^2 A^2 \langle \beta^2 \rangle^{1/2}} \Big) \langle \beta_i^2 \rangle + \\ & + \frac{4kT}{\zeta_b(\langle \beta^2 \rangle^{1/2}) N^2 A^2}, \quad i = x, y, z. \end{aligned} \quad (5)$$

Градиент сворачивания $\dot{\epsilon}_{coil}$, критический градиент $\dot{\epsilon}_{cr}$ и градиент разворачивания $\dot{\epsilon}_{uncoil}$, а также высота барьера U_0 при разных N

N	$\dot{\epsilon}_{coil}\lambda$	$\dot{\epsilon}_{cr}\lambda$	$\dot{\epsilon}_{uncoil}\lambda$	U_0/kT
100	-	-	-	1.58
200	-	-	-	4.23
250	-	-	-	5.65
1000	-	-	-	29.54

В этом уравнении параметры модели ζ_b и E есть функции $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}$, аналогичные функциям (1) и (2). Третьего члена в круглых скобках уравнения (5) в первоначальном уравнении, предложенном де Женном, не было. Как показано в работе [12], он возникает из-за конформационно зависимого коэффициента трения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показано в работе [18], стационарная функция распределения $\Psi(\mathbf{h})$ цепей по векторам \mathbf{h} в продольном потоке может быть получена с помощью приближения эффективного потенциала

$$\Psi(\mathbf{h}) = \Psi(\mathbf{h}, \theta, \phi) = \text{const} \exp \left[-\frac{U(\mathbf{h})}{kT} \right],$$

где

$$U(\mathbf{h}) = - \int_0^h (\hat{F}_{h_h} + F_{el_h}) dh' \quad (6)$$

представляет собой эффективный потенциал. В уравнение (6) входят проекции упругой силы F_{el}

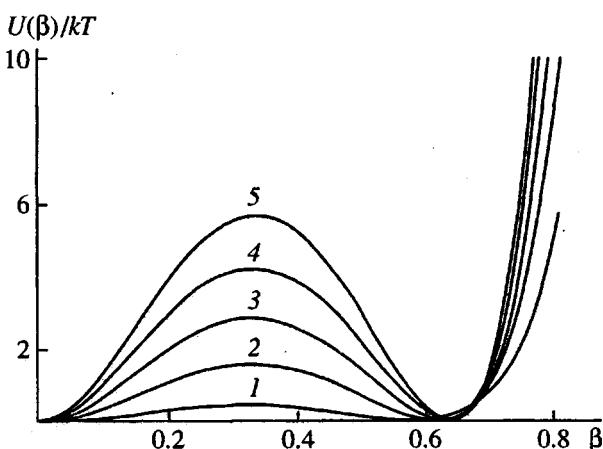


Рис. 1. Эффективный потенциал для цепи с $N = 50$ (1), 100 (2), 150 (3), 200 (4) и 250 (5) при критическом градиенте скорости потока.

и потенциальной части \hat{F}_h гидродинамической силы F_h на ось гантеля

$$F_{el_h} = \frac{3kT}{NA^2} E(\beta) h,$$

$$\hat{F}_{h_h} = \frac{h}{2} \zeta_b(\beta) \dot{\epsilon} \left[1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right],$$

где θ – угол между осью гантеля и осью потока. Напомним, что гидродинамическая сила в целом не потенциальна, т.е. $\text{rot } \mathbf{F}_h \neq 0$. Использование приближения эффективного потенциала означает пренебрежение вихревой составляющей гидродинамической силы. В нашей работе [19] методом броуновской динамики показано, что это приближение хорошо описывает результаты моделирования, т.е. вихревая составляющая оказывается несущественной во всей области изменения градиентов.

Используя выражение (6), мы рассчитали эффективные потенциалы для рассмотренных моделей. Можно выделить три области поведения эффективного потенциала в зависимости от $\dot{\epsilon}$, разделенные точками $\dot{\epsilon}_{coil}$ и $\dot{\epsilon}_{uncoil}$ (таблица). При $\dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{coil}$ и $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_{uncoil}$ потенциал имеет только один минимум, отвечающий свернутому или вытянутому состояниям цепи соответственно. В этих областях стационарная функция распределения унимодальна. В дальнейшем мы будем называть $\dot{\epsilon}_{coil}$ градиентом сворачивания, а $\dot{\epsilon}_{uncoil}$ – градиентом разворачивания. В критической области $\dot{\epsilon}_{coil} < \dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{uncoil}$ потенциал имеет два минимума, отвечающие свернутому и вытянутому состояниям, разделенным потенциальным барьером, возрастающим при увеличении длины цепи. При критическом градиенте $\dot{\epsilon}_{cr}$ (таблица) оба минимума имеют равную глубину и разделены барьером U_0 (рис. 1). В критической области стационарная функция распределения $\Psi(\mathbf{h})$ цепей по векторам \mathbf{h} бимодальна.

Мы провели моделирование эволюции функции распределения из начального свернутого или вытянутого состояний при различных градиентах скорости потока. Для этого при каждом значении $\dot{\epsilon}$ было получено по 100 траекторий движения системы для двух начальных состояний и по всем этим траекториям рассчитаны функции распределения $P(\beta, t_n)$, где $t_n = n80\Delta t$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Расчет функции $P(\beta, t_n)$ проводили на временном интервале между t_n и t_{n+1} .

В критической области $\dot{\epsilon}_{coil} < \dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{uncoil}$ происходит постепенная трансформация унимодальной функции распределения, соответствующей начальному свернутому или вытянутому состоянию гантеля, в бимодальную функцию распределения,

отвечающую существованию свернутого и вытянутого состояний (рис. 2). За пределами критической области изменение функции распределения со временем при сворачивании и разворачивании при малых и больших градиентах происходит по-разному. В области $\dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{coil}$ свернутое состояние цепи является стационарным. Переход в это состояние из начального, соответствующего вытянутой конформации цепи, происходит путем постепенного смещения как целого исходно узкой функции распределения (рис. 3). Иное поведение функции распределения наблюдается при разворачивании изначально свернутой молекулы в области $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_{uncoil}$, где стационарному состоянию отвечает вытянутая конформация цепи. Здесь переход осуществляется в два этапа: исходно узкая функция распределения сначала уширяется, превращается почти в равномерную, а затем происходит "перекачка" из равномерной функции в узкую, находящуюся в области вытянутого состояния (рис. 4).

Наблюдаемое отличие в поведении функции распределения в процессах сворачивания и разворачивания связано с тем, что при сворачивании в начальный момент времени все гантели ориентированы вдоль оси потока и на них действует приблизительно одна и та же гидродинамическая сила. Напротив, при разворачивании в начальный момент времени гантели равномерно распределены под различными углами к оси потока. При этом на гантелях, находящихся под большим углом к этой оси, практически не действует растягивающая компонента гидродинамической силы. В таком случае существенную роль играют броуновские толчки, которые, случайным образом поворачивая гантели, создают как благоприятные, так и неблагоприятные условия для их растяжения. В результате процесс начального разворачивания растягивается по времени.

Таким образом, можно ожидать, что приближение Петерлина-де Женна, предполагающее сохранение узкой функции распределения в процессе ее эволюции, за пределами критической области будет хорошо описывать процесс сворачивания и хуже – процесс разворачивания. Действительно, полученные при моделировании зависимости $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}$ от времени для разворачивания цепи при $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_{uncoil}$ сильно отличаются от аналогичных зависимостей, полученных при решении кинетического уравнения Петерлина-де Женна (рис. 5). Напротив, в случае сворачивания цепи при $\dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{coil}$ наблюдается очень хорошее согласие результатов моделирования с данными приближенного аналитического описания (рис. 6).

Для количественного сопоставления результатов моделирования и аналитического решения введем времена установления стационарного со-

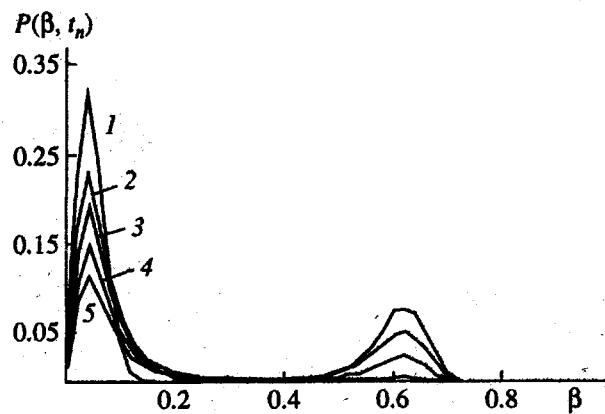


Рис. 2. Изменение вероятности $P(\beta, t_n)$ со временем при разворачивании цепи при $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{cr}$, $n = 0$ (1), 1 (2), 4 (3), 7 (4) и 14 (5). $N = 200$, $C = 0.01$.

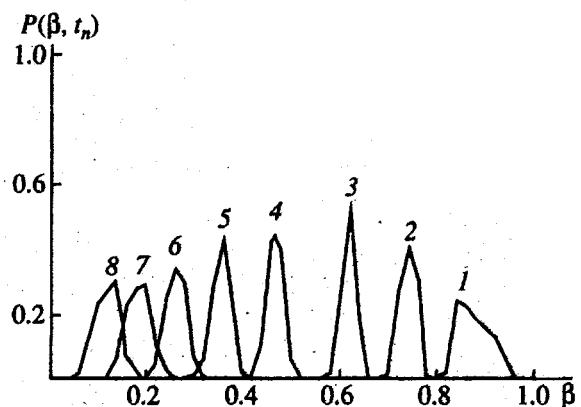


Рис. 3. Изменение вероятности $P(\beta, t_n)$ со временем при сворачивании цепи. $\dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{coil}$. $\dot{\epsilon}\lambda = 5 \times 10^{-8}$. $n = 0$ (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 15 (5), 20 (6), 25 (7) и 30 (8). $N = 1000$, $C = 10^{-5}$.

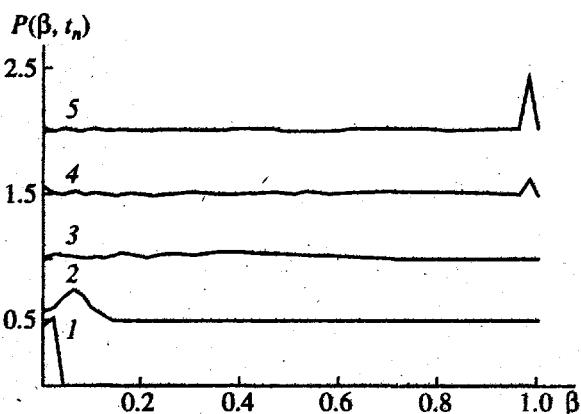


Рис. 4. Изменение вероятности $P(\beta, t_n)$ со временем при разворачивании. $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_{uncoil}$. $\dot{\epsilon}\lambda = 2 \times 10^4$. $n = 0$ (1), 8 (2), 17 (3), 20 (4), 22 (5). $N = 1000$, $C = 10^{-6}$. Для наглядности график каждой следующей функции сдвинут вдоль оси ординат на 0.5 по сравнению с графиком предыдущей.

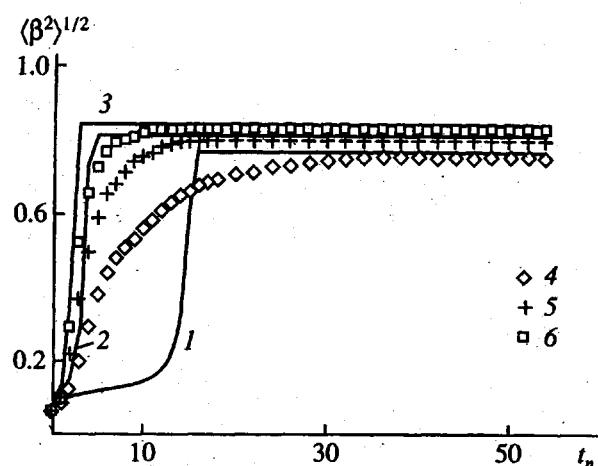


Рис. 5. Зависимости $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}$ от времени при разворачивании при $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_{uncoil}$: 1 - 3 - теория, 4 - 6 - моделирование. $\dot{\epsilon}\lambda \times 10^4 = 1.4$ (1, 4), 1.6 (2, 5) и 1.8 (3, 6). $N = 200$, $C = 5 \times 10^4$.

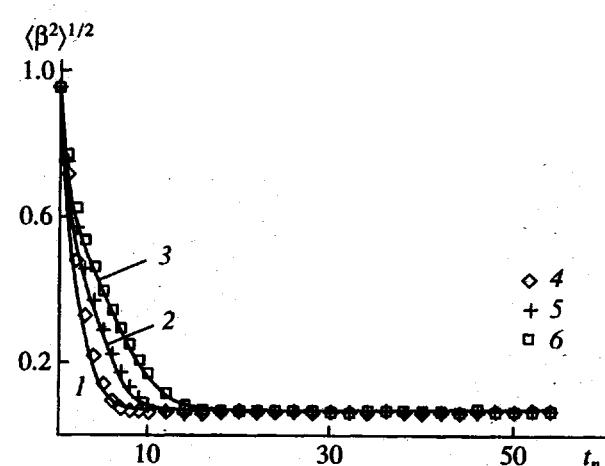


Рис. 6. Зависимости $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}$ от времени при сворачивании при $\dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{coil}$: 1 - 3 - теория, 4 - 6 - моделирование. $\dot{\epsilon}\lambda \times 10^5 = 1.0$ (1, 4), 5.0 (2, 5) и 7.0 (3, 6). $N = 200$, $C = 1 \times 10^{-4}$.

стояния при разворачивании из свернутого состояния τ_{uncoil} и при сворачивании из вытянутого состояния τ_{coil} . В качестве τ_{uncoil} выбрано время, соответствующее достижению степени растяжения $0.9 \langle \beta^2 \rangle_{st}^{1/2}$, τ_{coil} - время, соответствующее $1.1 \langle \beta^2 \rangle_{st}^{1/2}$, где $\langle \beta^2 \rangle_{st}^{1/2}$ - стационарное значение $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}$.

В критической области в приближении Петерлина-де Женна максимумы τ_{coil} и τ_{uncoil} наблюдаются при градиентах сворачивания $\dot{\epsilon}_{coil}$ и разворачивания $\dot{\epsilon}_{uncoil}$, ограничивающих критическую область (рис. 7). Внутри области времена падают, достигая минимума при $\dot{\epsilon}_{cr}$. Как уже отмечалось, в этой области приближение не описывает кинетику процесса, так как оно не учитывает бимодальность функции распределения (рис. 2). В рамках приближения Петерлина-де Женна не происходит перехода цепи через потенциальный барьер (таблица).

Моделирование дает максимумы τ_{coil} и τ_{uncoil} вблизи $\dot{\epsilon}_{cr}$ (рис. 7), при котором свернутое и вытянутое состояния обладают одной и той же энергией.

Можно показать (см. Приложение), что в критической области τ_{uncoil} и τ_{coil} определяются временами перехода гантели через эффективные потенциальные барьеры, разделяющие ее начальное и конечное состояния

$$\tau_{uncoil} \approx \tau \ln 5, \quad (7)$$

$$\tau_{coil} \approx \tau \ln \left(5 \frac{\tau_{c \rightarrow s}}{\tau_{s \rightarrow c}} \right), \quad (8)$$

где время релаксации

$$\tau = \frac{1}{\tau_{c \rightarrow s}^{-1} + \tau_{s \rightarrow c}^{-1}},$$

$\tau_{c \rightarrow s}$ - время перехода из свернутого в вытянутое состояние, $\tau_{s \rightarrow c}$ - время перехода в обратном направлении.

Барьер, разделяющий свернутое и вытянутое состояние цепи, имеет диссипативную природу. Тем не менее, как было показано нами ранее [19], средние времена перехода τ_{ir} через такой барьер высоты U описываются формулой Крамерса (рис. 8), которая была получена для одномерного движения броуновской частицы [20]

$$\tau_{ir} = \frac{\pi}{2kT} \frac{\zeta_b(\beta_{max})}{(K_1 K_0)^{1/2}} \exp \left(\frac{U}{kT} \right), \quad (9)$$

$$K_1 = \left. \frac{\partial^2 U(h)}{\partial h^2} \right|_{h=N\beta_1}, \quad K_0 = \left. \frac{\partial^2 U(h)}{\partial h^2} \right|_{h=N\beta_{max}},$$

где β_1 - степень растяжения, соответствующая начальному состоянию гантели. Нужно отметить, что первоначально формула Крамерса была получена для частицы с постоянным коэффициентом трения. Для рассматриваемого в настоящей работе случая частицы с переменным коэффициентом трения в предэкспоненциальный множитель входит величина коэффициента трения $\zeta_b(\beta_{max})$ на вершине барьера при $\beta = \beta_{max}$ [21]. Используя формулы (7) - (9), можно показать, что максимумы τ_{uncoil} и τ_{coil} действительно должны наблюдаться вблизи критического градиента и что их значения должны быть близки.

Сравним теперь времена разворачивания и сворачивания за пределами критической области

с предсказаниями теории Петерлина–де Женна. Времена τ_{coil} , полученные при моделировании, хорошо согласуются с теорией при $\dot{\epsilon} < \dot{\epsilon}_{coil}$, так как в этом случае в течение всего процесса сворачивания функция распределения остается достаточно узкой (рис. 3). При $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_{uncoil}$ времена τ_{uncoil} , полученные при моделировании, несколько больше предсказанных. Это отличие связано с тем, что функция распределения при разворачивании цепи не является δ -функцией (рис. 4), как предполагается в приближении Петерлина–де Женна.

В результате моделирования определены стационарные значения среднего квадрата степени растяжения $\langle \beta^2 \rangle_{st}$ гантельной модели при различных градиентах скорости потока $\dot{\epsilon}$. Эти значения не зависят от начального состояния системы, а сами зависимости $\langle \beta^2 \rangle_{st}^{1/2}$ от $\dot{\epsilon}\lambda$ представляют собой монотонно растущие функции градиента скорости потока (рис. 9).

Стационарному решению кинетического уравнения Петерлина–де Женна (5), напротив, соответствует S-образная зависимость среднего квадрата степени растяжения от градиента скорости потока (рис. 9). Это означает наличие в системе гистерезисных эффектов: резкий переход цепи из свернутого в вытянутое состояние происходит при градиенте разворачивания $\dot{\epsilon}_{uncoil}$, который заметно превышает градиент сворачивания $\dot{\epsilon}_{coil}$, определяющий переход в обратном направлении. Область петли на S-образной зависимости отвечает критической области, где свернутое и вытянутое состояния цепи разделены барьером. В рамках приближения Петерлина–де Женна цепь находится в метастабильных свернутом или вытянутом состоянии, пока существует барьер. Поскольку при моделировании цепь успевает побывать и в том и в другом состояниях, стационарные значения $\langle \beta^2 \rangle(\dot{\epsilon}\lambda)$ не зависят от начальных условий.

Гистерезисные эффекты можно наблюдать и при моделировании, если время наблюдения меньше времени перехода $\tau_{c \rightarrow s}$ через эффективный потенциальный барьер. В реальных установках по исследованию перехода клубок–развернутая цепь это условие как правило выполняется. Например, в ячейке Франка–Келлера осесимметричный продольный поток реализуется в ограниченной области с характерным размером $R \sim 1$ мм [1]. Минимальная толщина r_{min} двулучепреломляющего шнуря (области, где находятся сильно вытянутые молекулы) определяется оптической схемой прибора и составляет ~ 1 мкм. Этой толщине отвечает время пребывания в потоке [23]

$$t^* = \frac{2}{\dot{\epsilon}} \ln \frac{R}{r_{min}} = 14 \frac{1}{\dot{\epsilon}}$$

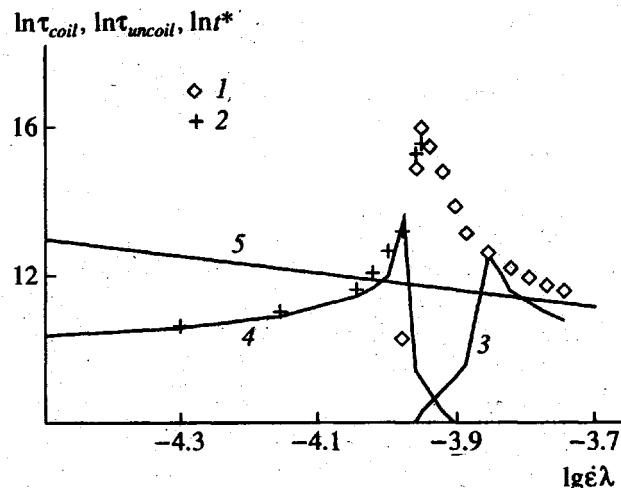


Рис. 7. Зависимости $\ln \tau_{uncoil}$ (1, 3), $\ln \tau_{coil}$ (2, 4) и $\ln t^*$ (5) от $\lg \dot{\epsilon}\lambda$. 1, 2 – моделирование, 3, 4 – теория. $N = 200$.

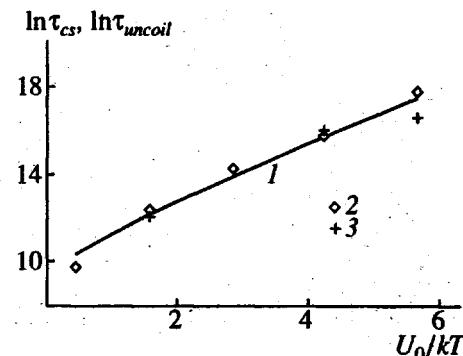


Рис. 8. Зависимости $\tau_{c \rightarrow s}$ (1, 2) и τ_{uncoil} (3) от U_0/kT . 1 – теория Крамерса, 2 – моделирование [18], 3 – моделирование.

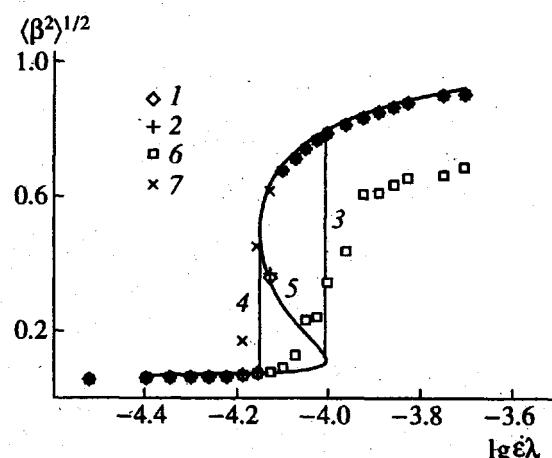


Рис. 9. Зависимости $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}$ от $\lg \dot{\epsilon}\lambda$ при $N = 250$. Стационарные значения при разворачивании (1, 3), при сворачивании (2, 4); стационарное решение уравнения (5) (5), а также результаты моделирования при времени наблюдения, равном t^* (6, 7). 1, 2 – моделирование, 3, 4 – теория, 6 – разворачивание, 7 – сворачивание.

Значения t^* для достаточно длинной цепи гораздо меньше времени перехода через эффективный потенциальный барьер τ_{12} (9). Так, при $N = 200\tau_{c \rightarrow s}/t^*(\dot{\epsilon}_{cr})$ равняется 50, а для $N = 250$ возрастает до 200.

В отличие от $\langle \beta^2 \rangle_{st}^{1/2}$ значения $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}(t^*)$, достижимые за время наблюдения t^* , зависят от начального состояния системы (рис. 9) и ложатся на разные кривые $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}(\dot{\epsilon}\lambda)$. Таким образом, моделирование позволяет наблюдать гистерезисные эффекты, предсказанные де Женном [11]. В реальном эксперименте для длинных и гибких макромолекул следует ожидать еще больших различий между кривыми $\langle \beta^2 \rangle^{1/2}(\dot{\epsilon}\lambda)$, соответствующими разным начальным условиям, так как здесь барьер может достигать нескольких десятков kT для $N \sim 10^3$.

Следует отметить, что в некоторых работах наличие гистерезисных эффектов связывалось с использованием приближения Петерлина-де Женна. Такой вывод, в частности, сделан в работе Берда [22], где проведено численное решение диффузионного уравнения для непротекаемой многосегментной модели полимерной цепи и получена монотонная зависимость стационарных значений степени растяжения от градиента скорости потока. Однако оценки показывают, что для используемых Бердом параметров модели цепи барьера нет во всей области изменения градиентов. Для исследования гистерезисных эффектов необходимо рассматривать более длинные цепи.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим дискретную модель, в которой имеются два состояния 1 и 2 с весом P_1 и $P_2 = 1 - P_1$, разделенные потенциальным барьером. Тогда

$$\frac{dP_1(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_{12}}P_1 + \frac{1}{\tau_{21}}P_2, \quad (10)$$

где τ_{12} и τ_{21} – средние времена перехода из состояния 1 в состояние 2 и из состояния 2 в состояние 1 соответственно. При начальном условии $P_{1,0} = 1$, решением уравнения (10) является следующее выражение:

$$P_1(t) = \tau \left(\frac{1}{\tau_{21}} + \frac{1}{\tau_{12}} \exp^{-t/\tau} \right),$$

где $\tau = 1/(1/\tau_{12} + 1/\tau_{21})$ представляет собой время релаксации. В равновесии при $t \rightarrow \infty$

$$P_1^{eq} = \frac{\tau}{\tau_{21}}, \quad P_2^{eq} = \frac{\tau}{\tau_{12}}.$$

Следовательно,

$$\langle \beta^2 \rangle_{st} = \beta_1^2 \frac{\tau}{\tau_{12}} + \beta_2^2 \frac{\tau}{\tau_{21}},$$

где β_1 и β_2 – степени растяжения, отвечающие состоянию 1 и 2 соответственно. По определению времени разворачивания,

$$0.9 \langle \beta^2 \rangle_{st}^{1/2} = \langle \beta^2 \rangle^{1/2} (\tau_{uncoil}).$$

Тогда

$$\tau_{uncoil} = \tau \ln \frac{5(\beta_2^2 - \beta_1^2)}{\beta_2^2 + \beta_1^2 \tau_{12} \tau_{21}^{-1}}.$$

Так как в исследуемых системах $\beta_1 \ll \beta_2$ (если принять за состояние 1 – свернутое состояние гантеля, а за состояние 2 – вытянутое), можно оценить τ_{uncoil} как $\tau \ln 5$. Аналогичным образом можно прийти к следующей оценке времени сворачивания:

$$\tau_{coil} = \tau \ln \left(5 \frac{\tau_{12}}{\tau_{21}} \right).$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Frank F.C., Keller A., Mackley M.R. // Polymer. 1971. V. 12. № 6. P. 467.
- Keller A., Odell J.A. // Colloid Polym. Sci. 1985. V. 263. № 3. P. 181.
- Dunlap P.N., Leal L.G. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1987. V. 16. № 1. P. 5.
- Brestkin Yu.V. // Acta Polymerica. 1987. B. 38. № 8. S. 470.
- Fuller G.G., Leal L.G. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1981. V. 8. № 3. P. 271.
- Phan-Thien N., Manero O., Leal L.G. // Rheol. Acta. 1984. V. 23. № 2. P. 151.
- Fan X.-J., Bird R.B., Renardy M. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1985. V. 18. № 3. P. 255.
- Magda J.J., Larson R.G., Mackay M.E. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 4. P. 2504.
- Готлиб Ю.Я., Карпов Е.А., Медведев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1043.
- Peterlin A. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1966. V. 4. № 4. P. 287.
- de Gennes P. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 12. P. 5030.
- Dunlap P.N., Leal L.G. // Rheol. Acta. 1984. V. 23. № 3. P. 238.
- Cascales J.J.L., de la Torre J.G. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 12. P. 9384.
- Бресткин Ю.В., Готлиб Ю.Я., Клушин Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1143.
- Zimm B.H. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. № 2. P. 269.
- Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Нелюдов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1211.

17. Fixman M. // *Macromolecules*. 1989. V. 19. № 4. P. 1195.
18. Бресткин Ю.В., Гомлиб Ю.Я., Клушин Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1704.
19. Darinskii A.A., Lyulin A.V., Saphiannikova M.G. // *Int. J. Polym. Mat.* 1993. V. 22. P. 15.
20. Chandrasekhar S. // *Rev. of Modern Phys.* 1943. V. 15. № 1. P. 1.
21. Гомлиб Ю.Я., Клушин Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 273.
22. Wiest J.M., Wedgewood L.E., Bird R.B. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. № 1. P. 587.

Brownian Dynamics of a Polymer Chain in Longitudinal Flow

A. A. Darinskii*, M. G. Saf'yannikova*, and I. Emri**

* Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

** Department of Mechanical Engineering, University of Ljubljana, Ljubljana, 61000 Slovenia

Abstract – Kinetic behavior of the dumbbell-shaped model of a polymer chain with conformation-dependent parameters was simulated using Brownian dynamics. The results of simulation were compared to the solution of the kinetic equation of Peterlin and De Gennes. This equation was shown to be applicable to the description of the kinetics of coiling and uncoiling only outside the critical region. The theory suggested by Kramers gave a good description of the times for transition over the effective potential barrier arising in the system studied. The hysteresis effects described by De Gennes were examined. These effects were observed when the observation times were much shorter than the time required for the system to overcome the effective potential barrier.