

А. В. Затовский¹, Б. Брутовский², В. Лисы², Й. Тотова²

¹Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, г. Одесса,

²Университет П.Шафарика, г. Кошице (Словакия)

О динамике полимерных растворов с учетом гидродинамического шума

Проведено обобщение уравнения Рауза-Зимма для вектора положения звена полимера, учитывающее эффекты вязкого последдействия и гидродинамического шума. В качестве случайных сил, ответственных за шум, взяты случайные флуктуации тензора натяжений уравнений гидродинамики. В результате на звено действует случайная сила, спектральные свойства которой не дельта коррелированы, и определяются гидродинамической восприимчивостью растворителя. Операция предварительного усреднения тензора Озеена нестационарного уравнения Навье-Стокса позволила связать временные корреляционные функции компонент разложения Фурье положения звена цепи с корреляционными функциями гидродинамического поля, порождаемого шумом. Оказалось, что главный член дальне-временной зависимости КФ скорости центра масс глобулы имеет дробостепенную зависимость, и не зависит от ее параметров. Время релаксации и коэффициент диффузии макромолекулы как целого такие же, как и в модели Рауза-Зимма.

Анализ кинетических явлений разбавленных растворов полимеров во многих случаях основывается на модельном представлении полимерной макромолекулы в виде набора бусинок, связанных в цепь [1,2]. В модели Рауза-Зимма на каждое звено полимерной цепи действуют силы со стороны соседних звеньев $\vec{f}_n^{ch}$, сила трения о растворитель $\vec{f}_n^{fr}$ и случайные силы $\vec{f}_n$, возникающие за счет столкновений звена с молекулами растворителя. Растворитель частично увлекается в движение полимерной цепи, поле скорости растворителя $\vec{v}(\vec{x})$ возмущается, и сила трения записывается в виде силы трения Стокса

$$\vec{f}_n^{fr} = -\xi \left[\frac{d}{dt} \vec{x}_n - \vec{v}(\vec{x}_n) \right]. \quad (1)$$

Здесь $\vec{x}_n$ — вектор положения звена цепи (бусинки) радиуса b , $\xi = 6\pi\eta b$, η — вязкость растворителя. Нами в публикациях [3-5] было проведено обобщение построения уравнения Зимма с учетом эффектов вязкого последдействия. Вместо силы трения Стокса была использована сила трения Бусине, а

тензор Озеена строился на основе нестационарного уравнения Навье-Стокса. Запишем модифицированное уравнение Зимма после преобразования Фурье по времени. В континуальном приближении по дискретной переменной уравнение движения для n — го звена полимерной цепи имеет вид

$$-i\omega x_\alpha^\omega(n) = \frac{1}{\xi_\omega} \left[f_\alpha^{ch,\omega}(n) + f_\alpha^\omega(n) + M\omega^2 x_\alpha^\omega(n) \right] + \int_0^N dm H_{\alpha\beta nm}^\omega \left[\frac{3k_B T}{a^2} \frac{\partial^2 x_\beta^\omega}{\partial m^2} + f_\beta^\omega(m) + M\omega^2 x_\beta^\omega(m) \right]. \quad (2)$$

В этом уравнении a — средняя длина звена цепи, M — масса бусинки

$$\xi_\omega = \xi \left[1 + \chi b + \frac{1}{9} (\chi b)^2 \right], \quad \chi = \sqrt{-i\omega\rho/\eta}, \quad (3)$$

зависящий от частоты коэффициент трения с положительной вещественной частью χ , ρ — плотность растворителя,

$H_{\alpha\beta nm}^\omega = H_{\alpha\beta}^\omega(|\vec{x}(n) - \vec{x}(m)|)$ — Фурье — образ тензора Озеена. Явный вид этого тензора приведен в [3]. Здесь же запишем лишь его значение после предварительного усреднения по равновесной парной функции распределения

$$P(r_{nm}) = (2\pi a^2 |n - m|/3)^{-3/2} \exp \left[-3r_{nm}^2 / (2a^2 |n - m|) \right], \quad \vec{r}_{nm} \equiv \vec{x}(n) - \vec{x}(m), \quad (4)$$

отметив усреднение угловыми скобками с ноликом

$$\langle H_{\alpha\beta nm}^\omega \rangle_0 = \delta_{\alpha\beta} h^\omega(n - m), \quad (5)$$

$$h^\omega(n - m) = (6\pi^3 |n - m|)^{-1/2} (\eta a)^{-1} \left[1 - \sqrt{\pi} z \exp(z^2) \operatorname{erfc}(z) \right], \quad z \equiv \chi a (|n - m|/6)^{1/2}.$$

Приближение предварительного усреднения существенно упрощает систему уравнений (2), так как она становится системой линейных интегро-дифференциальных уравнений со случайными источниками (уравнениями Ланжевена). В континуальном пределе следует добавить дополнительные условия для концевых мономерных звеньев

$$\partial \vec{x}^\omega(n) / \partial n = 0, \quad n = 0, N. \quad (6)$$

Решение уравнений (2) удобно искать в виде разложения по внутренним модам цепи преобразованием Фурье

$$\begin{aligned}\bar{x}^\omega(n) &= \bar{y}_0^\omega + 2 \sum_{p \geq 1} \bar{y}_p^\omega \cos(\pi np/N), \\ \bar{y}_p^\omega &= \frac{1}{N} \int_0^N dn \bar{x}^\omega(n) \cos(\pi np/N).\end{aligned}\quad (7)$$

В этом случае амплитуды $\bar{y}_p^\omega$ определяются линейными алгебраическими уравнениями. Элементы Фурье-преобразования матрицы

$$h_{pq}^\omega = \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \int_0^N dm h^\omega(n-m) \cos(\pi pn/N) \cos(\pi pm/N) \quad (8)$$

при больших значениях индексов диагональные. Если оба индекса порядка единицы, то недиагональные элементы имеют числовую малость по сравнению с диагональными [2]. Поэтому можно приближенно пренебречь недиагональными элементами, а в (8) использовать результаты преобразования для $p \approx 1$ в таком же виде, как и для больших p . В этом случае для амплитуд Фурье-разложения получен результат

$$\bar{y}_p^\omega = \bar{f}_p^\omega \left[-i\omega \Xi_p^\omega - M\omega^2 + K_p \right]^{-1}, \quad (9)$$

где

$$\Xi_p^\omega = \xi^\omega \left[1 + (2 - \delta_{p0}) N h_{pp}^\omega \right]^{-1}, \text{ и } K_p = 3p^2 p^2 k_b T / (Na)^2, p = 0, 1, 2 \dots \quad (10)$$

Спектральные свойства амплитуд случайных сил $\bar{f}_p^\omega$ следуют из флуктуационно-диссипативной теоремы [6], так что

$$\langle f_{p\alpha}^\omega f_{q\alpha}^{\omega'} \rangle = \frac{k_b T}{(2 - \delta_{p0}) \pi N} \text{Re} \Xi_p^\omega \delta_{\alpha\beta} \delta_{pq} \delta(\omega + \omega'). \quad (11)$$

С учетом этих спектральных свойств случайной силы нами [5] был проведен анализ динамики разбавленных полимеров.

Это не единственный способ задания спектральных свойств случайных сил в теории броуновского движения. Целью последующего изложения является изучение свойств случайных сил, действующих на элементы полимерной цепи, на основании другого подхода. При движении сферической частицы в жидкости будем учитывать наряду с полем скорости, вызванным движением этой частицы, дополнительное поле скорости и давления, порождаемое спонтанными флуктуациями тензора натяжения $S_{\alpha\beta}$ (спонтанным гидродинамическим шумом). Шум будем считать гауссовым с нулевым первым моментом, а квадратичные флуктуации тензора натяжения традиционно [6] определим дельта коррелированными выражениями

$$\begin{aligned} \langle S_{\alpha\beta}(\vec{r}, t) S_{\alpha'\beta'}(\vec{r}', t) \rangle = \\ = 2k_B T \eta \left(\delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\beta'} + \delta_{\alpha\beta'} \delta_{\alpha'\beta} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\alpha'\beta'} \right) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t'). \end{aligned} \quad (12)$$

Пусть скорость $\vec{v}^\omega(\vec{r})$ и давление $p^\omega(\vec{r})$ — Фурье-компоненты поля гидродинамического шума, создаваемого случайными натяжениями $S_{\alpha\beta}^\omega$ в отсутствие примесной частицы, а при наличии движущейся частицы со скоростью $\vec{x}_n$ эти поля обозначим $\vec{V}^\omega(\vec{r})$ и $P^\omega(\vec{r})$. Выберем начало сферической системы координат совпадающим с центром масс частицы. Краевая задача для определения Фурье-компонент поля скорости и давления несжимаемой жидкости записывается следующим образом

$$-i\omega\rho\vec{V}^\omega = -\nabla P^\omega + \eta\Delta\vec{V}^\omega + \vec{F}^\omega, \quad F_\alpha^\omega = \nabla_\beta S_{\alpha\beta}^\omega, \quad \text{div } \vec{V}^\omega = 0, \quad (13)$$

$$\vec{V}^\omega(\vec{r}) = \vec{x}_n^\omega, \quad (|\vec{r} - \vec{x}_n| = b); \quad \vec{V}^\omega(\vec{r}) \rightarrow \vec{v}^\omega(\vec{r}), \quad (r \gg b). \quad (14)$$

Решение подобной задачи приведено в работах Мазура и Бедо [7,8], в которых результаты использованы для определения компонент тензора натяжений и силы гидродинамического напора, действующего на частицу. Этими сведениями мы воспользуемся и представим полученный результат воздействия гидродинамических сил на элементы полимерной цепи в виде двух вкладов, первый из которых по форме совпадает с нестационарным выражением (1)

$$\vec{f}_n^{tr,\omega} = -\xi^\omega \left[\vec{x}_n^\omega - \vec{v}^\omega(\vec{x}_n) \right], \quad (15)$$

а второй в виде случайной силы, свойства которой определяются корреляторами (12)

$$\vec{f}_n^\omega = \xi \left[(1+b\chi) \vec{v}^{S\omega}(\vec{x}_n) + \frac{1}{3}b^2\chi^2 \vec{v}^{V\omega}(\vec{x}_n) \right]. \quad (16)$$

Здесь введены обозначения для интегралов по поверхности и по объему частицы, центр масс которой расположен в точке с координатами $\vec{x}_n$

$$\vec{v}^{S\omega}(\vec{x}_n) = S^{-1} \int \vec{v}^\omega(\vec{x}_n + b\vec{n}_0) dS, \quad \vec{v}^{V\omega}(\vec{x}_n) = V^{-1} \int \vec{v}^\omega(\vec{x}_n + \vec{r}) dV. \quad (17)$$

Отметим, что при интегрировании при $\vec{x}_n = 0$ для билинейных средних случайной силы (16) с использованием (12) результат [8] в точности совпадает с традиционным, основанном на использовании ФДТ [6], т.е.

$$\langle f_\alpha^\omega f_\beta^{\omega'} \rangle = 2k_B T \text{Re } \zeta^\omega \delta_{\alpha\beta} \delta(\omega + \omega'). \quad (18)$$

Воспользуемся результатами (15)-(17) для построения билинейных спектров внутренних амплитуд полимерной цепи

$$\langle y_{p\alpha}^{\omega} y_{q\beta}^{\omega'} \rangle = \frac{\langle f_{p\alpha}^{\omega} f_{q\beta}^{\omega'} \rangle}{[-i\omega\Xi_p^{\omega} - M\omega^2 + K_p] [-i\omega'\Xi_q^{\omega'} - M\omega'^2 + K_q]}, \quad (19)$$

связанных со спектральными плотностями шума интегральным преобразованием

$$\langle f_{p\alpha}^{\omega} f_{q\beta}^{\omega'} \rangle = \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \int_0^N dm \langle f_{n\alpha}^{\omega} f_{m\beta}^{\omega'} \rangle \cos \frac{\pi pn}{N} \cos \frac{\pi qm}{N} \quad (20)$$

Квадратичные флуктуации (12) тензора натяжений дельта коррелированы, так что можно сразу написать

$$\langle f_{n\alpha}^{\omega} f_{m\beta}^{\omega'} \rangle = \delta(\omega + \omega') \langle \hat{A} \hat{A}' v_{\alpha}^{\omega}(\vec{x}_n + \vec{r}) v_{\beta}^{\omega'}(\vec{x}_m + \vec{r}') \rangle, \\ \vec{f}_n^{\omega} = \hat{A} \vec{v}^{\omega}(\vec{x}_n + \vec{r}), \quad (21)$$

где введен оператор $\hat{A}$, действующий по правилу (16). Спектральная плотность флуктуаций поля скорости под воздействием шума хорошо известна [9], и определяется интегрированием гидродинамической восприимчивости

$$\langle v_{\alpha}^{\omega}(\vec{R}) v_{\beta}^{\omega*}(\vec{R}') \rangle = \delta_{\alpha\beta} \frac{k_B T}{12 \pi^3 \rho} \int \frac{v k^2 \exp(i\vec{k}(\vec{R} - \vec{R}'))}{\omega^2 + v^2 k^4} d\vec{k}. \quad (22)$$

Прежде, чем провести двойное интегрирование в (20) по дискретным переменным (континуальное приближение), усредним экспоненту из (22) по равновесной функции распределения $P(r_{nm})$ (4) элементов полимерной цепи (как и тензора Озеена). В результате имеем

$$\langle \exp(i\vec{k}(\vec{x}_n - \vec{x}_m)) \rangle_0 = \int \exp(i\vec{k}\vec{r}_{nm}) P(r_{nm}) d\vec{r}_{nm} = \exp \left[-\frac{k^2 a^2}{6} |n - m| \right]. \quad (23)$$

Отсюда после интегрального преобразования в таком же приближении, как и для h_{pq} , находим

$$\left[\langle \exp(i\vec{k}(\vec{x}_n - \vec{x}_m)) \rangle_0 \right]_{pq} \approx \delta_{pq} \frac{24}{pNa^2} \frac{k^2}{k^4 + (6\pi p / Na^2)^2}. \quad (24)$$

Теперь спектральную плотность амплитуд (20) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \langle f_{p\alpha}^{\omega} f_{q\beta}^{\omega'} \rangle &\approx \delta(\omega + \omega') \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \frac{2k_B T}{\pi^3 p N a^2 \eta} \times \\ &\times \int d\vec{k} \frac{\hat{A} \hat{A}^* \exp(i\vec{k}(\vec{r} - \vec{r}'))}{k^4 + (\omega/v)^2} \frac{k^4}{k^4 + (6\pi p / N a^2)^2}. \end{aligned} \quad (25)$$

Результат применения операторов $\hat{A}$ и $\hat{A}'$ к экспоненте приводит к выражению

$$\hat{A} \exp(i\vec{k}\vec{r}) = \zeta \left[(1 + b\chi) \frac{\sin bk}{bk} + (b\chi)^2 \left(\frac{\sin bk}{bk} - \cos bk \right) (bk)^{-2} \right]. \quad (26)$$

Теперь спектральную плотность амплитуд разложения смещений элементов полимерной цепи можно записать при $p=1, 2, \dots$ в виде

$$\begin{aligned} \langle |y_p^{\omega}|^2 \rangle &= \frac{24k_B T}{\pi^2 p N a^2 \eta} \frac{b}{\int_0^{\infty} dk} \frac{k^6}{k^4 + (\omega - b^2/v)^2} \frac{1}{k^4 + (6\pi p - b^2 / N a^2)^2} \times \\ &\times \left| (1 + b\chi) \frac{\sin k}{k} + (b\chi)^2 \left(\frac{\sin k}{k^3} - \frac{\cos k}{k^2} \right) \right|^2 \left| \frac{\xi}{-i\omega \Xi_p^{\omega} - M\omega^2 + K_p} \right|^2 \end{aligned} \quad (27)$$

Интегрирование по безразмерной переменной с учетом разложения подинтегральной функции на более простые дроби можно провести до конца и выразить ответ в элементарных функциях и с помощью интеграла вероятности [10]. Из-за громоздкости результат выписывать не будем. Рассмотрим лишь часть более простых следствий.

Для исследования диффузионного движения полимерного клубка как целого следует провести анализ динамических свойств радиуса — вектора центра масс

$$\vec{y}_0^{\omega} = \frac{1}{N} \int_0^N dn \vec{x}^{\omega}(n).$$

Найдем коэффициент диффузии всего клубка, используя соотношение Кубо

$$D_C = \frac{1}{3} \langle |\vec{y}_0^{\omega}|^2 \rangle \Big|_{\omega=0}. \quad (28)$$

С учетом явного вида подвижности (9), (10) и (16) имеем

$$D_C = \frac{4\pi k_B T}{\eta b N^2} \int_0^N dn \int_0^N dm \int_0^{\infty} dk \left(\frac{\sin k}{k} \right)^2 \exp(-k^2 \frac{a^2}{6b^2} |n - m|). \quad (29)$$

Введем безразмерный параметр $\sigma = b/(a\sqrt{N/6})$, и после интегрирования по n и m коэффициент диффузии принимает вид

$$D_C = \frac{4k_B T}{3\eta\sqrt{6\pi^3 a^2 N}} \psi(\sigma). \quad (30)$$

Здесь

$$\psi(\sigma) = \frac{3}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{dk}{k^4} \left(\frac{\sin k\sigma}{k\sigma} \right)^2 (k^2 - 1 + e^{-k^2}) \quad (31)$$

интеграл с предельным значением $\psi(0) = 1$. Интегрированием по частям можно выразить $\psi(\sigma)$ через элементарные функции и интеграл ошибок $\text{erf}(\sigma)$. Результат (30) при $\sigma=0$ точно совпадает с результатом для коэффициента диффузии клубка в модели Зимма [1-3]. Эффективный гидродинамический размер клубка $R_C \div a\sqrt{N}/\psi(\sigma)$ с учетом флуктуаций тензора натяжений растворителя содержит еще слабую зависимость от отношения размера бусинки b к размеру клубка $a\sqrt{N}$.

Остановимся еще на асимптотическом поведении при больших значениях времени корреляционной функции скорости центра масс клубка

$$\Phi_0(t) = \langle \dot{\mathbf{y}}_0(t) \dot{\mathbf{y}}_0(0) \rangle = \int d\omega \cos \omega t \langle |\dot{\mathbf{y}}_0^\omega|^2 \rangle. \quad (32)$$

При больших значениях t в выражении для спектральной плотности, входящей под знак интеграла (32), достаточно ограничиться областью малых значений ω , так что главный вклад даст спектр скорости из (21). С учетом (26) можно записать

$$\begin{aligned} \langle |\dot{\mathbf{y}}_0^\omega|^2 \rangle &\propto \frac{k_B T}{N^2} \times \\ &\times \int_0^N dn \int_0^N dm \int d\vec{k} \frac{vk^2}{\omega^2 + (vk^2)^2} \left(\frac{\sin kb}{kb} \right)^2 \exp(-k^2 a^2 |n-m|/6). \end{aligned} \quad (33)$$

Отсюда

$$\Phi_0(t) \approx \frac{6k_B T}{\rho\pi Na^2 b} \left[\varphi \left(\frac{b}{\sqrt{vt}} \right) - \varphi \left(\frac{b}{\sqrt{vt + a^2 N/6}} \right) \right], \quad (34)$$

где введено обозначение

$$\varphi(x) = \text{erf}(x) - (1 - e^{-x^2}) (x\sqrt{\pi})^{-1}. \quad (35)$$

Главный член асимптотики при $t \gg Na^2/\nu$ имеет такое же значение, как и для уединенной броуновской частицы (или глобулы как целого), но с учетом эффектов вязкого последствия [5], и не содержит параметров полимерной цепи

$$\Phi_0(t) \approx \frac{2k_B T}{\rho} (4\pi\nu t)^{-3/2}. \quad (36)$$

Отметим также, что выражение (34) допускает интерполяцию временной зависимости в область малых значений времени, а среднеквадратичное значение скорости центра масс клубка определяется ее эффективной массой

$$\Phi_0(t) \approx \frac{3k_B T}{M_c^{eff}}, \quad M_c^{eff} \propto (\rho Na^2 b) / \left[1 - \varphi\left(\frac{b}{a\sqrt{N/6}}\right) \right]. \quad (37)$$

Литература

1. Doi M., Edwards S.F. The theory of polymer dynamics. Oxford: Clarendon Press, 1986. 460 p.
2. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 342 с.
3. Затовский А. В., Левин М.В., Лисы В. Кинетика разбавленных полимеров с учетом вязкого последствия// Физика аэродисп. систем. 2001. В. 38. С. 228-235.
4. Lisy V., Tothova J., Zatoovsky A.V. Long-time tails in the dynamics of Rouse polymers// J. Chem. Phys. 2003. V.119, n.24. P. 13135-13137.
5. Lisy V., Tothova J., Zatoovsky A.V. Long-time dynamics of Rouse-Zimm polymers in dilute solutions with hydrodynamic memory// J.Chem. Phys. 2004. V.129, n.21. P.10699-10706.
6. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Статистическая физика. М.: Наука, 1978. Часть 2, 447 с.
7. Mazur P., Bedeaux D. A generalization of Faxen's theorem to nonsteady motion of a sphere through an incompressible fluid in arbitrary flow// Physica. 1974. V. 76. P. 235-246. V. 78. P.505-515.
8. Bedeaux D., Mazur P. Brownian motion and fluctuating hydrodynamics// Physica. 1974. V. 76. P. 247-258.
9. Фишер И.З. Гидродинамическая асимптотика автокорреляционной функции скорости молекулы в классической жидкости// ЖЭТФ. 1971. Т.61. С. 1647-1659.
10. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: ГИФМЛ, 1963. 1100 с.

О. В. Затовський, Б. Брутовський, В. Лісы, Й. Тотова

**Про динаміку полімерних розчинів
з врахуванням гідродинамічного шуму**

АНОТАЦІЯ

Проведено узагальнення динамічного рівняння Рауза-Зіма для вектора положення ланки полімера з врахуванням ефектів в'язкої післядії та гідродинамічного шуму. В якості випадкових сил, відповідних за шум, взяті випадкові флуктуації тензора натягу в рівняннях гідродинаміки. В результаті на ланку діють випадкові сили, спектральні властивості яких не дельта корельовані, а визначаються гідродинамічною сприйнятливістю речовини. Операція попереднього усереднення тензора Озеена нестационарного рівняння Нав'є-Стокса дозволила знайти часові кореляційні функції компонент розкладу Фур'є положення ланки полімера у вигляді часової згортки раніше знайдених нами результатів з кореляційними функціями гідродинамічного поля, яке породжується шумом. Головний член далекочасової залежності КФ швидкості центра мас глобули має алгебраїчну залежність, і не залежить від її параметрів. Час внутрішньої релаксації і коефіцієнт дифузії макромолекули як цілого такі ж, як і в моделі Рауза-Зіма.

Zatovsky A.V., Brutovsky B., Lisy V., Tothova J.

About of dynamycs dilute polymers with the hydrodynamic noise

SUMMARY

The generalization of Rouse-Zimm equation for a polymer link position vector is conducted of taking into account the viscous aftereffect and hydrodynamic noise. Oseen tensor is constructed on the basis of non stationary Navier-Stokes equation. Non-markov equation for the time correlation function of the furrier components of the polymer link position is obtained. The viscous aftereffect essentially tells upon the long-time asymptotic — it becomes the fractional-power function. Molecular relaxation time and diffusion coefficient rest as such as at Rouse-Zimm model.