SƏRT QURULUŞ ELEMENTLƏRİNDƏN TƏŞKİL OLUNMUŞ POLİMERLƏRDƏ RELAKSASİYA

N. Ə. Hənifəyeva, F. A. Əhmədov

Optika və molekulyar fizika kafedrası, Bakı Dövlət Universiteti
Z. Xəlilov küç. 23, Az – 1148, Bakı

Makromolekulyar sistemlərin dinamiki xassələrinin öyrənilməsi onların quruluşunun və qarşılıqlı təsirin xarakterini müəyyənləşdirməyə imkan verir. Polimerlərdə molekulyar mütəhərriklik, çeviklik sistemin kimyəvi quruluşuna, müxtəlif konformasiyalarda ayrı-ayrı kinetik vahidlərin quruluş təşkilinə, onların yaxın və uzaq nizamlı düzülüşünə çox həssasdır. Daxili molekulyar mütəhərrikliyin mexanizmi istilik hərəkəti ilə əlaqədar olan burulma rəqsləri və sərbəst, qeyri-sərbəst fırlanma hərəkəti ilə izah olunur. Bu mexanizmlərə malik olan zəncirlərin dinamik xassələrini öyrənmək üçün Karqin-Sloninski-Rauz modelindən istifadə olunur.

Lakin qauss subzəncirlərindən ibarət olan bu model kiçik miqyaslı və yüksəktezlikli hərəkətlərin dinamikasını aydınlaşdıra bilmir. Sərt zəncirli polimerlərin (bioloji polimerlərin, sellyülozanın) dinamik xassələrini oyrənmək üçün kinetik vahid olaraq ikinci, üçüncü mərtəbə sərt quruluş elementləri qəbul edilir. Baxılan modeldə polimer eyni kütləyə və eyni ölçülərə malik sərt elementlərdən ibarət götürülür.

Bu elementlər arasındakı qarşılıqlı təsir təsadüfi xarakter daşıdığından onun enerjisi statistik paylanma əsasında tapılır. Dönmə bucağının kiçik olduğunu Laqranj tənliyində nəzərə alsaq, onda tarazlıqdan çıxarılmış baxılan sistemin sərbəst rəqslərini aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} + p^2\varphi - \alpha(\frac{d\varphi}{dt})^2 = 0 .$$

Burada φ-sərt quruluş elementinin dönmə bucağı, p-qarşılıqlı təsir enerjisinin quruluş elementinin ətalət momentinə nisbəti, tezliyi isə

$$\alpha = \frac{\gamma^2 g^2 WN}{Jp^3},$$

olub (γ-quruluş elementinin formasından asılı olan əmsal, g-sürət qradiyenti, $W = \frac{kT}{Dr}$-vahid fırlanma sürəti yaradan qüvvə momenti, Dr-fırlanma diffuziya əmsalı, N-kinetik vahidlərin sayıdır), sürtünmə qüvvəsinə qarşı görülən işin kinetik enerjiyə nisbətini göstərir.

Göründüyü kimi sistemin hərəkəti qeyri-xətti diferensial tənliklə ifadə olunur. Qəbul edək ki, sürtünmə kiçikdir. Onda α -kəmiyyətini kiçik parametr kimi götürərək tənliyin həllini ardıcıl yaxınlaşma üsulu ilə aşağıdakı kimi axtaraq və birinci üç həddlə kifayətlənək:

$$\varphi = \varphi_0 + \alpha\varphi_1 + \alpha^2\varphi_2,$$

$$p^2 = p_1^2 + \alpha g_1 + \alpha^2 g_2 .$$

Başlanğıc şərtlər olaraq $\varphi(0) = \psi_0$ və $\frac{d\psi(0)}{dt} = 0$ qəbul edək.

Yuxarıdakı həlləri tənlikdə yerinə yazaq və kiçik parametrin eyni üstlərinin əmsallarını bərabərləşdirək. Onda

$$\ddot{\varphi}_0 + p_1^2\varphi_0 = 0,$$

$$\ddot{\varphi}_1 + p_1^2\varphi_1 = \dot{\varphi}_0^2 - g_1\varphi_0,$$

$$\ddot{\varphi}_2 + p_1^2\varphi_2 = -g_1\varphi_1 - g_2\varphi_0 + 2\dot{\varphi}_0\dot{\varphi}_1,$$

alarıq. Başlanğıc şərtləri nəzərə alaraq birinci tənlikdən

$$\varphi_0 = \psi_0 \cos p_1 t$$

olduğunu tapırıq. Başlanğıc şərtlər bircins olduğundan həlldə zamanın vuruq kimi alınmaması üçün $g_1 = 0$ qəbul edək. Onda birinci yaxınlaşmada

$$\varphi_1 = \psi_0^2 (\frac{1}{2} - \frac{2}{3}\cos p_1 t + \frac{1}{6}\cos 2 p_1 t)$$

olar. İkinci yaxınlaşmada həllin rezonans həddinin sıfıra bərabər olması şərtindən

$$g_2 = \frac{1}{3} p_1^2 \psi_0^2$$

alınır. Beləliklə p -nin ifadəsindən birinci və ikinci yarımperiodda tezliklər üçün

$$p_1 = \frac{p}{\sqrt{1 + \frac{1}{3}\alpha^2 \psi_0^2}}, \quad p_2 = \frac{p}{\sqrt{1 + \frac{1}{3}\alpha^2 \psi_1^2}}$$

tapmış oluruq. Birinci yarımperiodda $\varphi = \varphi_0 + \alpha \varphi_1$ tənliyindən alınır. Bu qayda ilə sonrakı yarımperiodlarda tezliyin başlanğıc dönmə bucağından asılılığını tapmaq olar.

Yuxarıdakı hesablamalardan görünür ki, dönmə bucağının amplitud qiymətinin yarımperiodda azalması $(1 - \frac{4}{3}\alpha^2 \psi_0)$ dəfə baş verir. Onu $e^{-\frac{t}{\tau}} = e^{-\frac{T}{2\tau}}$ kimi qəbul etsək relaksasiya müddəti üçün

$$\tau = -\frac{T}{2}\ln(1 - \frac{4}{3}\alpha^2 \psi_0)$$

ifadəsini almış olarıq. Buradan görünür ki, qeyri-xətti sistemlərdə relaksasiya müddəti verilmiş temperaturda təkcə sistemi parametrləri ilə deyil, həm də onun həyəcanlaşma dərəcəsi ilə təyin olunur. Alınan düsturda α-nın ifadəsini nəzərə alsaq relaksasiya müddətinin quruluş elementlərinin formasından asılılığını da aşkar görmək olar.

ƏDƏBİYYAT

[1] О.К. Гаришин, Высокомолекулярные Соединения **A 43**, 1407 (2001).

[2] Т. Ф. Иржак, Л.И. Кузуб, В.И. Иржак, Высокомолекулярные Соединения, **A 44**, 1101 (2002).