

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1959

ГЕОМЕТРИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

VI. К ТЕОРИИ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ

O. B. Птицын

1. Введение

Как известно, свойства макромолекул в растворе обусловлены не только структурой и гибкостью цепи, но и взаимодействиями между случайно сблизившимися сегментами цепи, а также между сегментами цепи и молекулами растворителя. Эти взаимодействия весьма быстро убывают с расстоянием и поэтому могут быть описаны посредством введения эффективного исключенного объема, подобно тому как это делается в теории реальных газов [1]. Поэтому взаимодействия дальнего порядка получили название «объемных эффектов».

Приближенная термодинамическая теория влияния объемных эффектов на размеры макромолекул в растворе, предложенная Флори [2—5], приводит к следующему выражению для коэффициента $\alpha = (\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2}$ (\bar{h}^2 — средний квадрат расстояния между концами макромолекулы в растворе, а \bar{h}_0^2 — значение \bar{h}^2 в отсутствие объемных эффектов):

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_M \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) M^{1/2}. \quad (1)$$

Здесь ψ_1 — параметр, характеризующий энтропию смешения сегментов полимерной цепи с молекулами растворителя, θ — характеристическая температура (для данной пары полимер — растворитель), M — молекулярный вес полимера,

$$C_M = \frac{2z}{2^{5/2} \pi^{3/2}} \frac{\bar{v}^2}{N_A v_1} \left(\frac{M}{\bar{h}_0^2}\right)^{1/2} \quad (2)$$

\bar{v} — парциальный удельный объем полимера, N_A — число Авогадро, v_1 — молярный объем растворителя. При $T = \theta$ $\alpha = 1$, т. е. объемные эффекты отсутствуют.

С другой стороны, в ряде работ [6—11], в которых объемные эффекты были рассмотрены строгим статистическим методом (применимым для случая, когда объемные эффекты малы), получен следующий результат *:

$$\alpha^2 = 1 + \frac{4z}{3} + \dots, \quad (3)$$

где

$$z = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{N \cdot v_0}}{a^3} \quad (4).$$

(N — число сегментов цепи, v_0 — эффективный исключенный объем сегмента, a — эффективная длина сегмента). Связь между v_0 и термодинамическими параметрами системы полимер — растворитель может быть установлена приравниванием выражений для второго виртуального коэффициента вблизи θ -точки, полученных термодинамическим [12], [5] и

* В работе [11] получен также следующий член разложения α^2 в ряд по z .

статистическим [13] путями (эти выражения вблизи θ -точки не зависят от использованной модели цепи). Имеем (ср. [14])

$$v_\theta = 2 \frac{V_s^2}{V_1} \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right), \quad (5)$$

где V_s и V_1 — соответственно объемы сегмента полимерной цепи и молекулы растворителя. Отсюда, пользуясь тем, что $NV_s = Mv/N_A$, получаем:

$$z = \frac{4}{3\sqrt{3}} C_M \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) V \bar{M}. \quad (6)$$

При помощи уравнения (6) уравнение Флори может быть выражено через параметр z (ср. [15]):

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{3\sqrt{3}}{2} z. \quad (7)$$

Разложение уравнения (7) в ряд по z дает:

$$\alpha^2 = 1 + \frac{3\sqrt{3}}{2} z, \quad (8)$$

т. е. коэффициент при z приблизительно вдвое больше, чем в точном уравнении (3).

Расхождение между строгой и приближенной теориями обусловлено в основном двумя причинами. Во-первых, приближенная теория не учитывает связи сегментов в цепь, заменяя рассмотрение реальной цепи рассмотрением облака сегментов, распределенных по гауссову закону относительно центра тяжести. Во-вторых, теория Флори не учитывает того, что объемные эффекты приводят к негауссовой функции распределения $W(h)$ для расстояния между концами цепи. Последнее обстоятельство было учтено Волькенштейном и автором настоящей статьи [15, 16], которые получили приближенное выражение для $W(h)$.

Негауссов характер функции $W(h)$, обусловленный наличием объемных эффектов, означает, что влияние объемных эффектов на размеры цепей не может быть учтено простым увеличением длины статистического элемента цепи. Отсюда следует, в частности, что объемные эффекты, вообще говоря, по-разному влияют на различные геометрические характеристики цепи, имеющие разнородность длины. Учет этого эффекта, который можно назвать неоднородным раздуванием клубка, в теориях рассеяния света [17, 18] и гидродинамических свойств [19, 20] макромолекул в растворе привел к существенному улучшению сходимости этих теорий с опытом.

Цель настоящей работы — получение точного выражения для $W(h)$ на основе строгой статистической теории объемных эффектов и рассмотрение некоторых следствий из негауссова характера этой функции. Приведено также сопоставление точного выражения для $W(h)$ с полученным ранее [15, 16] приближенным выражением и рассмотрено, как видоизменяется теория Флори, если приблизенно учесть в ней негауссовость функции распределения и неизотропное раздувание клубка.

2. Метод расчета и результаты для средних размеров цепей

Использованный нами для вычисления функции $W(h)$ метод в основных чертах аналогичен методу, предложенному Фиксманом [11] (см. также [21, 22]). Тем не менее мы приведем здесь основные промежуточные результаты вычислений, так как они существенны для ряда приложений этого метода [20].

Рассмотрим так называемую «модель жемчужного ожерелья» полимерной цепи, состоящей из $N + 1$ сегментов (с номерами от 0 до N), соеди-

ненных N свободно сочлененными бестелесными связями длины a . Функция распределения для координат p -го и t -го сегментов цепи имеет вид:

$$f(p, t) = \int \dots \int f\{k\} \frac{d\{k\}}{d(p) d(t)} = \int \dots \int f^o\{k\} e^{-\frac{V\{k\}}{RT}} \frac{d\{k\}}{d(p) d(t)}, \quad (9)$$

где $f\{k\}$ — полная функция распределения для совокупности координат $\{k\}$ всех сегментов цепи, (p) — совокупность координат p -го сегмента, $f^o\{k\}$ — функция распределения в отсутствие взаимодействия между сегментами цепи, а $V\{k\}$ — энергия взаимодействия всех сегментов цепи. Учитывая только попарные взаимодействия, получаем $V\{k\} = \sum_{i < j} u(\vec{r}_{ij})$,

где $u(\vec{r}_{ij})$ — энергия взаимодействия сегментов i и j . Поскольку $u(\vec{r}_{ij})$ быстро убывает с увеличением расстояния $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$, удобно ввести функцию $\varphi(\vec{r}_{ij}) = 1 - \exp[-u(\vec{r}_{ij})/RT]$, заметно отличную от нуля только при малых r_{ij} . Тогда

$$e^{-\frac{V\{k\}}{RT}} = \prod_{i < j} [1 - \varphi(\vec{r}_{ij})] = 1 - \sum_{i < j} \varphi(\vec{r}_{ij}) + \dots \quad (10)$$

В правой части уравнения (10) каждый член, входящий в двойную сумму (по i и j), соответствует «соударению» двух сегментов цепи, а следующие члены — одновременному соударению двух пар сегментов и т. д. Если объемные эффекты малы, т. е. вероятность соударений мала, то следующими членами можно пренебречь, так что

$$f(p, t) = f^o(p, t) - \sum_{i < j} \iint f^o(p, t, i, j) \varphi(\vec{r}_{ij}) d(i) d(j), \quad (11)$$

где

$$f(p, t, i, j) = \int \dots \int f\{k\} \frac{d\{k\}}{d(p) d(t) d(i) d(j)}$$

— функция распределения для координат четырех сегментов цепи. Так как интегрирование по \vec{r}_{ij} фактически сводится к интегрированию по малой области вблизи нуля (вне этой области $\varphi(\vec{r}_{ij}) = 0$), то функция $f^o(p, t, i, j)$ в области интегрирования по \vec{r}_{ij} практически постоянна. Поэтому

$$f(p, t) = f^o(p, t) - v_0 \sum_{i < j} w_{pt}(i, j), \quad (12)$$

$$v_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\vec{r}_{ij}) d\vec{r}_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} [1 - e^{-\frac{u(\vec{r}_{ij})}{RT}}] d\vec{r}_{ij}, \quad (13)$$

$$w_{pt}(i, j) = \int_{-\infty}^{+\infty} f^o(p, t, i, j) d\vec{r}_{ij}, \quad (14)$$

$$f_0^o(p, t, i, j) = |_{r_{ij}=0} f^o(p, t, i, j). \quad (15)$$

Константе v_0 , имеющей размерность объема, может быть придан смысл эффективного исключенного объема сегмента. В частности, если аппроксимировать сегменты твердыми шариками диаметра d_0 , то $v_0 = (4\pi/3)d_0^3$.

Величины $w_{pt}(i, j)$, имеющие смысл вероятностей соударения сегментов i и j гауссовой цепи при фиксированных положениях сегментов p и t , легко могут быть подсчитаны с помощью уравнений (14) и (15). По-

мешая для простоты начало координат в сегмент p , получаем

$$w_{pt}(i, j) = \left(\frac{A}{\pi^2}\right)^{1/2} e^{-\gamma r_{pt}^2}. \quad (16)$$

Для шести возможных последовательностей сегментов i, j, p, t вдоль цепи: 1) $i < j \leq p, t$; 2) $p < t \leq i < j$; 3) $i \leq p < j \leq t$; 4) $p < i < t < j$; 5) $i < p < t < j$; 6) $p \leq i < j \leq t$ имеем:

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \gamma_2 = \alpha_{pt}; \quad \gamma_3 = \frac{(\alpha_{ip} + \alpha_{pj}) \alpha_{jt}}{\alpha_{ip} + \alpha_{pj} + \alpha_{jt}}; \\ \gamma_4 &= \frac{\alpha_{pi} (\alpha_{it} + \alpha_{tj})}{\alpha_{pi} + \alpha_{it} + \alpha_{tj}}; \quad \gamma_5 = \alpha_{pt} + \gamma_6; \quad \gamma_6 = \frac{\alpha_{pi} \alpha_{jt}}{\alpha_{pi} + \alpha_{jt}} \end{aligned} \quad (17)$$

и

$$A_1 = A_2 = \alpha_{ij} \alpha_{pt}; \quad A_3 = \frac{\alpha_{ip} \alpha_{pj} \alpha_{jt}}{\alpha_{ip} + \alpha_{pj} + \alpha_{jt}}; \quad (18)$$

$$A_4 = \frac{\alpha_{pi} \alpha_{it} \alpha_{tj}}{\alpha_{pi} + \alpha_{it} + \alpha_{tj}}; \quad A_5 = \alpha_{pt} \gamma_6; \quad A_6 = \alpha_{ij} \gamma_6$$

где

$$\alpha_{nm} = \alpha_{mn} = \frac{3}{2(r_{nm}^2)_0} = \frac{3}{2|m-n|a^2}. \quad (19)$$

Из уравнения (12) получаем:

$$\bar{r}_{pt}^2 = (\bar{r}_{pt}^2)_0 + \sum_{i < j} \Delta_{ij}(p, t), \quad (20)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta_{ij}(p, t) &= v_0 \left[(\bar{r}_{pt}^2)_0 \int_0^\infty w_{pt}(i, j) d\bar{r}_{pt} - \right. \\ &\quad \left. - \int_0^\infty w_{pt}(i, j) r_{pt}^2 d\bar{r}_{pt} \right] \end{aligned} \quad (21)$$

— увеличение \bar{r}_{pt}^2 , обусловленное взаимодействием i -го и j -го сегментов цепи. Пользуясь уравнениями (16) — (19), получаем:

$$\Delta_{ij} = \frac{v_0}{a} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{\beta_{ij}}{(j-i)^{1/2}}, \quad (22)$$

где для шести рассмотренных выше последовательностей

$$\begin{aligned} \beta_{ij}^{(1)} &= \beta_{ij}^{(2)} = 0; \quad \beta_{ij}^{(3)} = (j-p)^2; \quad \beta_{ij}^{(4)} = (t-i)^2; \\ \beta_{ij}^{(5)} &= (t-p)^2; \quad \beta_{ij}^{(6)} = (j-i)^2. \end{aligned} \quad (23)$$

Подставляя уравнение (22) в уравнение (20) и проводя суммирование по i и j , получаем (отбрасывая члены порядка единицы):

$$\bar{r}_{pt}^2 = (\bar{r}_{pt}^2)_0 + \sum_{q=1}^6 S_q(p, t), \quad (24)$$

где

$$S_1 = \sum_{j=1}^p \sum_{i=0}^{j-1} \Delta_{ij}^{(1)} = 0;$$

$$S_2 = \sum_{j=t+1}^N \sum_{i=t}^{j-1} \Delta_{ij}^{(2)} = 0;$$

$$S_3 = \sum_{i=0}^p \sum_{j=p+1}^t \Delta_{ij}^{(3)} = \frac{v_0}{a} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \left[\frac{4}{9}(t-p)^{1/2} - \right.$$

$$\left. - \frac{4}{9} t^{1/2} - \frac{32}{9} p^{1/2} + \frac{8}{3} p t^{1/2} + \frac{4}{3} \frac{p^2}{t^{1/2}} \right];$$

$$S_4 = \sum_{i=p+1}^{t-1} \sum_{j=t+1}^N \Delta_{ij}^{(4)} = \frac{v_0}{a} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \left[\frac{4}{9}(t-p)^{1/2} - \right.$$

$$\left. - \frac{4}{9}(N-p)^{1/2} - \frac{32}{9}(N-t)^{1/2} + \frac{8}{3}(N-t)(N-p)^{1/2} + \frac{4}{3} \frac{(N-t)^2}{(N-p)^{1/2}} \right];$$

$$S_5 = \sum_{i=0}^{p-1} \sum_{j=i+1}^N \Delta_{ij}^{(5)} = \frac{v_0}{a} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{4}{3} \left[(t-p)^{1/2} - \right.$$

$$\left. - \frac{(t-p)^2}{(N-p)^{1/2}} + \frac{(t-p)^2}{N^{1/2}} - \frac{(t-p)^2}{t^{1/2}} \right]; \quad (25)$$

$$S_6 = \sum_{j=p+1}^t \sum_{i=p}^{j-1} \Delta_{ij}^{(6)} = \frac{v_0}{a} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{4}{3} (t-p)^{1/2}.$$

Суммы $S_1 - S_6$ выражают вклады взаимодействий различных частей цепи в увеличение \bar{r}_{pt}^2 из-за объемных эффектов. Из уравнений (25) следует, что внутренние взаимодействия в «хвостах» цепи (суммы S_1 и S_2 , соответствующие случаям $i, i < p$ и $i, j > t$) не влияют на \bar{r}_{pt}^2 , как этого и следовало ожидать. Суммы S_3 и S_4 учитывают взаимодействие «середины» цепи с ее «хвостами», сумма S_5 — взаимодействие «хвостов» и сумма S_6 — внутренние взаимодействия в «середине» цепи.

В частном случае, когда $p = 0$ и $t = N$, уравнения (24) и (25) с учетом уравнения (4) приводят к обычному выражению (3) для $\bar{r}_{0N}^2 = \bar{h}^2$. Из уравнений (24) и (25) можно получить также уравнение для среднего квадрата радиуса инерции цепи:

$$\bar{R}^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{p < t} \bar{r}_{pt}^2 = \bar{R}_0^2 + \sum_{q=1}^6 Q_q, \quad (26)$$

где $\bar{R}_0^2 = \bar{h}_0^2 / 6 = Na^2 / 6$, а суммы Q_q представляют собой усредненные по всем p и t значения сумм S_q . Имеем $Q_1 = B_1 z \bar{R}_0^2 / 105$, где $B_1 = B_2 = 0$, $B_3 = B_4 = 16$, $B_5 = 6$ и $B_6 = 96$.

Отсюда следует известное уравнение для \bar{R}^2 [9], [11]:

$$\bar{R}^2 = \bar{R}_0^2 \left(1 + \frac{134}{105} z\right). \quad (27)$$

Приведенный выше вывод уравнения (27) позволяет оценить влияние взаимодействий различных частей цепи на ее размеры. Из значений B_4 следует, что расстояние между любой парой звеньев цепи в среднем (по всем парам звеньев) зависит главным образом (на 72%) от внутренних взаимодействий в отрезке цепи, соединяющем эту пару звеньев. Взаимодействие этого отрезка с каждым из «хвостов» цепи дает по 12% суммарного эффекта, а взаимодействие «хвостов» — всего 4%.

3. Функция распределения для расстояния между концами цепи

Функция распределения для расстояния между двумя произвольными сегментами цепи $f(\vec{r}_{pt})$ получается в результате подстановки уравнений (16) в уравнение (12)*; к сожалению выполнение суммирования (или интегрирования) по i и j при этом, вообще говоря, оказывается невозможным. Однако для случая, когда $p = 0$ и $t = N$, т. е. $\vec{r}_{pt} = h$, такое суммирование легко выполняется. Подставляя уравнение (16) с A_6 и γ_6 в уравнение (12), пользуясь уравнением (19), вводя вместо i новую переменную $k = j - i$, меняя порядок суммирования и выполняя суммирование по j , получаем:

$$f(h) = f_0(h) - \left(\frac{3}{2\pi} \right)^3 \frac{v_0}{a^6} \sum_{k=1}^N \frac{1}{k^{1/2} (N-k)^{1/2}} e^{-\frac{3h^2}{2(N-k)a^2}}. \quad (28)$$

Заменяя суммирование интегрированием и вводя вместо k новую переменную $t = 3h^2/2(N-k)a^2 = 3h^2/Na^2$, получаем (отбрасывая члены порядка z/\sqrt{N}):

$$f(h) = f_0(h) \left[1 - 2\sqrt{N}z + \sqrt{6\pi} z \frac{h}{(h_0^2)^{1/2}} \right] = f_0(h) \cdot F(h), \quad (29)$$

где $f_0(h) = (3/2\pi h_0^2)^{1/2} \exp[-3h^2/2h_0^2]$. $F(h)$ имеет смысл относительного числа конфигураций, разрешенных объемными эффектами. Сравнение среднего значения этой величины $F_N = 1 - 2\sqrt{N}z + 4z$ с результатом, следующим при малых z из теории Флори [2] ($F_N = 1 - 3\sqrt{3}z/2$), показывает, что истинное число разрешенных конфигураций цепи значительно меньше, чем это следует из теории Флори, из-за наличия члена, пропорционального $\sqrt{N}z$. Однако это различие не сказывается на средних размерах цепи, так как соответствующий член не зависит от h . Отметим также, что точное уравнение для F_N (в отличие от уравнения Флори) согласуется с очевидным неравенством $F_{2N} < F_N^2$.

После нормировки уравнение (29) принимает вид:

$$W(h) = W_0(h) \left[1 + \sqrt{6\pi} z \frac{h}{(h_0^2)^{1/2}} - 4z \right], \quad (30)$$

где $W_0(h) = f_0(h)$. Аналогичное уравнение было (нестрогоим путем) получено также Петерлином [23], который представил $F(h)$ в виде степенного ряда по h и предположил, что коэффициент при h^m должен быть пропорционален z^m . Следовательно, для $W(h)$ предположение Петерлина оправдывается (как будет видно из дальнейшего, для общего случая $W(\vec{r}_{pt})$ это не так). Уравнение (30) следует также из уравнения для $W(h)$, полученного Джемсом [8] и не ограниченного областью малых z .

* Так как мы поместили начало координат в точку p , функция $f(p, t)$ сводится к $f(\vec{r}_{pt})$.

Это показывает, что метод Джемса при малых z является строгим, хотя при больших z он приводит к неверным результатам (в частности, коэффициент при z^2 в разложении уравнения Джемса для \bar{h}^2 в ряд по z оказывается неверным не только по величине, но даже по знаку [11]).

Отметим, что функция распределения (30) существенно отличается от эффективной гауссовой функции распределения, соответствующей тому же значению \bar{h}^2 (истинная функция распределения быстрее спадает при больших h и медленнее растет при малых h).

Указанное сужение функции распределения приводит, в частности, к сближению наиболее вероятного (h_m) и среднего квадратичного значений h по сравнению с гауссовой функцией. Из уравнения (30) следует, что

$$h_m^2 = \frac{2}{3} \bar{h}_0^2 (1 + V\pi z) = \frac{2}{3} \bar{h}^2 (1 + 0,44z) \quad (31)$$

(для гауссовой функции $h_m^2 = (2/3) \bar{h}^2$). Для иллюстрации различия между функцией распределения (30) и эффективной гауссовой функцией отметим, что $(1/h) = (\bar{1}/h)_0 (1 - 0,86 z)$, а $(1/h)_{\text{гаясс}} = (\bar{1}/h)_0 (1 - 0,67 z)$.

4. Функция распределения для расстояния между произвольной парой сегментов цепи

Будем, по аналогии с уравнением (29), искать приближенное выражение для $f(\vec{r}_{pt})$ в виде произведения гауссовой функции на ряд по $r_{pt}/(\bar{r}_{pt}^2)_0^{1/2}$, причем коэффициент при m -ом члене ряда (зависящий от p и t) пропорционален z^m . Как мы видели выше, функция $W(h)$ может быть строго представлена в этом виде. Для произвольной пары сегментов p и t в таком виде строго представляется вклад от взаимодействий сегментов «середины» цепи, который играет определяющую роль. Вклады остальных взаимодействий описываются уравнением такого типа лишь приближенно; однако, как будет видно из дальнейшего, это приближение достаточно хорошо для любых практических целей.

Ограничивааясь членом, линейным относительно z , и проведя нормировку, получаем:

$$W(r_{pt}) = W_0(r_{pt}) \left[1 + z\varphi(p, t) \frac{r_{pt} - (\bar{r}_{pt})_0}{(\bar{r}_{pt}^2)_0^{1/2}} \right], \quad (32)$$

где нулевые индексы при r_{pt} означают усреднение с функцией $W_0(r_{pt})$. Для подсчета коэффициента $\varphi(p, t)$ подсчитаем с помощью функции $W(r_{pt})$ величину \bar{r}_{pt}^2 :

$$\bar{r}_{pt}^2 = (\bar{r}_{pt}^2)_0 \left[1 + \left(\frac{2}{3\pi} \right)^{1/2} \pi z \varphi(p, t) \right]. \quad (33)$$

Коэффициент $\varphi(p, t)$ может быть определен из сопоставления величины \bar{r}_{pt}^2 , вычисленной с помощью функции $W(r_{pt})$, с результатом непосредственного вычисления \bar{r}_{pt}^2 по уравнениям (24) и (25). Окончательно получаем:

$$W(r_{pt}) = W_0(r_{pt}) \left[1 - 3\Psi(p, t) + \frac{1}{\pi} \left(\frac{3\pi}{2} \right)^{1/2} \Psi(p, t) \frac{r_{pt}}{(\bar{r}_{pt}^2)_0^{1/2}} \right], \quad (34)$$

где

$$\Psi(p, t) = \frac{1}{V\bar{N} V t - p} \sum_{q=1}^6 S_q.$$

Приближенное уравнение (34) позволяет сравнительно легко вычислять средние значения различных функций от r_{pt} , которые не всегда могут быть вычислены точным методом, изложенным выше. В частности, из уравнения (34) получаем:

$$\frac{1}{N^2} \sum_{p < t} \overline{r_{pt}^4} = 5 (\overline{R_0^2})^2 (1 + 2,42 z) \quad (35)$$

и

$$\frac{1}{N^2} \sum_{p < t} \overline{\left(\frac{1}{r_{pt}}\right)} = \frac{4}{3 \sqrt{\pi}} \frac{1}{(\overline{R_0^2})^{1/2}} (1 - 0,54 z). \quad (36)$$

Первая из указанных величин определяет начальную кривизну кривой углового распределения интенсивности рассеянного света, а вторая — константу трения макромолекулы. Из строгой теории этих явлений, развитой соответственно в работах [21, 22] и [24], следуют коэффициенты при z в уравнениях (35) и (36), равные соответственно 2,33 и 0,61. Мы видим, что предлагаемый приближенный метод дает в этих случаях достаточно хорошее приближение (расхождение составляет соответственно 3,5 и 12% от точной величины). В то же время другие приближенные методы, основанные на использовании эффективной гауссовой функции распределения для r_{pt} [17], [19], [25], [26] или на получении $z \cdot \phi(p, t)$ из $z \cdot \phi(0, N)$ посредством замены ϕ последнем N на $(t - p)$ [27], [28], приводят к значительно худшим результатам (коэффициенты при z в уравнении (36) равны соответственно 0,42 и 0,33, что дает погрешность в 31 и 46%).

5. Влияние объемных эффектов на растяжение цепи

Как было показано Волькенштейном и автором настоящей статьи [29], статистическая сумма цепи в поле внешней потенциальной силы имеет вид:

$$Z = Z_0 \left(\frac{\sinh(xh)}{xh} \right), \quad (37)$$

где $x = f/kT$, Z_0 — значение Z при $f = 0$, а усреднение в правой части уравнения (37) производится в отсутствие внешней силы. Пользуясь уравнением (30), получаем в результате элементарного интегрирования и несложных преобразований:

$$\frac{Z}{Z_0} = e^{\xi^2} \left\{ 1 - 4z + 2ze^{-\xi^2} + \sqrt{\pi} z \left(\frac{1}{\xi} + 2\xi \right) \Phi(\xi) \right\} \quad (38)$$

где

$$\xi = x (\overline{R_0^2})^{1/2} = \frac{\sqrt{N}}{6} \frac{fa}{kT}, \quad (39)$$

а

$$\Phi(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-t^2} dt$$

— интеграл вероятности.

Уравнение (38) позволяет подсчитать среднее значение проекции

вектора длины цепи на направление внешней потенциальной силы:

$$\bar{x} = \frac{\partial \ln(Z/Z_0)}{\partial z} = 2(\bar{R}_0^2)^{1/2} \left\{ \xi + \frac{z}{\xi} e^{-\xi^2} + \sqrt{\pi} z \left(1 - \frac{1}{2\xi^2} \right) \Phi(\xi) \right\}. \quad (40)$$

При $\xi \ll 1$ из уравнения (40) получаем, пользуясь уравнением (39):

$$\bar{x} = 2(\bar{R}_0^2)^{1/2} \xi \left(1 + \frac{4z}{3} \right) = \frac{\bar{h}^2}{3kT} f. \quad (41)$$

Уравнение (41) совпадает с обычным выражением, полученным Гутом и Марком [30] для свободно сочлененных цепей и Волькенштейном и автором [29] для произвольных цепей. Однако в то время как для цепей без объемных эффектов область применимости уравнения (41) определяется условием $fa/kT \ll 1$, для цепей с объемными эффектами уравнение (41) справедливо только если $f(\bar{R}_0^2)^{1/2}/kT \ll 1$. Если первое условие перестает выполняться только, для очень больших сил, вытягивающих цепь до размеров, сравнимых с ее максимальной длиной, то второе условие несправедливо уже для в $N^{-1/2}$ раз меньших сил, при которых наступает ориентация в поле внешней силы цепи как целого.

При $\xi \gg 1$ уравнение (40) дает

$$\bar{x} = 2(\bar{R}_0^2)^{1/2} (\xi + \sqrt{\pi} \cdot z) \quad (42)$$

или, ограничиваясь членами порядка ξ (так как $\xi \gg 1$):

$$\bar{x} = 2(\bar{R}_0^2)^{1/2} \xi = \frac{\bar{h}_0^2}{3kT} f. \quad (43)$$

Сопоставление уравнений (41) и (43) показывает, что если при очень малых внешних силах наклон зависимости \bar{x} от f определяется истинными средними квадратичными размерами цепи, то уже при небольшом увеличении силы (достаточном для ориентации цепи) дальнейшее растяжение определяется средними квадратичными размерами цепи в идеальном растворителе. Отметим, что при больших N условие $\xi \gg 1$, разумеется, вполне совместно с условием $fa/kT \ll 1$, означающим, что можно не учитывать поправок, связанных с большими растяжениями цепи. Из уравнения (40) и его предельных случаев — уравнений (41) и (43) — следует, что объемные эффекты приводят к нелинейной зависимости проекции длины цепи на направление внешней силы от величины приложенной силы в области малых растяжений. Напомним, что этот вывод непосредственно относится лишь к потенциальным силам.

6. Приближенная статистическая теория объемных эффектов

Строгая теория влияния объемных эффектов на размеры полимерных цепей справедлива лишь вблизи от θ -точки. В хороших растворителях необходимо пользоваться приближенной теорией, развитой Флори и его сотрудниками [2—5] и усовершенствованной Волькенштейном и автором [15, 16], которые учли негауссовость функции распределения и получили:

$$W(h) = C \cdot W_0(h) \cdot \exp \left[-3\sqrt{6} \frac{z}{\alpha^3} \frac{1}{(1 + h^2/\bar{h}^2)^{3/2}} \right] \quad (44)$$

(C — нормировочная постоянная). Уравнение (44) учитывает сужение максимума функции распределения (по сравнению с эффективной гаус-

совой функцией), о котором говорилось выше, причем при малых h уравнение (44) несколько преуменьшает этот эффект (по сравнению с точной функцией распределения), а при больших h — несколько преувеличивает его.

Введя новую переменную $t = h / (h_0)^{1/2}$ и пользуясь обычным выражением для $\bar{h}^2 = \alpha^2 \bar{h}_0^2$ через $W(h)$, получаем из уравнения (44) следующее интегральное уравнение для α :

$$\alpha^2 = \frac{\int_0^\infty \exp \left[-\frac{3}{2} t^2 - \frac{3\sqrt{6}z}{\alpha^3} \right] \frac{1}{(1+t^2/\alpha^2)^{1/2}} t^4 dt}{\int_0^\infty \exp \left[-\frac{3}{2} t^2 - \frac{3\sqrt{6}z}{\alpha^3} \right] \frac{1}{(1+t^2/\alpha^2)^{1/2}} t^2 dt}. \quad (45)$$

Уравнение (45) определяет α как функцию от z , заменяя уравнение Флори (7); однако выполнение интегрирования в правой части уравнения (45) в аналитической форме не представляется возможным. В работах [15, 16] приводились различные приближенные выражения, заменяющие уравнение (45). Ниже мы приведем детальное исследование этого уравнения.

При $z \ll 1$ из уравнения (45) получаем:

$$\alpha^2 = 1 + \frac{54z}{V\pi} \left\{ \int_0^\infty e^{-\frac{3}{2}t^2} \frac{t^2 dt}{(1+t^2)^{1/2}} - \int_0^\infty e^{-\frac{3}{2}t^2} \frac{t^4 dt}{(1+t^2)^{1/2}} \right\}. \quad (46)$$

Численное интегрирование дает

$$\alpha^2 = 1 + 1,15 z. \quad (47)$$

Следовательно, коэффициент при линейном члене в разложении α^2 в ряд по z по теории, развитой в [15, 16], всего на 13% отличается от своего точного значения ($4/3 = 1,33$), в то время как теория Флори дает значение коэффициента ($3\sqrt{2}/2 = 2,60$), отличающееся от точного почти вдвое.

Чтобы исследовать зависимость α от z при больших значениях z , найдем из уравнения (44) наиболее вероятное значение h . Имеем:

$$\alpha^5 - \frac{2}{3} \frac{\alpha^3}{x^2} = \frac{3\sqrt{6}z}{(1+x^2)^{1/2}}, \quad (48)$$

где $x^2 = h_m^2 / \bar{h}^2$. Если бы функция $W(h)$ была гауссовой, мы имели бы $x^2 = 2/3$ и уравнение (48) давало бы

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 81/25 \sqrt{2/5} z = 2,06 z. \quad (49)$$

Однако в действительности объемные эффекты приводят к обострению функции распределения, вследствие чего $x^2 > 2/3$ (см. уравнение (31)). Нетрудно показать, что в предельном случае очень больших объемных эффектов ($z \rightarrow \infty$), $x \rightarrow 1$, что дает:

$$\alpha^5 = \frac{3\sqrt{3}}{4} z, \quad (50)$$

т. е. коэффициент при z ровно вдвое меньше, чем в уравнении Флори (7).

При промежуточных значениях z x^2 может быть представлено в виде $x^2 = (2/3)[1 + \delta(z)]$, где с ростом z от нуля до бесконечности $\delta(z)$ монотонно растет от нуля до $1/2$. Подставляя это выражение в уравнение (48)

и воспользовавшись тем, что при $\delta(z) \leq 1/2 [1 + \frac{2}{5} \delta(z)]^{1/2} \cong 1 + \delta(z)$, получаем

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \varphi(z) z, \quad (51)$$

где

$$\varphi(z) \cong 2,06 - \frac{\alpha^5 \delta(z)}{z} \quad (52)$$

Сравнение уравнения (51) с уравнениями (47) и (50) показывает, что при $z \rightarrow 0$ $\varphi(z) \rightarrow 1,15$, а при $z \rightarrow \infty$ $\varphi(z) \rightarrow 3\sqrt[3]{3/4} = 1,30$. Численное решение интегрального уравнения (45) при $z = 2$ дало $\alpha = 2,377$, чему соответствует $\varphi(z) = 1,17$. Таким образом, с ростом от нуля до бесконечности $\varphi(z)$ очень слабо возрастает от 1,15 до 1,30. В области $\alpha = 1,0-1,5$, с которой мы обычно имеем дело на опыте, можно с достаточной точностью считать, что $\varphi(z) = 1,15$.

Мы видим, что приближенная статистическая теория объемных эффектов, развитая в [15] и [16], приводит к уравнению того же типа, что уравнение Флори (7), однако со значением константы в правой части, приблизительно вдвое меньшим, чем у Флори. Разложение уравнения (51) в ряд по z приводит, как уже указывалось, к уравнению, почти совпадающему с точным уравнением (3).

Необходимо отметить, что вопрос о количественной экспериментальной проверке уравнений (3) или (8), связывающих α через z с термодинамическими параметрами системы (см. уравнение (6)), в значительной степени остается в настоящее время открытым. Вывод Штокмайера [14], основанный на экспериментальных работах Флори и его сотрудников [31], [32], о справедливости уравнения (3), а не (8), базируется на предположении о пропорциональности между характеристической вязкостью и объемом макромолекулы. Однако, как показывает теория [19, 20] и опыт [33], это предположение неверно, так как константа Флори зависит от α , причем эта зависимость особенно ярко выражена вблизи θ -точки, т. е. как раз в той области, в которой получены экспериментальные данные [31] и [32], использованные Штокмайером. Аналогичные критические соображения относятся и к сравнению уравнений (7) или (53) с опытом в области хороших растворителей, предпринятым в работах [4] и [34]. Нам известна только одна попытка количественного сравнения уравнения (3) с опытом, свободная от этих ограничений,— работа Курата и Ямакава [26], в которой использованы значения α , определенные из опытов по светорассеянию методом Зимма. Эта попытка дала хорошие результаты, однако необходимо иметь в виду, что любое сравнение теории объемных эффектов с опытом требует определения термодинамического параметра ψ_1 из опытов по температурной зависимости второго вириального коэффициента A_2 . Это определение может быть произведено независимо от модельных теорий A_2 только из опытов в непосредственных окрестностях θ -точки, где температурную зависимость A_2 трудно точно определить из-за разброса экспериментальных данных. Легко видеть, в частности, что во всяком случае для одной из двух рассмотренных в работе [27] систем уравнение (8) дало бы не худшее согласие с опытом, чем уравнение (3). Поэтому нам представляется, что для окончательного количественного подтверждения уравнения (3) необходимы дальнейшие тщательные измерения температурных зависимостей \bar{R}^2 и A_2 вблизи θ -точки.

Другой вариант приближенной статистической теории объемных эффектов был позже предложен Кригбаумом [35]. Как и авторы изложенной выше теории, Кригбаум при выводе уравнения для $W(h)$ исходил из уравнения для среднего квадрата радиуса инерции гауссовой цепи с расстоянием между концами h : $\bar{R}_h^2 = \bar{h}_0^2/12 + h^2/12$. Однако Кригбаум

ошибочно считал это уравнение справедливым и с учетом объемных эффектов, в то время как в этом случае оно должно быть заменено уравнением $\bar{R}_h^2 = \bar{h}^2 / 12 + h^2 / 12$ [15, 16]. В соответствии с этим в функции распределения Кригбаума вместо $\alpha^3 (1 + h^2 / \bar{h}^2)^{1/2}$ (см. уравнение (44)) стоит $(1 + h^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2}$. Кроме того, в теории Кригбаума цепь считается разбитой на суб-цепи, вследствие чего вместо входящего в уравнение (44) фактора z в функцию распределения Кригбаума входит фактор, зависящий от числа суб-цепей в макромолекуле, — величины, физический смысл которой, как указывает сам автор, остается неясным и которая не может быть определена независимым путем.

7. Влияние неоднородного раздувания клубка

Как указали Зимм, Штокмайер и Фиксман [9], приближенное уравнение для α типа уравнения Флори (7) может быть получено из точного уравнения (3), если предположить, что объемные эффекты увеличивают эффективную длину звена цепи в α раз. В самом деле, заменив в уравнении (3) параметр z (пропорциональный a^{-3}) на z/α^3 , получаем уравнение:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 4z/3, \quad (53)$$

лишь численным множителем отличающееся от уравнения Флори (7) и почти совпадающее с нашим уравнением (51).

Однако в действительности объемные эффекты приводят к негауссовым функциям распределения для r_{pt} , так что их влияние на размеры макромолекулы не может быть описано увеличением эффективной длины звена (объемные эффекты по-разному влияют на различные параметры макромолекулы, имеющие разную размерность длины).

Поэтому параметр z в уравнении (3) должен быть заменен не на z/α^3 , а на $z/\alpha_{\text{эфф}}^3$, где $\alpha_{\text{эфф}}$, вообще говоря, не равно α . При малых z $\alpha_{\text{эфф}}^2 = 1 + \beta z$, где $\beta \neq 4/3$. Для определения β воспользуемся уравнением Фиксмана [11]:

$$\alpha^2 = 1 + \frac{4z}{3} - 2,08 z^2. \quad (54)$$

С другой стороны, из уравнения (3) получаем (с точностью до членов порядка z^2):

$$\alpha^2 = 1 + \frac{\frac{4z}{3}}{3\alpha_{\text{эфф}}^3} = 1 + \frac{4z}{3} - 2\beta z^2, \quad (55)$$

откуда $\beta = 1,04$, т. е.

$$\alpha_{\text{эфф}}^2 = 1 + 1,04 z, \quad (56)$$

так что $\alpha_{\text{эфф}} < \alpha$. При больших z для $\alpha_{\text{эфф}}$ приближенно справедливо уравнение

$$\alpha_{\text{эфф}}^5 - \alpha_{\text{эфф}}^3 = 1,04 z, \quad (57)$$

полученное из уравнения (56) путем замены в нем z на $z/\alpha_{\text{эфф}}^3$.

Таким образом, с учетом неоднородного раздувания клубка мы получаем для $\alpha^2 = \bar{h}^2 / \bar{h}_0^2$ уравнение

$$\alpha^2 - 1 = 1,28 (\alpha_{\text{эфф}}^2 - 1), \quad (58)$$

где $\alpha_{\text{эфф}}$ выражается уравнением (57). В отличие от уравнения (53) уравнение (58) правильно передает не один, а два коэффициента в разложении α^2 в ряд по z и должно давать лучшее приближение и в области больших z , так как оно учитывает неоднородность раздувания клубка. Уравнение (58) может быть представлено в виде

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{4z}{3} \cdot \frac{\alpha^3}{\alpha_{\text{эфф}}^3}. \quad (59)$$

При малых z $\alpha^3 / \alpha_{\text{эфф}}^3 = 1 + 0,44z$, при $z \rightarrow \infty$ $\alpha^3 / \alpha_{\text{эфф}}^3 \rightarrow (4/3 \cdot 1,04)^{1/2} = 1,45$.

Таким образом, с увеличением z от нуля до бесконечности $\alpha^3 / \alpha_{\text{эфф}}^3$ возрастает почти в полтора раза. Следовательно, в отличие от теории Флори, из уравнения (59) следует увеличение величины $(\alpha^5 - \alpha^3)/z$ с ростом z . В частности, должен наблюдаться рост величины $(\alpha^5 - \alpha^3)/\sqrt{M}$ с увеличением молекулярного веса полимера, в то время как согласно теории Флори эта величина должна оставаться постоянной.

Зависимость α от z по уравнению (59) (с учетом уравнения (57)) изображена на рис. 1 (сплошная кривая). Для сравнения пунктирной кривой изображена зависимость α от z по уравнению Флори, исправленному так, чтобы оно находилось в согласии с результатами строгой статистической теории (т. е. по уравнению (53)). Мы видим, что учет неоднородности раздувания клубка приводит к увеличению предсказываемых теорией значений α (при данном z).

Из уравнений (57) и (59) вытекает следующее уравнение для показателя степени ε в зависимости $\alpha^2 \sim M^\varepsilon$:

$$\varepsilon = \frac{1}{5} \cdot \frac{1 - 1/\alpha^2}{1 - 3/5 \alpha_{\text{эфф}}^2}. \quad (60)$$

Из уравнения Флори $\alpha^5 - \alpha^3 = \text{const} \cdot z$ следует [19]

$$\varepsilon_F = \frac{1}{5} \cdot \frac{1 - 1/\alpha^2}{1 - 3/5 \alpha^2} \quad (61)$$

Так как $\alpha_{\text{эфф}} < \alpha$, то при любых конечных α $\varepsilon > \varepsilon_F$, однако различие между ними невелико.

Экспериментальный выбор между исправленным уравнением Флори (53) и предложенным в настоящей работе уравнением (59) может быть произведен путем тщательного измерения зависимости α от M . В работах Флори и его сотрудников, проведенных в широком интервале M (от 10^4 до 10^6), установлено, что для полизобутилена в циклогексане и дизобутилене [5], [31], [36] величина $(\alpha^5 - \alpha^3)/\sqrt{M}$, как функция от M , имеет слабо выраженный максимум, а для полистирола в бензоле [5], [38] она растет с ростом M . Проведенные нами расчеты $(\alpha^5 - \alpha^3)/\sqrt{M}$ на основании литературных данных, полученных из рассеяния света (методом Зимма) для полистирола в толуоле [38] и поливинил-ацетата в метилэтилкетоне [39], по-видимому, указывают на рост

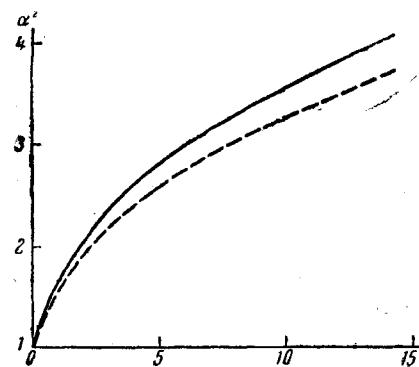


Рис. 1. Зависимость α от z по уравнениям (57) и (59) настоящей статьи (сплошная кривая) и по исправленному уравнению Флори (53) (пунктирная кривая)

$(\alpha^5 - \alpha^3) / \sqrt{M}$ с ростом (рис. 2), хотя ограниченный экспериментальный материал не позволяет в настоящее время сделать окончательные выводы. (Более косвенные данные, полученные из характеристической вязкости

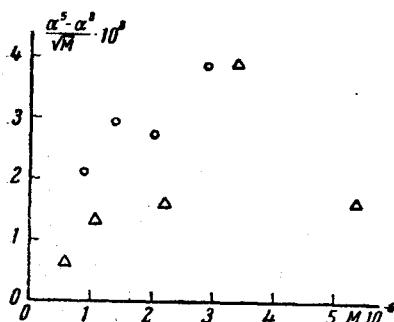


Рис. 2. Зависимость $(\alpha^5 - \alpha^3) / \sqrt{M}$ от M — для полистирола в толуоле [40] (треугольники) и для поливиниллактата в метилэтилкетоне [41] (кружки)

цепи на направление приложение силы от величины указанной силы.

3. Теория объемных эффектов, развитая ранее Волькенштейном и автором и учитывающая негауссовость функции распределения для расстояния между концами цепи, значительно лучше согласуется с точной теорией, чем теория Флори.

4. Учет неоднородности раздувания клубка под влиянием объемных эффектов приводит к существенному видоизменению теории Флори, в частности, к предсказанию роста величины $(\alpha^5 - \alpha^3) / \sqrt{M}$ с ростом M , что согласуется с опытом.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 III 1959

ЛИТЕРАТУРА

- Дж. Майер, М. Гепперт-Майер, Статистическая механика. ИЛ., М. 1952, гл. XII.
- P. Flory, J. Chem. Phys., 17, 303, 1949.
- P. Flory, T. Fox, J. Polymer Sci., 5, 745, 1950; J. Amer. Chem. Soc., 73, 1904, 1951.
- T. Orofino, P. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1067, 1957.
- P. Flory, Principles of polymer chemistry, N. Y., 1953, Ch. XIV.
- Е. Тегамото, М. Ямамото, серия работ в Busseiron Kenkyû, 1951—1952; резюме на английском языке см. P. Flory, J. Polymer Sci., 14, 1, 1954.
- T. Grimley, J. Chem. Phys., 21, 185, 1953.
- H. James, J. Chem. Phys., 21, 1628, 1953.
- B. Zimm, W. Stockmayer, M. Fixman, J. Chem. Phys., 21, 1716, 1953.
- N. Saito, J. Phys. Soc. Japan, 9, 780, 1954.
- M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.
- P. Flory, W. Krigbaum, J. Chem. Phys., 18, 1086, 1950.
- B. Zimm, J. Chem. Phys., 14, 164, 1946.
- W. Stockmayer, J. Polymer Sci., 15, 595, 1955.
- М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Усп. физ. наук, 49, 501, 1953.
- М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Докл. АН СССР, 86, 493, 1952.
- О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, 31, 1091, 1957.
- Н. Веноит, C. r. Acad. Sci., 245, 2244, 1957.
- О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. физ. химии, 32, 2464, 1958.
- О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физики, 29, 9, 1959.
- H. Yamakawa, M. Kurata, J. Phys. Soc. Japan, 13, 78, 1958.
- M. Kurata, H. Yamakawa, E. Тегамото, J. Chem. Phys., 28, 785, 1958.

23. A. Peterlin, Bull. Sci. Conseil Acad. RPFY, 2, 97, 1956; Collect. szechosl. chem. commun. (спец. выпуск), 22, 84, 1957.
24. W. Stockmayer, A. Albrecht, J. Polymer Sci., 32, 215, 1953.
25. H. Yamakawa, M. Kurata, J. Phys. Soc. Japan, 13, 94, 1958.
26. M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311, 1958.
27. A. Peterlin, J. Colloid Sci., 10, 587, 1955.
28. A. Peterlin, Bull. Sci. Conseil Acad. RPFY, 2, 98, 1956.
29. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын. Ж. техн. физики, 25, 649, 1955.
30. E. Guth, H. Mark, Monatsh. für Chemie, 65, 93, 1934.
31. T. Fox Jr., P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1909, 1951.
32. W. Krigbaum, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1775, 1953.
33. W. Krigbaum, D. Carpenter, J. Phys. Chem., 59, 1166, 1955.
34. E. Casassa, H. Markovitz, J. Chem. Phys., 29, 493, 1958.
35. W. Krigbaum, J. Chem. Phys., 23, 2113, 1955.
36. W. Krigbaum, P. Flory, J. Polymer Sci., 11, 37, 1953.
37. T. Fox Jr., P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1915, 1951.
38. N. Notley, P. Debye, J. Polymer Sci., 17, 99, 1955.
39. A. Shultz, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3422, 1954.

GEOMETRY OF LINEAR POLYMERS. VI. CONTRIBUTION TO THE THEORY OF VOLUME EFFECTS IN POLYMER CHAINS

O. B. Ptitsyn

S u m m a r y

An expression has been obtained for the distribution function of the distances between the ends of molecules based on a strict statistical method of accounting for the volume effects on the size of macromolecules, when these effects are small. The distribution function differs significantly from the Gaussian, that gives rise of the volume effects on chain stretching by external potential forces. An approximate expression has been obtained for the distribution function for the distance between any pair of segments of the chain. It has been shown that the approximate statistical theory of the volume effects proposed by Wolkenshtein and the author agrees much better with the strict statistical theory than does the theory of Flory. A modification has been suggested to Flory's theory, taking into account the non-uniform expansion of the coil due to volume effects. A discussion is presented on quantitative comparison of the theory of volume effects with experiment.