ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том 2 1960 № 8

К ВОПРОСУ О КОНФОРМАЦИИ РАСТЯГИВАЕМОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПОЧКИ

Ю. Я. Колбовский

Как известно, вопрос о конформации полимерной цепи аналогичен стохастической проблеме случайных блужданий [1].

В самом общем случае решение данной проблемы по методу Маркова приводит к следующей функции распределения для вектора $\vec{h}$, соединяющего концы цепи [2]:

$$W(\vec{h}) = \frac{1}{8\pi^3} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(\vec{\rho},\vec{h})} A_N(\vec{\rho})\, d\vec{\rho}, \tag{1}$$

где

$$A_N(\vec{\rho}) = \prod_{k=1}^{N} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \tau_k(\vec{l}_k)\, e^{i(\vec{\rho},\vec{l}_k)} d\vec{l}_k. \tag{2}$$

Здесь N — число звеньев в цепи, $\tau_k(\vec{l}_k)$ вероятность того, что k-е звено характеризуется по величине и направлению вектором $\vec{l}_k$. Если функции $\tau_k(\vec{l}_k)$ сферически симметричны и $N \gg 1$, то из формул (1), (2) получается обычное гауссово распределение расстояний между концами полимерной цепи. Условие $N \gg 1$ для полимеров выполняется всегда. Между тем, сферическая симметрия функции $\tau_k(\vec{l}_k)$ может соблюдаться далеко не всегда. Чандрасекаром [2] приведен метод общего решения проблемы случайных блужданий при больших значениях N без всяких частных предположений относительно функции распределения направления звеньев $\tau_k(\vec{l}_k)$. Допускается только, что для всех звеньев $\tau_k(\vec{l}_k)$ представляется одной и той же функцией.

Сущность метода состоит в том, что в каждом отдельном случае мы выбираем координатную систему x, y, z с таким расчетом, чтобы однородная квадратичная форма, составленная из вторых моментов функции $\tau(x, y, z)$ стала диагональной. В такой системе координат

$$W(\vec{h}) = \frac{1}{(8\pi^3 N^3 \overline{x^2}\cdot\overline{y^2}\cdot\overline{z^2})^{1/2}} \exp\left[-\frac{(h_x - N\bar{x})^2}{2N\overline{x^2}} - \frac{(h_y - N\bar{y})^2}{2N\overline{y^2}} - \frac{(h_z - N\bar{z})^2}{2N\overline{z^2}}\right], \tag{3}$$

где

$$\bar{x} = \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} x\tau(x, y, z)dxdydz, \quad \overline{x^2} = \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} x^2\tau(x, y, z)\,dx\,dy\,dz \text{ и т. д.} \tag{4}$$

Этот метод позволяет рассчитывать конформацию полимерных цепей в тех случаях, когда звенья цепи обладают преимущественной ориентацией в каком-либо направлении, т. е. не все направления звеньев равновероятны. В частности, его можно применить для полимерной цепи, находящейся под действием внешней силы. Как известно, при решении такой задачи обычно находился сначала статистический интеграл цепи, а затем уже получали среднее расстояние между концами молекулы полимера [3]. Здесь же отпадает необходимость в вычислении статистического интеграла и в результате решения задачи мы получаем не только среднее расстояние между концами полимерной цепи, находящейся под действием внешней силы, но и вообще функцию распределения для вектора $\bar{h}$, соединяющего концы этой цепи.

Пусть полимерная цепочка растягивается в направлении z силой f. Обозначим через θ угол между звеном и направлением действия силы. Тогда доля звеньев, ориентированных в элементе телесного угла $\sin\theta d\theta d\varphi$ будет равна:

$$\frac{e^{(fb/kT)\cos\theta}\sin\theta\,d\theta\,d\varphi}{\int\limits_0^{2\pi}\int\limits_0^{\pi} e^{(fb/kT)\cos\theta}\sin\theta\,d\theta\,d\varphi}.$$

Здесь в знаменателе стоит нормирующий множитель. Обозначим $fb\,/\,kT = a$, тогда нормированную функцию распределения направления звеньев можно представить в виде:

$$\tau\,(\theta, \varphi)\sin\,\theta d\theta d\varphi = \frac{e^{a\cos\theta}\sin\theta\,d\theta\,d\varphi}{4\pi\,(\operatorname{sh} a\,/\,a)}. \quad (5)$$

Из (4) получаем далее следующую группу формул:

$$\bar{x} = 0, \quad \bar{y} = 0, \quad \bar{z} = bL\,(a), \quad (6)$$

$$\overline{xy} = 0, \ \overline{yz} = 0, \ \overline{xz} = 0, \quad (7)$$

$$\overline{x^2} = b^2\frac{L\,(a)}{a}, \quad \overline{y^2} = b^2\frac{L\,(a)}{a}, \quad \overline{z^2} = b^2\frac{L\,(a)}{a}\left[\frac{a}{L\,(a)} - 2\right]. \quad (8)$$

Здесь $L\,(a)$ — функция Ланжевена:

$$L\,(a) = \operatorname{cth} a - \frac{1}{a}. \quad (9)$$

Как видно из формул (7), (8), матрица, составленная из вторых моментов функции $\tau\,(x, y, z)$, имеет отличными от нуля только диагональные члены. Поэтому формулу (3) можно применить для получения функции распределения расстояния между концами полимерной цепочки, растягиваемой внешней силой в направлении z:

$$W\,(\vec{h})\,d\vec{h} =$$

$$= \frac{1}{\left(2\pi Nb^2\frac{L\,(a)}{a}\right)^{3/2}\left(\frac{a}{L\,(a)} - 2\right)^{1/2}} e^{\left[-1\Big/\left(2Nb^2\frac{L(a)}{a}\right)\right]\left[h_x^2 + h_y^2 + \frac{(h_z - NbL(a))^2}{(a/L(a)) - 2}\right]} d\vec{h} \quad (10)$$

Как и следовало ожидать, на общее случайное распределение расстояний между концами цепи накладывается систематическая компонента вдоль оси z, т. е. вдоль направления действия силы.

Найдем средние квадратичные проекции на координатные оси x, y, z расстояния между концами цепи:

$$\overline{h_x^2} = Nb^2 \frac{L(a)}{a}, \quad \overline{h_y^2} = Nb^2 \frac{L(a)}{a}, \tag{11}$$
$$\overline{h_z^2} = Nb^2 \frac{L(a)}{a} \left[\frac{a}{L(a)} - 2\right] + N^2 b^2 L^2(a).$$

Среднее квадратичное расстояние между концами полимерной цепи определится из выражения

$$\overline{h^2} = Nb^2 + N^2 b^2 L^2(a) \tag{12}$$

Легко заметить, что при $a = 0$, когда $L(0) = 0$ и $\lim\limits_{a\to 0} (L(a)/a) = {}^1/_3$, распределение (10) переходит в обычное распределение для свободносочлененной цепи.

Распределение (10) справедливо не только тогда, когда мы имеем дело с полимерной цепью, растягиваемой внешней силой механического происхождения. Рассмотрим, например, поведение гауссового клубка, состоящего из N звеньев длиной b в постоянном электрическом поле. При этом надо различать два предельных случая [4]. В первом предельном случае считается, что внутреннее вращение полностью заторможено. Молекула полимера будет ориентироваться в электрическом поле как целое. Этот случай мы разбирать не будем. Во втором предельном случае принимается, что каждое звено из-за теплового движения может находиться во всевозможных ориентациях. Электрическое поле будет ориентировать каждое звено независимо от других. Здесь мы также можем пользоваться формулами (10), (11), но под a надо понимать величину $p|\vec{E}|/kT$, где p — дипольный момент мономера, $\vec{E}$ — напряженность электрического поля (вдоль оси z).

Практически при обычных температурах (не очень низких) и при любых полях, которые удается получить в лаборатории, $a \ll 1$ [5].

Поэтому, воспользовавшись разложением

$$\operatorname{cth} a = \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \ldots$$

и пренебрегая a^2, получим

$$\frac{L(a)}{a} = \frac{1}{3}, \quad \frac{a}{L(a)} - 2 = 1. \tag{13}$$

Распределение (10) примет вид:

$$W(z, \vec{h})\, d\vec{h} = \left(\frac{3}{2\pi Nb^2}\right)^{3/2} e^{(-3/2Nb^2)\left[h_x^2 + h_y^2 + (h_z - Nba/3)^2\right]} dh, \tag{14}$$

Переходя к сферическим координатам и интегрируя по всем значениям угловых координат, получим функцию распределения абсолютных значений длины цепи:

$$W(h) = 4\pi h^2 \left(\frac{3}{2\pi Nb^2}\right)^{3/2} e^{-3h^2/2Nb^2} e^{-\frac{a}{2b}} \frac{\operatorname{sh}((a/b)h)}{(a/b)h}. \tag{15}$$

Таким образом, мы применили решение Чандрасекара для растягиваемой полимерной цепи и получили функцию распределения, не вычисляя статистического интеграла цепи. Несомненно, что этот метод может быть применен и к более сложным случаям, что автор надеется сделать в последующих сообщениях.

Выводы

Метод Чандрасекара общего решения проблемы случайных блужданий применен для растягиваемой свободно сочлененной цепи и получена функция распределения расстояний между концами такой цепи.

Ярославский технологический институт

Поступила в редакцию 11 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959 г.
2. С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, ИЛ, 1947 г.
3. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 25, 649, 1955.
4. C. Wippler, H. Benoit, Makromol. chem., 13, 7, 1954.
5. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, 1955 г.

ON THE CONFORMATION OF THE STRETCHED POLYMER CHAIN

Yu. Ya. Kolbovskiĭ

Summary

A distribution function for a stretched chain of non-restricted linkage without calculation of the statistical chain integral has been derived on the basis of the general solution for the random wandering problem.