

АСИММЕТРИЯ ФОРМЫ И ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ КОРОТКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ

B. N. Цветков

Статистическая теория дает полное представление о конформации и оптической анизотропии гибких цепных молекул линейных полимеров в области молекулярных весов, достаточно больших для применения молекулярной модели в виде цепи свободно сочлененных прямолинейных сегментов [1—3]. При этом длина сегмента служит мерою скелетной жесткости молекулярной цепи, а распределение цепей по их статистическим длинам h (расстояниям между концами цепи) в отсутствие дальнодействий (например, в θ -растворителе) подчиняется закону Гаусса.

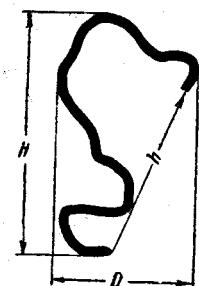


Рис. 1. Статистическая длина h , продольные H и поперечные Q размеры статистически свернутой молекулярной цепи (по Куну)

Средняя геометрическая форма такого молекулярного гауссова клубка может быть аппроксимирована эллипсоидом вращения с отношением осей (асимметрия формы) p равным двум [3] (рис. 1).

Оптическая анизотропия гауссовой цепи, характеризуемая разностью двух главных ее поляризуемостей в направлениях параллельном γ_{\parallel} и перпендикулярном γ_{\perp} направлению h , равна [2]

$$\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp} = \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (1)$$

где $(\alpha_1 - \alpha_2)$ — разность главных поляризуемостей сегмента.

При рассмотрении конформационных свойств цепных молекул, обладающих большой жесткостью (как например полисахариды), или цепей достаточно коротких, понятие длины сегмента, как меры их гибкости, теряет наглядность, поскольку число укладывающихся в цепи сегментов невелико (может быть даже меньше единицы), а гауссов закон распределения по конформациям не выполняется.

Для таких «полужестких» (коротких) цепей пользуются методом Порода [4], в котором молекула моделируется равномерно искривленной нитью. Гибкость ее измеряется расстоянием, на которое распространяется вдоль по цепи корреляция в ориентациях последовательных звеньев цепи («перsistентная» длина).

Количественно перsistентная длина a определяется выражением (2):

$$\overline{\cos \theta} = e^{-L/a}, \quad (2)$$

где $\overline{\cos \theta}$ — среднее значение косинуса θ , образованного направлениями начального и конечного элементов перsistентной цепи, контурная длина которой равна L .

Этот метод дает возможность проследить изменение конформации молекулярной цепи при возрастании ее длины от самых малых значе-

ний ($L = 0$) до сколь угодно больших ($L \rightarrow \infty$). В частности, для среднего квадрата статистической длины \bar{h}^2 и квадрата радиуса инерции цепи \bar{r}^2 теория дает [4, 5]

$$\bar{h}^2 = 2a^2(x - 1 + e^{-x}), \quad (3)$$

$$\bar{r}^2 = a^2 \left\{ \frac{x}{3} - 1 + \frac{2}{x} \left[1 - \frac{1}{x} (1 - e^{-x}) \right] \right\}, \quad (4)$$

где $x = L/a$. Равенство (3) может быть записано также в форме (3'):

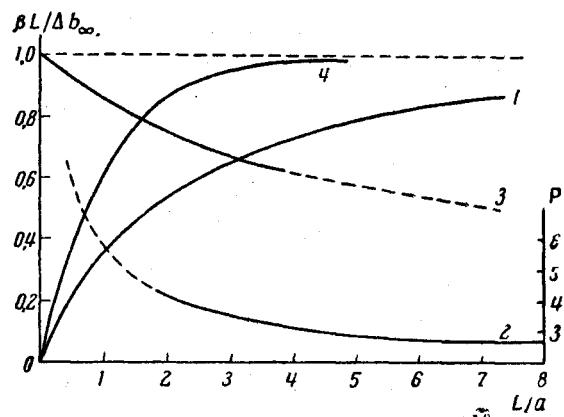
$$\bar{h}^2/L = A \left[1 - \frac{1}{x} (1 - e^{-x}) \right], \quad (3')$$

где A — длина сегмента Куна, которая оказывается равной $2a$.

Выражение (3') показывает, что при достаточно большой длине $1/x \ll 1$ молекула приобретает конформацию гауссова клубка

Рис. 2. Геометрические и оптические свойства персистентной нити:

1 — относительная эффективная длина сегмента \bar{h}^2/LA , как функция относительной контурной длины цепи $L/a = x$; 2 — асимметрия формы молекулярного клубка p , как функция относительной контурной длины цепи x (для $x > 1$); 3 — относительная асимметрия формы цепи p/ρ_0 , как функция относительной контурной длины x (для $x \leq 1$); 4 — относительная анизотропия цепи $\Delta b_L/\Delta b_\infty$, как функция относительной контурной анизотропии



($\bar{h}^2 = LA$), тогда как форма весьма коротких цепей ($x \rightarrow 0$) — палочкообразна ($(\bar{h}^2)^{1/2} = L$). Зависимость \bar{h}^2/AL от x представлена кривой 1 на рис. 2.

Можно показать, что метод персистентной цепи позволяет простым способом рассмотреть вопрос об изменении асимметрии формы и оптической анизотропии макромолекулы при возрастании ее контурной длины.

Асимметрия формы

Согласно Куцу, асимметрия формы статистически свернутого молекулярного клубка определяется отношением $p = H/Q$, где H — максимальные продольные размеры, Q — максимальные поперечные (в направлении, перпендикулярном H) размеры клубка (рис. 1). Для достаточно длинной гауссовой цепи средние значения H и Q равны [6, 3]:

$$\bar{H} = 2\bar{Q} = 1,4 \sqrt{\bar{h}^2}. \quad (5)$$

Чтобы охарактеризовать асимметрию формы молекулярной цепи любой длины, ее можно моделировать вытянутым телом вращения, для которого центральный радиус инерции \bar{r}^2 связан с продольными H и поперечными Q размерами тела общим соотношением:

$$\bar{r}^2 = \alpha H^2 + \beta Q^2. \quad (6)$$

Коэффициенты α и β зависят от выбранной модели. Так, для эллипсоида вращения $\alpha = 0,05$; $\beta = 0,1$, для цилиндрической модели $\alpha = 1/12$, $\beta = 1/8$.

Чтобы выбрать значения α и β , приводящие к выражению, наиболее адекватно отражающему конформационные свойства персистентной нити, необходимо, чтобы при всех значениях \bar{r}^2 (т. е. x) уравнение (6) удовлетворяло равенствам (3) и (4). Кроме того, будем считать, что при всех значениях x справедливо равенство * $\bar{H} = 1,4(\bar{h}^2)^{1/2}$. Дополнительными условиями являются: $p = 2$ при $x \rightarrow \infty$ и $p = \infty$ при $x \rightarrow 0$.

Таким образом, имеем: 1) при $x \rightarrow \infty$: (3) и (4) дают $\bar{r}^2 = 1/6\bar{h}^2$. Учитывая это и используя (5), получаем из (6):

$$\frac{1}{6} = 1,96\alpha + 0,49\beta, \quad (6')$$

2) при $x \rightarrow 0$ (3) и (4) дают $\bar{r}^2 = 1/12\bar{h}^2 = 1/12(\bar{H}/1,4)^2$. Учитывая это и используя $H/Q \rightarrow \infty$, получаем из (6) $\alpha = 0,0425$, а используя (6') $\beta = 1/(12 \cdot 0,7^2) = 0,17$. Подставляя эти значения α и β в (6), получаем:

$$\frac{1}{p^2} = 3 \frac{\bar{r}^2}{\bar{h}^2} - \frac{1}{4} \quad (7)$$

или, используя (3) и (4), окончательно имеем:

$$\frac{1}{p^2} = \frac{3}{2} \frac{(1/3) \cdot x - 1 + (2/x)[1 - (1/x)(1 - e^{-x})]}{x - 1 + e^{-x}} - \frac{1}{4}. \quad (8)$$

На рис. 2 изображена (кривая 2) зависимость $p(x)$ по уравнению (8). Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что в области значений x , в которой для персистентной цепи экспериментально (методом светорассеяния) наблюдается отступление конформационных свойств ($\bar{h}^2/LA \sim 0,8$) от свойств гауссовой цепи, асимметрия формы должна заметно превышать ($p \sim 3$) асимметрию гауссова клубка.

Что касается области самых малых значений x ($x \sim 1$), то в этой области формула (8), полученная для модели бесконечно тонкой персистентной нити, не может дать правильных значений p для любой реальной молекулярной цепи, поскольку для последней условие $Q \rightarrow 0$ не имеет смысла. В этом случае ($x \sim 1$) асимметрию формы p цепи с значительно лучшим приближением можно оценить из соотношения

$$p/p_0 = \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{L} = \left(2 \frac{\bar{h}^2}{LA} / x \right)^{1/2}, \quad (9)$$

где p_0 — отношение длины к поперечнику реальной, полностью вытянутой (без искажения валентных углов) молекулярной цепи. Зависимость $p/p_0 = f(x)$ представлена на рис. 2 (кривая 3).

Оптическая анизотропия

Рассмотрим молекулярную цепь, состоящую из однородных звеньев, связанных под жестким валентным углом $\pi - \vartheta$, со свободным вращением вокруг связей. Каждое звено характеризуется одноосной симметрией оптических свойств, определяемых двумя главными поляризаций a_1 и a_2 и соответственно оптической анизотропией $\Delta a = a_1 - a_2$. Вычислим оптическую анизотропию такой цепи в системе координат, главная ось которой направлена по направлению первого звена цепи (рис. 3). Очевидно, что в этой системе оптические свойства молекулы будут иметь осевую симметрию и могут быть охарактеризованы двумя главными поляризаций b_1 и b_2 .

Нетрудно показать, что средняя разность поляризаций, созданная i -м звеном цепи, в осях выбранной молекулярной системы координат равна:

$$(b_1 - b_2)_i = \Delta b_i = (a_1 - a_2) \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \right]^{i-1} \quad (10)$$

* Это предположение в действительности не выполняется в области $x \rightarrow 0$ (где $H \rightarrow h$). Однако допускаемая при этом ошибка невелика и сводится к некоторому завышению (не превышающему 40%) значения p для наиболее коротких цепей.

и, следовательно, анизотропия цепи, состоящей из n звеньев

$$\Delta b_n = \sum_{i=1}^n \Delta b_i = \Delta a \cdot \frac{1 - [1/2(3\cos^2\vartheta - 1)]^n}{1 - 1/2(3\cos^2\vartheta - 1)}. \quad (11)$$

Ряд (11) быстро сходится и для достаточно длинной цепи ($n \gg 1$) дает:

$$(b_1 - b_2)_\infty = \Delta b_\infty = \frac{2\Delta a}{3 \sin^2 \vartheta}. \quad (12)$$

Выражение (12) очевидно представляет собою анизотропию гауссовой цепи (с фиксированным валентным углом и свободным вращением) в осях ее первого элемента, тогда как в осях, связанных с вектором h , ее анизотропия выражается (1).

Однако формула (1) имеет более общее значение, так как она применима к любой гауссовой цепи (независимо от величины валентных углов и наличия торможения вращения). Пользуясь методом Куна [3], нетрудно убедиться, что для частного случая модели, описываемой уравнением (12), выражение (1) переходит в (13)

$$\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp} = \frac{3}{10} \cdot \frac{3 \cos^2 1/2\vartheta - 1}{\sin^2 1/2\vartheta} \Delta a. \quad (13)$$

Сравнение (12) и (13) показывает, что для тетраэдрического валентного угла, т. е. $\vartheta = 70^\circ$ (при свободном вращении),

$$\Delta b_\infty = \frac{5}{6} (\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}) = \frac{1}{2} (\alpha_1 - \alpha_2). \quad (14)$$

Чтобы учесть влияние торможения вращения на анизотропию Δb_∞ (рис. 3), достаточно вспомнить [1], что торможение, как всякое близкодействие в цепи, при достаточной ее длине приводит к увеличению длины сегментов, не меняя распределения ориентаций сегментов в цепи. При этом анизотропия сегмента $(\alpha_1 - \alpha_2)$ возрастает пропорционально его длине [2], а последняя пропорционально \bar{h}^2 .

Отсюда следует, что для анизотропии цепи с заторможенным вращением вместо (12) будем иметь:

$$\Delta b_\tau = \frac{2\Delta a}{3 \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\bar{h}_\tau^2}{\bar{h}_0^2}, \quad (15)$$

где \bar{h}_τ^2 и \bar{h}_0^2 — квадраты статистической длины цепи соответственно при наличии и в отсутствие торможения. Для цепи с тетраэдрическим валентным углом формула (14) будет выполняться и при наличии торможения.

Чтобы перейти от рассмотренной модели с постоянным валентным углом $\pi - \vartheta$ к модели нити, в которой угол между последовательными элементами меняется непрерывно, разобьем персистентную нить длины L на n равных малых участков длиною l . Для нити с постоянной кривизной перемещению на отрезок l соответствует изменение направления цепи, определяемое элементарным углом ϑ (рис. 4). Анизотропию нити можно охарактеризовать разностью главных поляризумостей единицы ее длины: $\beta = \Delta a/l = da/dL$, где L — контурная длина цепи, очевидно равная $L = ln$.

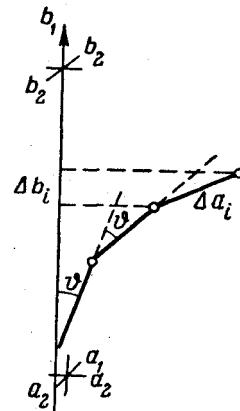


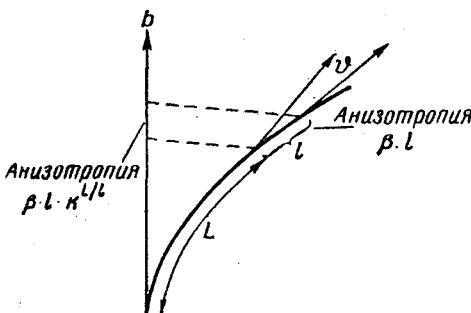
Рис. 3. Оптическая анизотропия модели с фиксированным валентным углом

В системе координат, главная ось которой b касательна к нити в ее начале, анизотропия i -го (считая от начала нити) элемента (длиною l) по-прежнему определяется равенством (10), в котором угол ϑ имеет указанное выше (и обозначенное на рис. 4) значение.

При этом величина

$$k = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1), \quad (16)$$

зависящая от кривизны цепи, может рассматриваться как мера уменьшения ($k < 1$) эффективной анизотропии единицы ее длины (относительно оси b) при перемещении вдоль нити на элемент ее длины l .



При перемещении на n элементов эффективная анизотропия уменьшается в $k^n = k^{L/l}$ раз. Таким образом, эффективная анизотропия элемента l , удаленного по контуру цепи от ее начала на величину L , равна

$$\Delta b = \beta l k^{L/l}. \quad (17)$$

Или, переходя к пределу,

Рис. 4. Оптическая анизотропия персистентной нити

$$db/dL = \beta \cdot k^{L/l}. \quad (18)$$

Эффективная анизотропия персистентной цепи длиною L равна

$$\Delta b_L = \beta \int_0^L k^{L/l} dL = \beta \int_0^L e^{(L/l) \cdot \ln k} dL = \frac{\beta l}{\ln k} (e^{(L/l) \cdot \ln k} - 1). \quad (19)$$

В предельном случае бесконечно длинной (гауссовой) цепи ($L \rightarrow \infty$) (19) дает:

$$\Delta b_\infty = -\beta l / \ln k, \quad (20)$$

следовательно,

$$\Delta b_L = \Delta b_\infty (1 - e^{-L\beta/\Delta b_\infty}) \quad (21)$$

Δb_∞ дает анизотропию бесконечно длинной цепи относительно оси, касательной к цепи в ее начальной точке. По аналогии с персистентной длиной, Δb_∞ может быть названа персистентной анизотропией цепи. Она пропорциональна анизотропии единицы длины цепи и зависит от параметров k и l , характеризующих степень свернутости (кривизну) цепи (уравнение (20)). Для различных молекулярных моделей персистентная анизотропия имеет различную величину и, в частности, может быть выражена формулами (14) или (15).

$L\beta$ есть анизотропия выпрямленного отрезка цепи длиною L (относительно оси L). Ее можно было бы назвать контурной анизотропией.

Формула (21) выражает закономерность, по которой эффективная анизотропия персистентной цепи (относительно оси b) Δb_L увеличивается с возрастанием длины цепи L от нуля до бесконечности. Δb_L является функцией контурной $L\beta$ и персистентной Δb_∞ анизотропии. На рис. 2 (кривая 4) представлена зависимость величины $\Delta b_L/\Delta b_\infty$ от отношения $y = \beta L/\Delta b_\infty$ согласно уравнению (21). Полученная кривая показывает, что уже для цепи, длина которой в 1,5–2 раза превосходит длину сегмента, оптическая анизотропия близка к значению «насыщения» Δb_∞ .

Формула (21), очевидно, может быть использована также для вычисления анизотропии $(\gamma_{||} - \gamma_{\perp})_L$ цепи длины L в осях b системы, в которой анизотропия бесконечно длинной цепи $\gamma_{||} - \gamma_{\perp}$ определяется

по (1). При этом выражение (21) переходит в (22):

$$\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp} = \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot (1 - e^{-5Z/3S}), \quad (22)$$

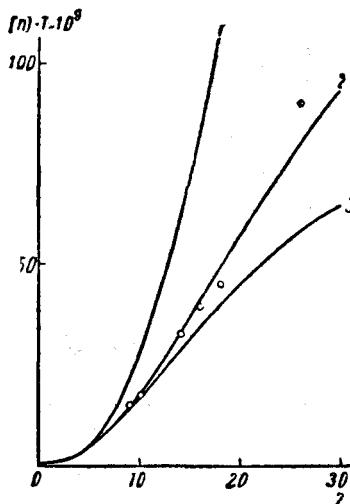
где Z — степень полимеризации, а S — число мономерных единиц в сегменте цепи.

Сравнение с экспериментом

Оптическая анизотропия коротких молекулярных цепей экспериментально изучалась методом двойного лучепреломления в потоке [7]. Объектом исследования служили растворы нормальных алифатических спиртов в циклогексаноле. При этом было установлено, что характеристическое значение $[n]$ двойного лучепреломления возрастает с увеличением числа Z углеродных атомов в цепи; однако это возрастание происходит медленнее, чем это следует из теории [8], если моделировать молекулу нормального углеводорода в виде жесткой линейной транс-цепи. Наблюдаемое расхождение теоретических и экспериментальных данных было приписано влиянию гибкости молекулярных цепей. Этот результат можно выразить количественно, используя

Рис. 5. Характеристическое значение двойного лучепреломления растворов нормальных спиртов в циклогексаноле в зависимости от числа Z углеродных атомов в цепи.

Теоретические кривые: 1 — жесткий стержень; 2 — персистентная цепь $S = 30$; 3 — то же, $S = 16$. Точки — данные эксперимента



зая полученные выше формулы для анизотропии и асимметрии формы линейных цепей.

Легко показать, что соотношение между величиною двойного лучепреломления $[n]_0$ раствора жестких стержневидных молекул и той же величиной $[n]_L$ для раствора персистентных цепей той же длины L имеет вид:

$$\frac{[n]_L}{[n]_0} = \frac{(\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp})}{\beta L} \cdot \frac{\Phi_L(p)}{\Phi_0(p)}, \quad (23)$$

где $\Phi(p)$ — функция асимметрии формы макромолекулы, равная

$$\Phi(p) = \frac{8}{p^2} (p^2 - 1)^2 \left(\frac{2p^2 - 1}{p \sqrt{p^2 - 1}} \ln \frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}} \right)^{-1}, \quad (24)$$

а Φ_L и Φ_0 — значения ее соответственно для модели персистентной цепи и модели жесткой транс-цепи.

Использование (22) приводит (23) к форме

$$\frac{[n]_L}{[n]_0} = \frac{3S}{5Z} (1 - e^{-5Z/3S}) \frac{\Phi_L(p)}{\Phi_0(p)}, \quad (25)$$

которая может быть сопоставлена с экспериментальными данными.

При вычислении асимметрии формы p выпрямленной углеводородной транс-цепи ее поперечник принимался равным $4,6 \cdot 10^{-8}$ см, а длина молекулы спирта — $1,55 \cdot \cos 35^\circ (Z + 2) \cdot 10^{-8}$ см, где Z — число углеродных атомов в цепи. Для персистентной цепи p вычислялось по формуле (9).

На рис. 5 кривую 1 представлена зависимость (в относительном масштабе) $[n] \cdot T = f(Z)$ по теории жестких эллипсоидов [8] (T — абсолютная температура опыта). Кривые 2 и 3 дают ту же зависимость по формуле (25) для двух моделей персистентной цепи, отличающихся жесткостью: в модели 2 число углеродных атомов в сегменте принято $S = 30$, для модели 3 $S = 16$. Кружками изображены точки, соответствующие экспериментальным данным для растворов нормальных спиртов в циклогексаноле [7]. Экспериментальные точки значительно лучше соответствуют теоретической кривой, построенной в предположении $S = 30$, нежели кривой 3, соответствующей более гибкой цепи. Этот результат является несколько неожиданным, поскольку экспериментальные данные о гибкости углеродных цепей, полученные путем изучения светорассеяния и гидродинамических свойств достаточно длинных поливиниловых цепей [9], приводят к значениям S , лежащим в области от 10 до 20.

Таким образом, согласно полученным данным короткие молекулярные цепи оказываются более жесткими по сравнению с длинными цепями полимеров обычного молекулярного веса. К такому же выводу приводит анализ экспериментальных данных, полученных при изучении электрического двойного лучепреломления растворов нормальных спиртов [10], а также недавно опубликованных результатов исследования динамооптических свойств фракций полистирола низкого молекулярного веса [11].

В какой мере полученные результаты являются отражением действительных различий в гибкости коротких и длинных молекулярных цепей и какую роль при этом может играть специфика используемых экспериментальных методов и теоретических моделей должны решать дальнейшие исследования свойств коротких цепных молекул.

Выводы

Применение модели персистентной цепи дает возможность получить выражения для оптической анизотропии и асимметрии формы линейных цепных макромолекул в зависимости от их контурной длины. Сопоставление этих формул с экспериментальными данными для нормальных спиртов приводит к величине сегмента, которая оказывается значительно превышающей сегментную длину, получаемую обычно для высокомолекулярных карбоцепных полимеров.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
13 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kuhn, Kolloid-Z., 68, 2, 1934.
2. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
3. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, Ergebni. exakt. Naturwiss., 25, I, 1951.
4. G. Porod, Monatsh., 80, 251, 1949.
5. H. Benoit, P. Doty, J. Phys. Chem., 57, 958, 1953.
6. H. Kuhn, Experientia, 1, 28, 1945.
7. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. физ. химии, 25, 682, 1951.
8. A. Peterlin, H. Stuatz, Z. Phys., 112, 1, 1939.
9. В. Н. Цветков, Вестник Ленинградского университета, 1961, № 22, 39.
10. В. Н. Цветков, В. А. Маринин, Докл. АН СССР, 67, 67, 1948.
11. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, Высокомолек. соед., 3, 1284, 1961.

SHAPE ASYMMETRY AND OPTICAL ANISOTROPY OF SHORT MOLECULAR CHAINS

V. N. Tsvetkov

Summary

The shape asymmetry and optical anisotropy of chain molecules of different lengths have been investigated. The use of the persistent chain model allowed a correlation to be established between the optical anisotropy and shape asymmetry of the chain molecule and its contour length. A comparison of the derived formulas with the experimental data gives in the case of *n*-alcohols, a much higher value for the segment length than that usual for high molecular carbochain polymers.