

ДИПОЛЬНО-РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ПОЛИМЕРАХ
МОДЕЛЬ «МАЛЫХ КОЛЕБАНИЙ»

Ю. Я. Готлиб, К. М. Салихов

1. Согласно существующим представлениям о молекулярной природе дипольной поляризации в полимерах ориентация диполей может происходить путем сегментного движения полимерных цепей (дипольно-эластичные процессы [1]), сопровождаемого смещением значительных участков цепей, и посредством локализованных в малой области цепи или в боковом привеске смещений диполей (дипольно-радикальные процессы [1]). Дипольно-радикальная поляризация может быть вызвана: 1) одиночными «перескоками» дипольной группы из одного положения равновесия в другое; 2) колебаниями дипольных групп вблизи равновесных положений при наличии диссипативных сил, приводящих к релаксационным процессам в переменных полях [2—5]; 3) коллективными перегруппировками нескольких дипольных групп в небольшом объеме [6].

Настоящая работа посвящена рассмотрению дипольно-радикальных процессов на модели малых колебаний (ср. [3—5]).

2. В рассматриваемой модели система диполей представляется в виде совокупности связанных гармонических осцилляторов, подверженных действию диссипативных сил, пропорциональных скорости [3, 4]. Мы пренебрегаем инерциальными эффектами, поскольку в интересующей нас области частот диэлектрические потери в аморфных полимерах носят релаксационный, а не резонансный характер [4]. Существенным является предположение о наличии правильного порядка в расположении центров вязкого сопротивления и равновесных ориентаций дипольных групп. В этом случае уравнения движения аналогичны уравнениям теории колебаний кристаллов [5]. Поэтому при изучении распределения времен релаксации для регулярных систем диполей можно воспользоваться некоторыми общими положениями теорий функций распределения частот колебаний для кристаллических решеток [7].

Уравнения движения для обсуждаемой модели могут быть представлены в виде [8]

$$\frac{\partial}{\partial \dot{\Phi}_j} R + \frac{\partial}{\partial \Phi_j} U = - \frac{\partial}{\partial \Phi_j} V(t), \quad (1)$$

где R — диссипативная функция, U — потенциал внутри- и межмолекулярного взаимодействия, V — потенциальная энергия диполей во внешнем периодическом поле. Предположим также, что движение диполя плоское.

В рассматриваемой задаче:

$$R = \frac{1}{2} \sum_{j,k} R_{jk} \dot{\Phi}_j \dot{\Phi}_k \quad (2)$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{j,k} K_{jk} \Phi_j \Phi_k \quad (3)$$

$$V = - \sum_j \mu_j F_j(t) \cos(\vec{\mu}_j \vec{F}_j). \quad (4)$$

Вращающий момент M_j локального электрического поля F_j , действующего на j -й диполь, при малых φ_j равен

$$\begin{aligned} M_j(t) &= \mu_j F_j(t) \sin \theta_j \sin \psi_j - \mu_j F_j(t) \sin \theta_j \cos \psi_j \cdot \varphi_j = \\ &= M_j^{(0)}(t) + M_j^{(1)}(t) \varphi_j. \end{aligned} \quad (5)$$

Мы будем решать механическую задачу только с учетом первого члена в (5), т. е. при

$$M_j(t) \cong M_j^{(0)}(t). \quad (6)$$

Дипольная поляризация системы под действием внешнего электрического поля E равна

$$\delta P = -\frac{\delta V}{E} = -\frac{1}{E} \sum_k \frac{\partial V}{\partial \Phi_k} \Phi_k = -\frac{1}{E} (\operatorname{grad} V, \vec{\Phi}). \quad (7)$$

Перейдем к нормальным координатам Q_α с помощью ортонормированной матрицы A , приводящей R и K к диагональному виду. Тогда

$$\delta P = -\frac{1}{E} \sum_\alpha Q_\alpha \frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \quad (8)$$

и уравнение для нормальной координаты Q_α

$$R_\alpha \dot{Q}_\alpha + K_\alpha Q_\alpha = -\frac{\partial V}{\partial Q_\alpha}, \quad (9)$$

где R_α и K_α собственные значения матриц R и K ,

$$Q_\alpha = -\frac{1}{K_\alpha + i\omega R_\alpha} \cdot \frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \quad (10)$$

и

$$\delta P = \frac{e^{i\omega t}}{|E|} \sum_\alpha \left(\frac{1}{R_\alpha} \left| \frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \right|^2 \right) \frac{\tau_\alpha}{1 + i\omega \tau_\alpha}, \quad (11)$$

где $\tau_\alpha = R_\alpha/K_\alpha$ времена релаксации.

Для комплексной диэлектрической постоянной получаем

$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{4\pi \delta P}{E} = 4\pi \sum_\alpha \frac{1}{R_\alpha} \left(\frac{1}{|E|} \left| \frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \right|^2 \right) \frac{\tau_\alpha}{1 + i\omega \tau_\alpha}, \quad (12)$$

а

$$\left| \frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \right|^2 = \sum_{j,k} A_{aj} A_{ak} \frac{\partial V}{\partial \Phi_j} \frac{\partial \bar{V}}{\partial \Phi_k}. \quad (13)$$

3. При наличии достаточно большого числа нормальных координат удобно ввести функцию распределения времен релаксации $\Phi(\tau)$ (ср. [7])

$$\Phi(\tau) = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{4\pi\tau}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \cdot \frac{1}{\Delta\tau} \sum_\alpha \frac{1}{R_\alpha} \left(\frac{1}{|E|} \left| \frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \right|^2 \right)^2 \quad (14)$$

$$(\tau < \tau_\alpha < \tau + \Delta\tau)$$

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = 4\pi \sum_\alpha \frac{\tau_\alpha}{R_\alpha} \left(\frac{1}{|E|} \left| \frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \right|^2 \right)^2 = 4\pi \sum_\alpha \frac{1}{K_\alpha} \left(\frac{1}{|E|} \left| \frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \right|^2 \right), \quad (15)$$

тогда

$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \int \frac{\Phi(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau. \quad (16)$$

В одномерном случае (одномерный «вязкоупругий кристалл»), когда времена релаксаций являются функцией одного параметра α (сдвига фаз между колебаниями в соседних ячейках), (14) можно записать в форме

$$\Phi(\tau) = \frac{4\pi}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \frac{1}{R_\alpha} \left(\frac{1}{|E|} \cdot \left| \frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \right| \right)^2 \tau \frac{da}{d\tau}. \quad (17)$$

Если решение векового уравнения приводит к нескольким ветвям $\tau_k(\alpha)$, надо просуммировать выражения типа (16) по всем ветвям.

Функция $\Phi(\tau)$ определяется: (1) плотностью нормальных координат на отрезке $(\tau, \tau + d\tau)$ $\Phi^*(\tau) = \tau (da/d\tau)$, которая находится из решения векового уравнения для системы, не возмущенной внешним полем, (1) и (2) фактором

$$\frac{1}{R_\alpha} \left(\frac{1}{|E|} \cdot \left| \frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \right| \right)^2 = G(\tau),$$

который зависит от распределения локальных полей F_j , действующих на различные диполи.

4. Структура реальных аморфных полимерных материалов является неупорядоченной, что может быть учтено путем введения некоторого распределения значений силовых постоянных и коэффициентов трения. Влияние такого разброса постоянных на поляризуемость (в частности, на спектр времен релаксации) требует специального рассмотрения.

«Дефектность» структуры полимеров приводит не только к разбросу значений силовых коэффициентов и коэффициентов трения, но и к разбросу направлений и величин локального поля, ориентирующего диполи системы.

Исследуем идеализированный случай, когда силовые коэффициенты K и κ (см. ниже (28)) и коэффициенты трения R одни и те же для всех диполей, но ориентации равновесных положений различных диполей по отношению к внешнему полю распределены случайным образом. Мы полагаем, что распределение «равновесных ориентаций» диполей является «замороженным», т. е. времена релаксации сегментного движения, вызывающего изменение направлений равновесных ориентаций, значительно больше времен дипольно-радикальных процессов.

Рассмотрим ансамбль из диполей, в котором равновесная ориентация данного диполя может быть расположена под некоторым углом по отношению к равновесной ориентации предыдущего диполя. Тогда величина вращающего момента M_j , действующего на j -й диполь, равна

$$M_j(t) \cong \mu_j F_j(t) \sin \theta_j \sin \psi_j = \mu_j F_j(t) \cos(\vec{\xi}_j, \vec{f}), \quad (18)$$

где $\vec{\xi}_j$ — единичный вектор, перпендикулярный к равновесной ориентации j -го диполя $\vec{\mu}_j$ в плоскости вращения $\vec{\mu}_j$; \vec{f} — единичный вектор внешнего электрического поля. При указанных предположениях из (13) следует

$$G(\tau) = \frac{1}{R} \left(\frac{F}{E} \right)^2 \mu^2 \sum_{\alpha, j, k} A_{\alpha j} A_{\alpha k} (\vec{\xi}_j, \vec{f}) (\vec{\xi}_k, \vec{f}). \quad (19)$$

Выражение (19) следует усреднить как по всевозможным ориентациям диполей, относительно друг друга с учетом корреляции между направлениями соседних диполей, так и по всем ориентациям цепочки, как целого относительно внешнего поля. В нашем приближении величины $A_{\alpha k}$ постоянные.

Усреднение $(\vec{\xi}_j, \vec{f}) (\vec{\xi}_k, \vec{f})$ по всем равновероятным ориентациям цепи

относительно \vec{f} дает

$$\begin{aligned} \langle(\vec{\xi}_j \vec{f})(\vec{\xi}_k \vec{f})\rangle &= \langle(\vec{\xi}_j \vec{f})^2(\vec{\xi}_k \vec{\xi}_k) + (\vec{\xi}_j \vec{f})(\vec{\eta}_j \vec{f})(\vec{\eta}_j \vec{\xi}_k)\rangle + \\ &+ \langle(\vec{\xi}_j \vec{f})(\vec{\xi}_j \vec{f})(\vec{\xi}_j \vec{\xi}_k)\rangle = |20| = \frac{1}{3}\langle(\vec{\xi}_j \vec{\xi}_k)\rangle, \end{aligned} \quad (20)$$

где $\langle(\vec{\xi}_j \vec{\xi}_k)\rangle$ отвечает усреднению по внутренним координатам данной цепочки.

Как известно (см. [9]), $\langle(\vec{\xi}_j \vec{\xi}_k)\rangle$ может быть представлено в виде:

$$\langle(\vec{\xi}_j \vec{\xi}_k)\rangle = \sum_{n=1}^m C_{\xi n} \lambda_n^{|k-j|}, \quad (21)$$

где $|\lambda_n| < 1$, и λ_n — собственное значение матрицы, определяемой геометрией мономерных единиц цепи и энергиями различных конформаций коротких участков цепи. Следовательно, $G(\tau)$ можно записать:

$$G(\tau) = \frac{1}{R} \left(\frac{F}{E} \right)^2 \mu^2 \sum_n C_{\xi n} \sum_{j,k} A_{aj} A_{ak} \lambda_n^{|k-j|}. \quad (22)$$

В рассматриваемом случае линейной системы N диполей из [8]

$$A_{ja} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{j\alpha}{N+1}. \quad (23)$$

Довольно громоздкое суммирование при условии $N \gg 1$, $|\lambda| < 1$ приводит к выражению:

$$G(\tau) = \frac{1}{R} \left(\frac{F}{E} \right)^2 \mu^2 \left[1 + \frac{2}{N+1} \sum_n \frac{C_{\xi n} \lambda_n \operatorname{ctg} \frac{\pi a}{2(N+1)}}{\lambda_n^2 - 2\lambda_n \cos \frac{\pi a}{N+1} + 1} \right]. \quad (24)$$

В предельном случае полного отсутствия корреляции между равновесными ориентациями соседних диполей

$$\langle(\vec{\xi}_j \vec{\xi}_k)\rangle = \delta_{jk}. \quad (25)$$

$$G(\tau) = \frac{1}{R} \left(\frac{F}{E} \right)^2 \mu^2 \quad (26)$$

не зависит от τ , а функция распределения времен релаксации

$$\Phi(\tau) \sim \Phi^*(\tau). \quad (27)$$

5. Для определения характера спектра $\Phi(\tau)$ линейной, регулярной цепочки связанных диполей рассмотрим некоторые простейшие модели конечных последовательностей диполей.

Мы всюду считаем силовые и диссипативные коэффициенты одинаковыми для всех диполей. В реальной системе имеется распределение значений этих коэффициентов. Вместо рассмотрения сложной задачи о колебаниях неупорядоченной цепи мы разделяем цепочку на отдельные участки с граничными условиями, соответствующими либо ослаблению взаимодействия конечного диполя с соседями («слабое место»), либо полному отсутствию подвижности конечного диполя. Отдельные участки полимерной цепочки можно считать закрепленными на концах или «свободными». Мы не рассматриваем промежуточный случай с одним закрепленным концом.

По самому физическому смыслу этих краевых условий надо принять во внимание существование участков (с заданным типом граничных условий), содержащих различное число дипольных групп и усреднить по все-

возможным длинам с соответствующими весами. Проведенные нами оценки показывают, что в тех случаях, когда мы рассматриваем $\kappa \neq 0$, т. е. ограничиваем подвижности цепи как целого, отношение $(\tau_{\max}/\tau_{\min})$ и форма спектра слабо зависят от наличия распределения по N .

Поэтому во всех выражениях, приведенных ниже, под N надо понимать некоторое среднее число диполей в регулярном участке полимерной цепочки, совершающих связанные колебания в дипольно-радикальном процессе. Уравнения движения (1) можно записать

$$R \frac{\partial \Phi_i}{\partial t} + K(2\phi_i - \phi_{i-1} - \phi_{i+1}) + \kappa\phi_i = M^{(0)}_i, \quad (28)$$

где R — коэффициент трения, K — упругая постоянная, определяющая связь между диполями вдоль цепочки, κ — коэффициент упругости, не связанной с относительным движением соседних диполей. Сначала рассмотрим поляризацию под действием регулярного ориентирующего момента $M_j^0(t) = M^0(t)$. Поскольку способы решения подобных уравнений хорошо известны, приведем конечные результаты для некоторых конкретных случаев:

а) для линейной системы N диполей со «свободными» концами получаем: 1) в случае, когда равновесные ориентации диполей параллельны

$$\Phi(\tau) \sim \tau \delta(\tau_{\max} - \tau), \quad \tau_{\max} = R/\kappa, \quad (29)$$

где $\delta(\tau_{\max} - \tau)$ — дельта-функция, т. е. поляризация происходит благодаря вращению системы, как твердого тела с одним временем релаксации τ_{\max} .

2) В случае когда равновесные ориентации диполей антипараллельны (N — четное)

$$\delta P = \frac{e^{i\omega t} 4F^2 \mu^2}{3|E|R N} \sum_{\alpha=1,3,\dots}^{N-1} \frac{\tau_\alpha}{1 + i\omega\tau_\alpha} \cdot \frac{1}{2 \cos^2 \pi\alpha/2N}. \quad (30)$$

$$\tau_\alpha = \frac{R}{\kappa + 4K \sin^2 \frac{\pi\alpha}{2N}}. \quad (31)$$

Переход к непрерывному распределению дает для $\Phi^*(\tau)$ и $G(\tau)$

$$\Phi^*(\tau) = \tau \frac{d\alpha}{d\tau} \sim \frac{1}{(\tau - \tau_{\min})^{1/2} (\tau_{\max} - \tau)^{1/2}}. \quad (32)$$

$$\tau_{\min} = \frac{R}{4K + \kappa}, \quad \tau_{\max} = \frac{R}{\kappa} \quad (33)$$

$$G(\tau) \sim \frac{\tau}{\tau - \tau_{\min}} \quad (34)$$

и

$$\Phi(\tau) \sim \frac{\tau}{(\tau - \tau_{\min})^{1/2} (\tau_{\max} - \tau)^{1/2}}. \quad (35)$$

Из (34) — (35) следует, что однородное внешнее поле в упорядоченной линейной цепочке возбуждает в основном противофазные колебания соседних диполей;

б) для линейной цепочки с закрепленными концами получаем: 1) когда в равновесии диполи параллельны

$$\delta P = \frac{e^{i\omega t} 2F^2 \mu^2}{3|E|R(N+1)} \sum_{\alpha} \frac{\tau_\alpha}{1 + i\omega\tau_\alpha} \operatorname{ctg}^2 \frac{\pi\alpha}{2(N+1)}, \quad (36)$$

где $\Phi^*(\tau)$ равно (32), τ_α аналогично (31)

$$G(\tau) \sim \frac{\tau - \tau_{\min}}{\tau_{\max} - \tau}, \quad (37)$$

т. е. постоянная сила вызывает преимущественно синфазные движения параллельных диполей, которым соответствует $\tau = \tau_{\max}$.

$$\Phi(\tau) \sim (\tau - \tau_{\min})^{1/2} (\tau_{\max} - \tau)^{-3/2}. \quad (38)$$

2) Когда равновесные ориентации диполей антипараллельны, возбуждаются в основном движения соседних диполей в противофазе, $\tau = \tau_{\min}$ и

$$G(\tau) \sim \frac{\tau_{\max} - \tau}{\tau - \tau_{\min}}, \quad (39)$$

тогда

$$\Phi(\tau) \sim (\tau_{\max} - \tau)^{1/2} (\tau - \tau_{\min})^{-3/2}. \quad (40)$$

Проведенный нами расчет $\varepsilon(\omega)$ с помощью функций (29, 35, 38, 40) показывает, что дисперсия во всех этих случаях практически эквивалентна дебаевской дисперсии (см. (29)) с одним временем релаксации, τ_{\min} или τ_{\max} . Отметим, что Ван Бик и Германс [10] рассмотрели диэлектрические свойства цепочки из положительно и отрицательно заряженных бусинок, связанных упругими силами и находящихся в вязкой среде. Их решение соответствует нашей модели цепочки из антипараллельных диполей со свободными концами, если в (31)–(35) положить $\kappa = 0$. Наличие $\kappa \neq 0$ приводит к подавлению второй области дисперсии (соответствующей вращению цепочки как целого), которую получили авторы [10]. В случае полностью неупорядоченного распределения равновесных ориентаций диполей внешнее поле будет в одинаковой мере возбуждать все нормальные координаты (см. (26), (27)); тогда

$$\Phi(\tau) \sim \tau \frac{d\alpha}{d\tau} \sim \frac{1}{(\tau - \tau_{\min})^{1/2} (\tau_{\max} - \tau)^{1/2}} \quad (41)$$

Именно этому случаю должны соответствовать функции распределения, приведенные в [4, 5], где, однако, не рассматривается вопрос о влиянии неупорядоченности вращающих моментов на спектр. Спектр [41] является максимально «широким» для рассматриваемых нами моделей, но и он недостаточно «широкий», чтобы объяснить получаемую из опыта диаграмму $\varepsilon''(\omega) = f[\varepsilon'(\omega)]$: величина

$$\alpha_\Phi = \frac{2\varepsilon''(\omega_{\max})}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$$

(по Фуассу) для (41) (где $\omega_{\max} \tau_{\max} \approx 2$) при $\ln(\tau_{\max}/\tau_{\min}) > 2$ достигает своего наименьшего значения 0,7 и остается практически неизменной при дальнейшем увеличении τ_{\max}/τ_{\min} .

Как известно, опыт дает гораздо меньшие значения $\alpha_\Phi = 0,2\text{--}0,4$ (ср. [12–14]), что может быть объяснено наличием эффективно более широкого спектра, чем рассмотренные нами. Функция распределения, получаемая из обращения экспериментальной диаграммы Коуля — Коуля, симметрична относительно некоторого τ_0 в логарифмической шкале. Получаемые из модели малых колебаний спектры $\Phi(\tau)$ асимметричны как функция от $\ln \tau$ и стремятся к бесконечности в некоторой точке.

6. Полученный для конкретных линейных моделей вид (32) имеет общую для любой линейной модели природу. Действительно, исследования спектров частот колебаний $f(v)$ периодических бесконечных решеток пока-

зывают [11], что для любой линейной системы в особых точках $f(v)$ имеет вид:

$$f(v) \sim (v - v_c)^{-1/4} \quad (42)$$

Но

$$\tau \frac{d\alpha}{d\tau} = \tau \frac{d\alpha}{dv} \frac{dv}{d\tau} \sim \tau f(v) \frac{dv}{d\tau}, \quad v \sim (\tau)^{-1/4}, \quad (43)$$

тогда

$$\Phi^*(\tau) \sim \frac{1}{\tau^{1/4}} \frac{1}{(\sqrt{\tau_c} - \sqrt{\tau})^{1/2}} = \frac{(\sqrt{\tau} + \sqrt{\tau_c})^{1/2}}{\tau^{1/4}(\tau_c - \tau)^{1/2}}. \quad (44)$$

Поэтому для любой регулярной линейной цепочки спектр $\Phi^*(\tau)$ «узкий» (для диэлектрической поляризации).

Рассмотрение трехмерных моделей показывает, что и в этом случае спектр $\Phi^*(\tau)$ «узкий». Для трехмерных периодических бесконечных решеток $f(v)$ в допустимом для наших целей приближении можно заменить ящичным спектром (см. [7]). Тогда

$$\Phi^*(\tau) \sim \tau \frac{dv}{d\tau} \sim \frac{1}{\sqrt{\tau}}. \quad (45)$$

И при полностью беспорядочном приложении силы функция $\Phi(\tau) \sim \frac{1}{\sqrt{\tau}}$

дает $a_\Phi > 0,8$ при любом τ_{max} .

Мы нигде не принимали во внимание зависимость локального поля от частоты. Однако изучение этого вопроса рядом авторов ([16, 17] и др.) показывает, что учет этого обстоятельства не оказывает существенного влияния на спектр. Гларум [17] показал, что зависимость локального поля от частоты не влияет на величину параметра функции распределения a_{K-K} (по Коулю — Коулю).

7. При соответствующем выборе параметров модель малых колебаний дает для $\epsilon''(\omega)$ и $\epsilon'(\omega)$ численные значения, качественно совпадающие с данными эксперимента опыта [12] для дипольно-радикальной поляризации в поливинилхлориде. Этот вопрос был обсужден в работе [4]. Оценки показывают, что $K \approx 5 \cdot 10^{-13}$ эрг, $\kappa \approx 5 \cdot 10^{-15}$ эрг, $\eta \approx 10^8$ пас (-30°), где (по Стоксу) $R = 8\pi r^3 \eta$, η — коэффициент вязкости, r — эффективный радиус дипольной группы. Величину K можно оценить из величин частот для длинноволновых колебаний в ПВХ [15], что согласуется с оценками в [4]. Из формул (3), (4), (5), приведенных в статье [15] одного из авторов настоящей статьи, находим $K = \tilde{K}(4a^2/2)$, где $a \sim 0,7$ Å, откуда при $\tilde{K} = 0,14 \cdot 10^6$, $K = 14 \cdot 10^{-13}$ эрг.

Следует отметить, что описание радикальных процессов в виде заторможенных малых колебаний является в значительной мере формальным. В твердых конденсированных телах движение может происходить посредством перескоков атомных групп из одного положения равновесия в другое. Однако, как будет показано в следующей статье, простейшая модель одиночных перескоков приводит к кинетическим уравнениям такой же формы, как и уравнения движения для модели малых колебаний. Поэтому спектр времен релаксации будет также достаточно «узким». Но молекулярная интерпретация кинетических коэффициентов в модели перескоков является более понятной.

8. Кроме действия врачающих моментов систематических сил $M_j(t)$, необходимо учсть влияние броуновского движения и решать соответствующую диффузионную задачу (18, 19, 3, 4). Решение механической и диффузионной задач, в приближении (28) ($M_j \simeq M_0^0$), приводит к одинаковым выражениям для поляризации (ср. [18], стр. 216, [4]). Учет члена, пропорционального ϕ_j , в уравнении [5] для $M_j(t)$ при решении механической задачи приведет в решении задачи о вынужденных колебаниях к квадра-

тичному по внешнему электрическому полю E члену. Однако этот член при учете броуновского движения дает линейной по E вклад в поляризацию. Мы ограничимся рассмотрением случая регулярной пространственной ориентации диполей в равновесном состоянии. Диффузионное уравнение может быть записано в форме, предложенной Раузом, для каждой нормальной координаты

$$Q_\alpha = \sum_k A_{\alpha k} \Phi_k$$

(Φ_α — функция распределения для координаты Q_α)

$$\frac{\partial \Phi_\alpha(Q_\alpha)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial Q_\alpha} \tilde{Q}_\alpha \Psi_\alpha(Q_\alpha), \quad (46)$$

где \tilde{Q}_α определяется из уравнения

$$R\tilde{Q}_\alpha + R\lambda_\alpha Q_\alpha + kT \frac{\partial \ln \Psi_\alpha}{\partial Q_\alpha} = m_\alpha^{(0)}(t) - m_\alpha^{(1)}(t) Q_\alpha, \quad (47)$$

λ_α — собственные значения соответствующей механической задачи;

$$m_\alpha^{(0)} = M^{(0)} \sum_k A_{k\alpha}, \quad m_\alpha^{(1)} = M_\alpha^{(1)}. \quad (48)$$

Выражение для обобщенной силы в правой части равенства (47) получается из потенциала внешних сил, который при переходе к нормальным координатам приводится к виду

$$V = V_0 - M^{(0)} \sum_k \Phi_k + \frac{1}{2} M^{(1)} \sum_k \Phi_k^2 = V_0 - M_0 \sum_{k,\alpha} A_{k\alpha} Q_\alpha + \frac{1}{2} M^{(1)} \sum_\alpha Q_\alpha^2. \quad (49)$$

Полная функция распределения

$$\Psi = \prod_\alpha \Psi_\alpha(Q_\alpha). \quad (50)$$

Решение (46) ищется в виде

$$\Psi_\alpha(Q_\alpha) = \Psi_{\alpha 0} [1 + E e^{i\omega t} (a_\alpha + b_\alpha Q_\alpha + c_\alpha Q_\alpha^2)], \quad (51)$$

где $\Psi_{\alpha 0}$ — решение не возмущенного внешним полем уравнения (46)

$$\Psi_{\alpha 0} = C_\alpha \exp \left[-\frac{\lambda_\alpha R Q_\alpha^2}{2kT} \right]. \quad (52)$$

Средняя поляризация

$$\delta P = -\frac{1}{|E|} \int \Psi \sum_\alpha Q_\alpha \frac{\partial V}{\partial Q_\alpha} \prod dQ_\alpha = \frac{1}{R|E|} \sum_\alpha \left\{ \frac{[m_\alpha^{(0)}]^2 \tau_\alpha}{1 + i\omega \tau_\alpha} + \frac{[m_\alpha^{(1)}]^2 kT}{K_\alpha} \frac{\tau_\alpha}{1 + i\omega(\tau_\alpha + 2)} \right\}, \quad (53)$$

где

$$\tau_\alpha = (R/K_\alpha) = 1/\lambda_\alpha.$$

Напомним, что $m_\alpha^{(0)}$ и $m_\alpha^{(1)}$ пропорциональны $|E|$. Первый член (53), как легко убедиться, совпадает с решением механической задачи (10). Второй член в (53) появляется при учете линейного по ϕ слагаемого во врачающем моменте (см. (5)). В среднем, второй член в (53) меньше первого члена, поскольку он пропорционален величине $kT/K_\alpha < 1$. Его вклад может быть существен лишь при тех α , при которых первый член мал; например, для случая цепочки из антипараллельных диполей

с закрепленными концами $[m_\alpha^{(0)}]^2 \sim \operatorname{tg}^2 \pi a/2 (N + 1)$, и при $\alpha \rightarrow 1$ и $N \gg 1$ остается только второй член. Однако основная дисперсионная область определяется первым членом. Следует отметить, что времена релаксации во втором члене изменяются от $\tau_{\min} = 1/2\tau_{\max}$ до $\tau_{\max} = 1/2\tau_{\min}$ (см. (33)).

Выводы

1. Учет влияния неупорядоченного распределения равновесных ориентаций диполей по отношению к внешнему электрическому полю в системе связанных диполей приводит к значительному уменьшению параметра $\alpha_F = (2\epsilon''(\omega_{\max})/\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ по сравнению со значением α_F для упорядоченных цепочек диполей, для которых $\alpha_F \approx 1$, т. е. к эффективному уширению спектра.

2. Модель малых колебаний (без рассмотрения случайного распределения силовых постоянных и коэффициентов трения) дает спектры времен релаксации, асимметричные в логарифмической шкале и слишком «узкие» α_F для рассмотренных типов спектров $\geq 0,7$, тогда как экспериментальные значения α_F для дипольно-радикальных процессов обычно меньше 0,4.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, Успехи химии, 24, 895, 1955.
2. Y. Ishida, Kolloid-Z., 171, 71, 1960.
3. T. Tanaka, Y. Ishida, J. Phys. Soc. Japan, 15, 261, 1960.
4. K. Yamafuji, J. Phys. Soc. Japan, 15, 2295, 1960.
5. K. Yamafuji, Y. Ishida, Kolloid-Z., 175, 27, 1961.
6. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.
7. М. Борис, Х. Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, Изд. ин. лит., 1958.
8. Л. Г. Лойцянский, А. И. Турье, Теоретическая механика, ОНТИ, часть III, гл. X—XI, 1934.
9. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей Изд. АН СССР, 1959.
10. J. J. Hermans, L. K. H. van Beek, J. Polymer Sci., 23, 211, 1957.
11. V. Howe, Phys. Rev., 89, 1189, 1953.
12. Y. Ishida, Kolloid-Z., 168, 29, 1960.
13. Т. И. Борисова, Г. Н. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 563, 1959.
14. Л. В. Краснер, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 542, 1959.
15. Ю. Я. Готлиб, Оптика и спектроскопия, 9, 319, 1960.
16. I. G. Powles, J. Chem. Phys., 21, 633, 1957.
17. S. H. Glarum, J. Chem. Phys., 33, 1371, 1960.
18. Броуновское движение (сб. статей под ред. Б. Н. Давыдова), ОНТИ, 1936.
19. P. E. Rouse, J. Chem. Phys., 21, 1953, 1272.

DIPOLE—RADICAL POLARIZATION IN POLYMERS. THE «SMALL VIBRATION» MODEL

Yu. Ya. Gotlieb, K. M. Salikhov

Summary

The theory of relaxation time distribution has been discussed for dipole—radical losses (β -relaxation) in rigid chain high polymers. A small vibrations model is considered for coupled dipole—oscillator systems in viscous medium. The distribution function for some concrete models of coupled dipoles—oscillators has been calculated. The orientation disorder in equilibrium directions of the dipoles with respect to an external electric field has been shown to cause a marked fall in value of the parameter $\alpha = ((2\epsilon''_{\max})/\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ from the value for spatially ordered chains, for which $\alpha \approx 1$. The solution of the diffusion equation has been treated. A brief discussion has been presented of the effect of Brownian motion on the DRT. The simple model of small vibrations gives an effectively «narrow», asymmetrical (in logarithmic time scale) DRT.