

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том V

№ 3

1963

539.199

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ
В МАКРОМОЛЕКУЛАХ

A. K. Крон, О. Б. Птицын

Для вычисления термодинамических функций и размеров макромолекулы в растворе необходимо знать функцию распределения $f(r_{pt})$ расстояния r_{pt} между сегментами с номерами p и t . Средством для приближенного вычисления этой функции могут служить соотношения, связывающие ее с функциями более высоких порядков, т. е. с функциями, дающими распределение вероятностей между тремя, четырьмя или большим количеством сегментов. Функцию распределения $f(r_{pt})$ можно представить в виде:

$$f(r_{pt}) = A e^{-F(r_{pt})/kT}, \quad (1)$$

где $F(r_{pt})$ — свободная энергия макромолекулы с фиксированным расстоянием r_{pt} , а A — нормировочная постоянная. Фиксман [1] предложил приближенное выражение для свободной энергии $F(r_{pt})$ молекулы с фиксированным расстоянием между концами $\vec{r}_{1N} \equiv \vec{h}$, между сегментами которой действуют силы, быстро спадающие с расстоянием

$$F(h) = v \sum_{i < j} q_h(O_{ij}) + F_0(h), \quad (2)$$

где

$$v = \int [1 - e^{-U(r)/kT}] d\vec{r} \quad (3)$$

— эффективный исключенный объем сегмента цепи, $U(r)$ — потенциальная энергия взаимодействия между сегментами, $F_0(h)$ — свободная энергия макромолекулы в идеальном растворителе (θ -точке Флори [2]), в котором $v = 0$, а $q_h(O_{ij})$ — условная вероятность столкновения i -го и j -го сегментов при фиксированном h .

Настоящая работа посвящена получению более точного выражения для свободной энергии. Пусть первые $k - 1$ сегментов «разряжены», т. е. не взаимодействуют между собой и с другими сегментами, и расстояние между сегментами p и t фиксировано. Соответствующую свободную энергию $F(r_{pt}; k - 1)$ можно выразить через статистический интеграл

$$F(r_{pt}; k - 1) = -kT \ln \int f_0(N) \exp \left[- \sum_{i=k}^{N-1} \sum_{j=j+1}^N U_{ij} / kT \right] \frac{d\{N\}}{d\vec{r}_{pt}}, \quad (4)$$

где $f_0(N)$ — функция распределения всех N сегментов в отсутствие взаимодействия между сегментами, а U_{ij} — энергия взаимодействия i -го и j -го сегментов *. Интегрирование проводится по координатам всех сегментов

* Считаем, как обычно, что энергия цепи равна сумме энергий взаимодействия различных пар сегментов.

при фиксированном расстоянии между сегментами p и t . Представив экспоненциальный множитель, соответствующий взаимодействию k -го сегмента со всеми остальными заряженными сегментами, в виде полинома (ср. [1]), получаем:

$$F(r_{pt}; k-1) = -kT \ln \int f_0(N) \left[1 - \sum_{l=k+1}^N \Phi_{k,l} + \right. \\ \left. + \sum_{l,n=k+1}^N \Phi_{k,l} \Phi_{k,n} - \dots \right] \exp \left[- \sum_{i=k+1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{U_{ij}}{kT} \right] \frac{d\{N\}}{dr_{pt}}, \quad (5)$$

где $\Phi_{ij} = 1 - \exp[-U_{ij}/kT]$.

Так как силы взаимодействия между сегментами являются короткодействующими, $\Phi_{ij} \simeq v\delta(r_{ij})$, где v выражается уравнением (3), а δ — дельта-функция.

Третий, четвертый и т. д. члены в ряду (5) соответствуют соударениям соответственно 3, 4 и более сегментов в одной точке, и они существенно меньше второго члена. Поэтому ограничимся только двумя первыми членами ряда:

$$F(r_{pt}; k-1) = -kT \ln \left\{ \int f_0(N) \exp \left[- \sum_{i=k+1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{U(r_{ij})}{kT} \right] \frac{d\{N\}}{dr_{pt}} - \right. \\ \left. - v \sum_{k+1}^N \int f_0(N) \delta(r_{k,l}) \exp \left[- \sum_{i=k+1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{U(r_{ij})}{kT} \right] \right\} \frac{d\{N\}}{dr_{pt}} = \\ = -kT \ln \left[1 - v \sum_{l=k+1}^N q_{r_{pt}}(O_{kl}; k) \right] - kT \ln \int f_0(N) \times \\ \times \exp \left[- \sum_{i=k+1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N U(r_{ij})/kT \right] d\{N\}/dr_{pt}. \quad (6)$$

Здесь $q_{r_{pt}}(O_{kl}; k)$ — условная вероятность столкновения k -го и l -го сегментов в цепочке, где «разряжены» k первых сегментов, а сегменты p и t находятся на расстоянии \vec{r}_{pt} . Уравнение (6) можно переписать в виде:

$$F(r_{pt}; k) - F(r_{pt}; k-1) = kT \ln \left[1 - v \sum_{l=k+1}^N q_{r_{pt}}(O_{kl}; k) \right]. \quad (7)$$

Суммируя уравнения (7) по k от 1 до $N-1$, получим

$$F(r_{pt}; N-1) - F(r_{pt}; 0) = kT \sum_{k=1}^{N-1} \ln \left[1 - v \sum_{l=k+1}^N q_{r_{pt}}(O_{kl}; k) \right], \quad (8)$$

$F(r_{pt}; 0)$ равна свободной энергии реальной цепи $F(r_{pt})$, а $F(r_{pt}; N-1)$ — свободной энергии полностью «разряженной» цепи $F_0(r_{pt}) = -kT \ln f_0(r_{pt})$.

Величина $v \sum_{l=k+1}^N q_{r_{pt}}(O_{kl}; k)$ мала по сравнению с единицей (в этом можно убедиться, например, полагая вероятность $q_{r_{pt}}(O_{kl}; k)$ гауссовой, см. ниже).

Поэтому окончательно получаем

$$F(r_{pt}) = F_0(r_{pt}) + kTv \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N q_{r_{pt}}(O_{kl}; k) \quad (9)$$

и, в частности,

$$F(h) = F_0(h) + kT v \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N q_h(O_{kl}; k). \quad (10)$$

Используем выражение (10) для получения приближенного выражения для среднего квадрата расстояния между концами цепи для больших объемных эффектов. Приближенно можно считать [3], что \bar{h}^2 удовлетворяет уравнению:

$$\left. \frac{d}{dh} \ln [h^3 f(h)] = 0. \right|_{h=\sqrt{\bar{h}^2}} \quad (11)$$

Пользуясь уравнениями (1) и (10) и введя параметры $x^2 = h^2/\bar{h}_0^2$ и $a^2 = \bar{h}^2/\bar{h}_0^2$ ($\bar{h}_0^2 = N a^2$ — средний квадрат расстояния между концами макромолекулы в идеальном растворителе, a — эффективная длина сегмента цепи), получаем

$$\left[a^2 = 1 - \frac{v}{3} a \right] \left. \frac{d}{dx} \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N q_h(O_{kl}; k) \right. \quad (12)$$

Уравнения (10) и (12) позволяют вычислить свободную энергию и средние размеры макромолекулы через вероятности соударений сегментов в частично «разряженной» цепи. Простейшее предположение состоит в том, что эти вероятности равны вероятностям соударения в полностью «разряженной» цепи, имеющей то же расстояние между концами. Такое предположение было сделано Качальским и Лифсоном [4] при построении теории полиэлектролитов, а также Джеймсом [5] в теории объемных эффектов в незаряженных цепях. Тогда (см., например, [6])

$$q_h(O_{kl}; k) = q_h(O_{kl}; N) = \left[\frac{3N}{2\pi a^2 m (N-m)} \right]^{3/2} e^{-\frac{3m h^2}{2a^2 N(N-m)}}, \quad (13)$$

где $m \approx l - k$.

Подставляя уравнение (13) в уравнение (10) и переходя от суммирования к интегрированию, получаем (ср. [5])

$$F(h) = F_0(h) + kT \cdot 2 \sqrt{N} z - kT \sqrt{6\pi} zx, \quad (14)$$

где

$$\begin{aligned} F_0(h) &= \text{const} + 3kT x^2/2, \\ z &= \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{N} v}{a^3}. \end{aligned} \quad (15)$$

Уравнение (14) показывает, что относительное число конформаций микромолекулы, не запрещенных объемными эффектами, экспоненциально убывает с ростом числа сегментов (так как $\sqrt{N} z \sim N v/a^3$), что подтверждается модельными подсчетами доли не пересекающих самих себя путей, проведенными на электронных счетных машинах [8]. Аналогично из уравнений (12) и (13) имеем

$$\left[\alpha - \frac{1}{\alpha} = \frac{\sqrt{6\pi}}{3} \right] z, \quad (16)$$

что только численным множителем, близким к единице, отличается от уравнения Качальского — Лифсона [4].

Уравнение (16), согласно которому при $\alpha \gg 1$ $\alpha \sim \sqrt{N}$, т. е. $(\bar{h}^2)^{1/2} \sim N$ (молекула вытягивается в палочку), совершенно не оправдывается на опы-

те. Это объясняется крайней грубостью допущения, согласно которому вероятности соударения в частично и полностью «разряженных» цепях одинаковы. В действительности вероятности соударений сегментов в «заряженной» цепи много меньше, чем в «разряженной» цепи с тем же расстоянием между концами (ср. [7]), так что это приближение приводит к резкой переоценке роли объемных эффектов. Оно, как и следовало ожидать, дает верный результат только для первого члена разложения функций распределения по h в ряд по z :

$$f(h) = e^{-F(h)/kT} = f_0(h) [1 - 2\sqrt{N}z + \sqrt{6\pi}zx + \dots], \quad (17)$$

полученного одним из нас ранее [6]. Несколько более близким к истине является допущение, согласно которому реальная цепь с объемными эффектами заменяется эквивалентной гауссовой цепью с длиной сегментов αa (вместо a), где α зависит от общего числа сегментов в цепи [2]. В нашем случае цепи с k -разряженными сегментами значение α_k будет равно значению α для цепи, состоящей из $N - k$ -сегментов. В этом приближении получаем вместо уравнения (13)

(18)

$$q_h(O_{kl}; k) = \left(\frac{3}{2\pi a^2}\right)^{3/2} \left\{ \frac{\alpha_k^2(N-k) + k}{\alpha_k^2(l-k)[\alpha_k^2(N-l)+k]} \right\}^{3/2} e^{\frac{3h^2 \cdot \alpha_k^2(l-k)}{2a^2[\alpha_k^2(N-k)+k][\alpha_k^2(N-l)+k]}}.$$

Подставляя уравнение (18) в уравнение (12), заменяя суммирование интегрированием и интегрируя по l , получаем

(19)

$$\alpha^2 = 1 + \frac{2\sqrt{2}}{3} z \alpha \int_0^1 \frac{du}{\alpha_k^2} \left[\frac{1}{\alpha_k^2(1-u)+u} + \frac{1}{3\alpha^2} \right] \frac{\sqrt{\pi}}{2} \Phi \left(\sqrt{\frac{3\alpha_k^2(1-u)}{2u[\alpha_k^2(1-u)+u]}} \right),$$

где $\Phi(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x \exp(-t^2) dt$ — интеграл вероятности. Если аппроксимировать зависимость α от числа сегментов в цепи степенным законом $\alpha^2 \sim N$, то $\alpha_k^2 = \alpha^2(1 - k/N)^\varepsilon$. Используя это выражение, получаем для асимптотического случая, когда $\alpha \gg 1$

$$\alpha^{3+\frac{2(1-\varepsilon)}{1+\varepsilon}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \pi^{3/2} \frac{z}{(1+\varepsilon) \sin \left[\frac{\pi(1-\varepsilon)}{1+\varepsilon} \right]}. \quad (20)$$

Уравнение (20) получено из уравнения (19) с учетом того, что при $\alpha \gg 1$ основной вклад дает первый член в квадратных скобках и что почти во всем интервале интегрирования интеграл вероятности близок к единице. Из уравнения (21) следует, что

$$\varepsilon \approx \sqrt{5} - 2 \approx 0,24.$$

Как известно, теория Флори [2], в которой реальная макромолекула заменяется облаком сегментов, распределенных относительно центра тяжести по гауссовому закону, приводит к уравнению $\alpha^5 - \alpha^3 = \text{const } z$, откуда при $\alpha \gg 1$ $\alpha^5 \sim \sqrt{N}$, т. е. $\varepsilon = 0,20$. Мы видим, что даже при сделанном Флори предположении об эффективной гауссовой функции распределения для цепи с объемными эффектами учет связи сегментов в цепь приводит к более сильной зависимости α от N , чем $\alpha^2 \sim N^{0,20}$, что подтверждается опытом (см. [9]). Аналогичный результат (с $\varepsilon = 0,33$) был получен ранее одним из нас другим путем [9].

Замена цепи из $N - k$ заряженных сегментов эффективной гауссовой цепью с длиной сегмента $\alpha_k a$ не точна по двум причинам. Во-первых, объ-

емные эффекты увеличивают главным образом средние расстояния между далекими сегментами, сравнительно мало сказываясь на расстояниях между близкими сегментами (см., например, [6]), так что вероятность соударений между близкими сегментами должна вычисляться скорее по уравнению (13), чем по уравнению (18), т. е. должна быть больше, чем вычисленная по уравнению (18). Во-вторых, объемные эффекты делают распределение расстояний около средних значений более острым (по сравнению с эффективной гауссовой функцией), что уменьшает вероятность соударения (при данном \bar{r}_{kl}^2) по сравнению с уравнением (18). Так, из уравнения (17) (справедливо при малых z) следует, что $f(0) = f_0(0)(1 - 4z)$, в то время как эффективная гауссова функция дала бы

$$f(0) = f_0(0)/\alpha^3 = f_0(0)(1 - 2z).$$

Так как вероятность соударений сегментов, как видно из уравнений (13) и (18), довольно быстро убывает с увеличением среднего расстояния между ними, то можно думать, что первый эффект, касающийся близких сегментов, будет преобладать над вторым. Это означает, что в действительности вероятность соударений сегментов больше, чем дает уравнение (18), что может привести к еще более сильной зависимости α от N , чем $\alpha^2 \sim N^{0.24}$. Отметим, что уравнения (9) и (10) являются точными и дают надежную базу для получения следующих приближений теории, учитывающих негауссовость функций распределения.

Выводы

1. Предложен общий статистический метод рассмотрения объемных эффектов в полимерных цепях, выражающий свободную энергию макромолекулы через вероятности соударений сегментов в частично «разряженной» цепи.
2. Получено приближенное уравнение для коэффициента набухания цепи α , основанное на вычислении вероятностей соударений для эффективной гауссовой цепи.
3. Показано, что в этом приближении $\alpha^2 \sim M^{0.24}$ (при $\alpha \gg 1$), в то время как согласно теории Флори $\alpha^2 \sim M^{0.20}$.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 IX 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.
2. P. Flory, Principles of polymer chemistry. N. Y., 1953.
3. J. Hermans, J. Overbeek, Recueil trav. chim., 67, 761, 1948.
4. A. Katchalsky, S. Lifson, J. Polymer Sci., 11, 409, 1953.
5. H. James, J. Chem. Phys., 21, 1628, 1953.
6. О. Б. Птицын. Высокомолек. соед., 1, 715, 1959.
7. S. Lifson, J. Polymer Sci., 23, 431, 1957.
8. F. Wall, J. Egrenbeck, J. Chem. Phys., 30, 634, 1959.
9. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1673, 1961.

STATISTICAL THEORY OF VOLUME EFFECTS IN MACROMOLECULES

A. K. Kron, O. B. Ptitsyn

Summary

A general statistical method has been proposed for investigating volume effects in polymer chains, in which the free energy of the macromolecules is expressed through the probability of segment collision in a partially «discharged» chain. An approximate expression for the expansion coefficient α of the chain has been derived on the basis of calculation of the collision probability for an effective gaussian chain. It has been shown that with this approximation $\alpha^2 \sim M^{0.24}$ (for $\alpha \gg 1$), whereas according to Flory's theory $\alpha^2 \sim M^{0.20}$.