ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 32 1990 № 11

УДК 541.64:539.199

© 1990 г. Ю. Я. Готлиб, Г. А. Медведев

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В ОРИЕНТИРУЮЩЕМ ПОЛЕ КВАДРУПОЛЬНОЙ СИММЕТРИИ

На основе различных типов решеточных моделей полимерных цепей исследовано изменение конформационных характеристик цепи, помещенной в ориентирующее поле квадрупольной симметрии (в том числе и в ЖК-системах). Получены ориентационные корреляционные функции для удаленных по цепи сегментов. Исследована анизотропия формы цепи (отношение среднеквадратичных размеров вдоль и поперек поля) в квадрупольном поле. С увеличением ориентирующего поля происходит экспоненциальное возрастание персистентной длины или статистического сегмента в направлении оси симметрии поля, возникает эффект индуцированного повышения жесткости. Поперечная персистентная длина падает. Исследовано изменение доли вытянутых и свернутых конформеров в цепи при ориентации.

Как равновесные, так и динамические свойства полимерной цепи, находящейся в ориентированном и деформированном состоянии под действием внешних или молекулярных полей, определяются изменением их конформационных характеристик [1—5]. Параметром, задающим эти изменения, является персистентная длина цепи. В случае анизотропно ориентированных в квадрупольных полях (в том числе в ЖК-полимере) полимерных цепей конформация цепи характеризуется двумя персистентными длинами — продольной и поперечной, определяющими корреляцию ориентаций звеньев вдоль директора (или оси симметрии внешнего поля) и в нормальном к нему направлении [3]. В работе [4] было проведено качественное обсуждение поведения цепи из палочкообразных звеньев с конечной жесткостью в местах сочленения в сильных квадрупольных полях и найдено асимптотическое выражение для продольной персистентной длины в модели Порода — Кратки в этих полях. В работе [1] методом Флори исследовали гетерогенную цепь из чередующихся палочкообразных элементов и гибких развязок. Отмечено ожесточение цепи за счет увеличения термодинамической жесткости развязок при переходе в ЖК-фазу.

В настоящей работе рассмотрены некоторые решеточные пространственные модели цепи в квадрупольных ориентирующих полях, подобных тем, которые задают ЖК-упорядочение. Для таких моделей оказывается возможным получение не только персистентных длин, но также установление статистических свойств, определяющих вторые моменты функции распределения проекций звеньев по ориентациям

$$\begin{aligned} \langle u_i u_j \rangle &= f_u(|i-j|) \\ \langle v_i v_j \rangle &= f_v(|i-j|), \end{aligned} \tag{1}$$

где u_i и v_i — проекции i-го звена цепи на оси лабораторной системы координат; $\langle\ \rangle$ — равновесное усреднение.

Функциональные зависимости (1) полезны не только при описании статистических свойств цепи при ее ориентации, они проявляются в динамических свойствах полужестких цепей, в частности в дисперсионной зависимости времен релаксации от волнового числа или масштаба нормальной моды [5].

Модель. Цепь располагается на бесконечной пространственной решетке, причем каждое звено цепи соответствует одному ребру элементарной ячейки решетки. «Обратный ход» при движении вдоль цепи по решетке, т. е. наложение последующего звена на предыдущее, запрещен. Объемные эффекты не рассматриваются, разрешены самопересечения цепи. Статистические свойства такой системы, как известно [6], полностью определяются матрицей перехода $\hat{G}$ для двух последовательных звеньев цепи. Элементы матрицы

$$\{\hat{G}\}_{\alpha\beta} = \exp(-U(\alpha, \beta)/k_Б T),$$

где $U(\alpha, \beta)$ — энергия взаимодействия двух последовательных звеньев, находящихся соответственно в состояниях α, $\beta = 1, \ldots, m$; m — количество допустимых положений звена для данного типа решетки; T — абсолютная температура; $k_Б$ — постоянная Больцмана. Невозможность перехода между какими-либо состояниями отвечает бесконечной энергии и, следовательно, нулевому элементу в $\hat{G}$.

В работе рассмотрены решетки двух типов: тетраэдрическая, на которой моделируется цепь с постоянным валентным углом между соседними звеньями и кубическая, в которой вероятности вытянутого и свернутого конформеров цепи различны и задаются параметром g, равным отношению статистических весов этих состояний

$$g = \exp(-\Delta U/k_Б T),$$

где ΔU разность энергий *гош-* и *транс*-конформеров. Такая решетка позволяет моделировать свойства цепи с жесткостью на изгиб. При отсутствии ориентирующего поля средний косинус угла между соседними звеньями для цепи на кубической решетке η связан с параметром g

$$\eta = (1+4g)^{-1} \qquad (2)$$

Ориентирующее поле создает в системе выделенное направление **n**, по отношению к которому решетка может быть ориентирована, вообще говоря, произвольным образом. Поэтому при вычислении статистической суммы необходимо усреднение по всевозможным ориентациям решетки по отношению к полю. Определенным дискретным ориентациям решетки по отношению к полю отвечают локальные минимумы свободной энергии, а около них осуществляются состояния, которым отвечают флуктуации вблизи этих минимумов. Если значения свободной энергии в этих минимумах различны (т. е. нет вырождения), то статистические веса соответствующих состояний относятся как $\exp(\Delta F)$; $\Delta F \sim N$; N — количество звеньев в цепи; ΔF — разность свободных энергий в этих точках. При рассмотрении длинных цепей ($N \gg 1$) достаточно (ср. [6], с. 393) учитывать только положение решетки, отвечающее абсолютному минимуму свободной энергии, и пренебречь флуктуациями вблизи этого абсолютного минимума. Оценка показывает, что в этом приближении возникает погрешность порядка $\ln N/N$. В настоящей работе для решетки каждого типа находили ориентацию по отношению к полю, дающую абсолютный минимум свободной энергии.

В качестве ориентирующего поля рассматривали квадрупольное поле, которое отвечает локальному молекулярному полю в подходе Майера — Заупе для описания ЖК-упорядочения. Поле такого типа используют в теории ЯМР, ЭПР, индуцированной диэлектрической и механической релаксации в ориентированных полимерах.

В квадрупольном поле происходят ориентация и деформация цепи. Это может приводить как к анизотропии распределения ориентации звеньев по отношению к направлению поля и возникновению упорядоченности, так и к изменению сравнительных вероятностей различных конформеров в цепи. Упорядоченность характеризуется средней степенью порядка

$$S = \left\langle \frac{1}{N} \Sigma_{i=1}^{N} \frac{3}{2} \left(\cos^2 \theta_i - \frac{1}{3} \right) \right\rangle,$$

где θ_i — угол между вектором, отвечающим i-му звену, $\mathbf{b}_i$ и направлением оси симметрии поля $\mathbf{n}$. Изменение сравнительных вероятностей вытянутого и свернутого конформеров приводит к изменению корреляции между ориентациями удаленных по цепи звеньев, т. е. изменению персистентной длины (или статистического сегмента). При этом в силу анизотропии ориентации цепи возникают две персистентные длины.

Корреляционные ориентационные функции цепей в квадрупольном поле. В квадрупольном поле i-е звено цепи, находящееся в положении α на решетке, обладает ориентационной энергией

$$U(\alpha)=-V\frac{3}{2}\left(\cos^2\theta_i^{(\alpha)}-\frac{1}{3}\right),$$

где V — амплитуда поля. Потенциал $U(\alpha)$ аддитивно входит в энергию $U(\alpha, \beta)$, сохраняя марковский характер корреляции звеньев вдоль цепи (т. е. положение каждого звена зависит только от положения предыдущего).

Свободная энергия решеточной модели цепи при $N\gg1$ выражается формулой [7]

$$F=-k_{\text{Б}}TN\ln\lambda,$$

где λ — максимальное собственное число матрицы $\hat{G}$.

Звено на тетраэдрической решетке может занимать восемь положений ($m=8$). Абсолютному минимуму свободной энергии для квадрупольного поля отвечает ориентация поля вдоль направления вытянутой *трас*-цепи решетки (рис. 1). Примем это направление за ось X декартовой системы координат. Решение уравнения на собственные значения матрицы

$$\det(\hat{G}-\lambda\hat{I})=0,$$

где $\hat{I}$ — единичная матрица размерности 8×8, дает для максимального собственного числа

$$\lambda_t=[c^2+1+(c^4+14c^2+1)^{1/2}]/2c$$

Здесь введено обозначение

$$c=\exp(V/2k_{\text{Б}}T) \tag{3}$$

Для получения корреляторов $\langle u_iu_j\rangle$, $\langle v_iv_j\rangle$ из формулы (1) необходимо вычислить средние вида $\langle\xi_i\xi_j\rangle$, где $\xi(\alpha)$ — некоторая функция, зависящая от состояния сегмента; i, j — номера сегментов.

Следуя методу работы [7], получаем

$$\langle\xi_i\xi_j\rangle=\Sigma_{\alpha,\beta=1}^{m}\xi(\alpha)\xi(\beta)\left\{\left(\frac{\hat{G}}{\lambda}\right)^{|i-j|}\right\}_{\alpha\beta}x_\alpha y_\beta \tag{4}$$

Здесь λ — максимальное собственное число матрицы $\hat{G}$, а $\mathbf{x}$ и $\mathbf{y}$ — соответственно левый и правый собственные вектора, отвечающие этому собственному числу.

Выбирая в качестве функции ξ проекцию звена на декартовую ось X, направленную вдоль поля, получаем

$$\langle u_iu_j\rangle=\frac{2}{3}\left(\frac{c}{\lambda_t}\right)^{|i-j|}[1+(\lambda_t-c)^2/4]^{-1} \tag{5}$$

При проецировании на перпендикулярную к направлению поля ось Y, необходимо дополнительно произвести усреднение по углу, на который эта ось может поворачиваться вокруг направления $\mathbf{n}$ (оси X) (рис. 1). С учетом такого усреднения применение формулы (4) дает

$$\langle v_iv_j\rangle=\frac{1}{3}\left(\frac{1}{c\lambda_t}\right)^{|i-j|}[1+4/(\lambda_t-c)^2]^{-1}+$$
$$+\left[\frac{1}{3}\left(\frac{3}{\lambda_t^2}\right)^{|i-j|}8c^2+\frac{1}{6}(-1)^{|i-j|}(1-2c^2+c^4)\right]\Big/(1+14c^2+c^4) \tag{6}$$

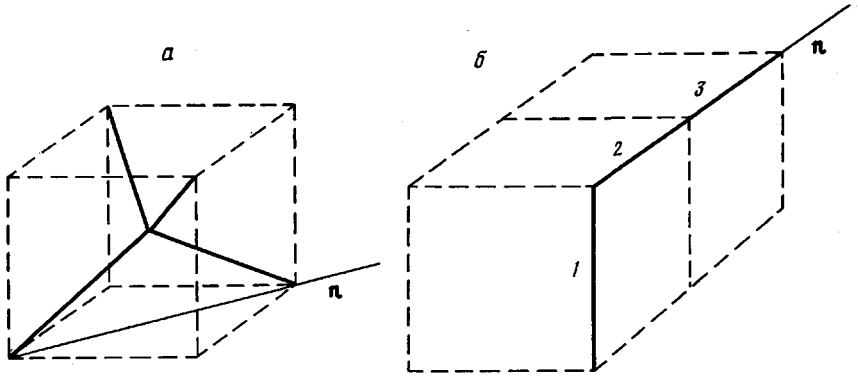

Рис. 1. Тетраэдрическая (*а*) и кубическая (*б*) решетки. **n** — направление директора. Звенья на кубической решетке показаны в свернутом *1–2-* и *транс-2–3*-положениях.

На основе соотношений (5), (6) получаются выражения для степени ориентационного порядка S как функции от величины поля V для решетки заданного типа (рис. 2), а также для среднеквадратичных размеров цепи $\langle h_u^2\rangle$, $\langle h_v^2\rangle$ (вектор $\mathbf{h}=\Sigma_{i=1}^{N}\mathbf{b}_i$ соединяет концы цепи).

Приведенные выше выражения для корреляторов проекций звеньев описывают экспоненциальное убывание корреляций вдоль цепи с одним (5) или несколькими (6) экспоненциальными факторами. Характеристикой корреляции удаленных по цепи звеньев служит персистентная длина, определяемая в изотропном случае как $a=\langle h^2\rangle/2Nl$, где l — длина звена. В анизотропной системе естественно рассматривать две персистентные длины: поперечную a_v и продольную a_u (или две длины статистического сегмента $A_{v,\,u}=2a_{v,\,u}$).

$$a_\xi=\langle h_\xi^2\rangle/2N(\langle\xi^2\rangle)^{1/2},\ \xi=u,\ v, \tag{7}$$

зависимости которых от параметра порядка S для рассматриваемой модели цепи на тетраэдрической решетке показаны на рис. 3, *а*. В выражения (7) входят среднеквадратичные проекции (аналоги l в изотропном случае), которые теперь сами зависят от S как $\langle u^2\rangle=l^2(1+2S)/3$, $\langle v^2\rangle=l^2(1-S)/3$; их изменение не связано с корреляцией. В принципе корреляция вдоль цепи может характеризоваться и быстротой убыли $\langle(\mathbf{b}_i,\ \mathbf{b}_j)\rangle$ как функции $|i-j|$ (как в модели Порода — Кратки), однако для решеточных моделей это убывание описывается несколькими экспоненциальными членами, и удобнее вводить более общее определение персистентной длины в соответствии с формулой (7). Заметим, что в случае ЖК-упорядочения непосредственно измеряемой на опыте величиной является именно степень порядка, а не внутреннее поле; в случае внешних полей измеряемыми являются S и V. Поэтому представляется важным рассматривать изменение конформационных свойств и как функцию от V, и как функцию от S. Связь между самими величинами S и $V/k_БT$ определяется (рис. 2) структурой решетки и исходной термодинамической жесткостью цепи (2).

В случае кубической решетки у звена имеется шесть возможных положений: $m=6$ (рис. 1, *б*).

Минимуму свободной энергии отвечают ориентация поля вдоль образующей решетки. Действуя по описанной выше для тетраэдрической решетки схеме, получаем для кубической решетки

$$\begin{aligned}\langle u_iu_j\rangle&=(c^2/g\lambda_c)^{|i-j|}[1+(\lambda_c-c^2/g)^2/8c]^{-1}\\ \langle v_iv_j\rangle&=(1/cg\lambda_c)^{|i-j|}[1+8c/(\lambda_c-c^2/g)^2]^{-1}/2\end{aligned} \tag{8}$$

Здесь λ_c — максимальное собственное число матрицы перехода $\hat{G}$ для кубической решетки

$$\lambda_c=(c^2+c^{-1})/2g+c^{-1}+\{[(c^2+c^{-1})/g+2c^{-1}]^2+4c(8-g^{-2}-2g^{-1})\}^{1/2}/2$$

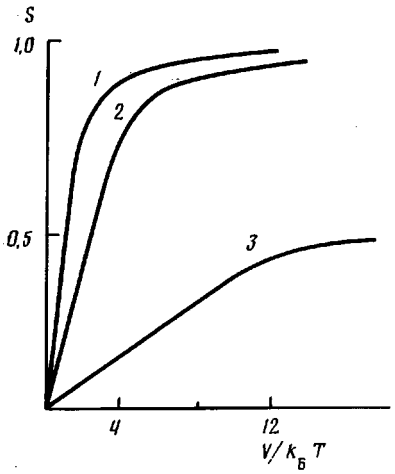

Рис. 2

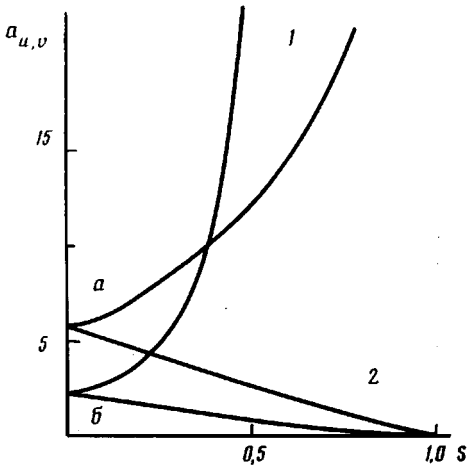

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость степени порядка S от величины ориентирующего поля $V/k_БT$ для кубической решетки при $\eta=^2/_3$ (*1*) и $^1/_3$ (*2*) и для тетраэдрической решетки (*3*)

Рис. 3. Зависимость персистентной длины от степени порядка S для кубической (*а*) и тетраэдрической решетки (*б*): *1* – направление директора a_u; *2* – перпендикулярное направление a_v

Рис. 4. Доля свернутых конформеров $\nu_{c,t}$ как функция степени порядка для кубической решетки при $\eta=$ $=^1/_3$ (*1*) и $^2/_3$ (*2*) и для тетраэдрической решетки (*3*)

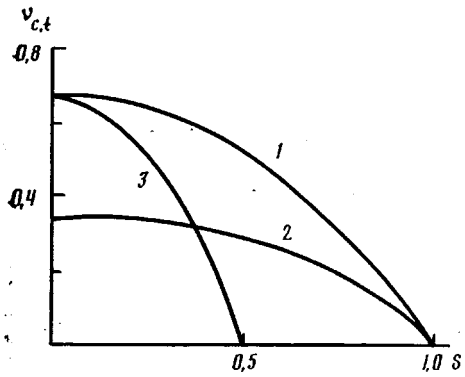

Рис. 4

Для описания ориентационных корреляций, удаленных по цепи звеньев, аналогично рассмотренному выше случаю тетраэдрической решетки вводятся персистентные длины a_u и a_v. Соответствующие зависимости показаны на рис. 3, *б*.

Важно, что для обеих решеточных моделей цепи при увеличении ориентирующего поля персистентная длина a_u неограниченно возрастает, как и в случае цепи Кратки – Порода в аналогичном квадрупольном поле, исследованной в работе [4].

Асимптотическое поведение a_u при больших полях имеет экспоненциальный по отношению к величине поля характер, что видно из выражения (3), а именно $a_u \sim c^2$ для тетраэдрической и $a_u \sim c^3/g^2$ для кубической решетки. В «мягких» моделях цепи, в которых разрешено наложение соседних звеньев друг на друга, сильная ориентация в квадрупольном поле может возникать как за счет спрямления цепи, так и за счет складчатой структуры и не обязательно ведет к сильному изменению продольной персистентной длины [4, 8]. Переход к более реалистическим решеточным моделям с запретом обратного хода или к персистентной модели с большой потерей энергии на резком изгибе приводит к эффекту повышения жесткости цепи.

Изменение корреляции ориентации удаленных по цепи звеньев может быть также охарактеризовано изменением сравнительных вероятностей вытянутого и свернутого конформеров.

Мерой такого изменения может служить доля свернутых конформеров ν, как функция ориентирующего поля или как функция параметра порядка (рис. 4). Эта величина выражается через вероятности того, что последовательные звенья цепи находятся в заданных состояниях α и β,

т. е. через парные вероятности $w(\alpha, \beta)$. Для кубической решетки $\nu_c = 1-\Sigma_{\alpha=1}^{6} w(\alpha, \alpha)$ и для тетраэдрической $\nu_t = 1-\Sigma_{\alpha,\beta=1}^{8} w(\alpha, \beta, \alpha)$, тройная вероятностная функция $w(\alpha, \beta, \alpha)$ может быть легко выражена через парные для рассматриваемого случая марковской цепи [7]. В свою очередь парная функция $w(\alpha, \beta)$ вычисляется с помощью выражений для собственных векторов матрицы $\hat{G}$. Результаты расчета показывают, что доля свернутых конформеров падает с увеличением упорядочения в системе (рис. 4) вследствие удлинения *транс*-участков, которые вытягиваются вдоль директора **n**. В квадрупольном поле конформация цепи имеет вид анизотропного гауссова клубка с характерными размерами $\langle h_u^2 \rangle$ и $\langle h_v^2 \rangle$, связанными с соответствующими персистентными длинами соотношениями (7). Для дальнейшего применения выводов настоящей работы для ЖК-систем следует ввести на рассматриваемых моделях в качестве ориентирующего среднее молекулярное поле, аналогичное полю Майера — Заупе. При этом условие самосогласования устанавливает однозначное соответствие между внешними параметрами (температурой и плотностью), определяющими величину молекулярного поля, и степенью порядка в системе. Результатом теории будет описание характеристик фазового перехода и статистических свойств цепей на решеточных моделях в ЖК-состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Василенко С. В., Хохлов А. Р., Шибаев В. П.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 606.
2. *Бирштейн Т. М., Колегов Б. И.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2519.
3. *Cotlib Yu. Ya.* // VIII Europ. Symp. Polymer Spectroscopy. Abstrs. Budapest, 1988. P. 37.
4. *Русаков В. В., Шлиомис М. И.* Термотропный жидкокристаллический переход в линейных полимерах. Роль длины и жесткости макромолекул: Препринт УНЦ АН СССР. Свердловск, 1983. 66 с.
5. *Gotlib Yu. Ya.* // VI Intern. Seminar on Polymer Phys. «Relaxation in Polymers». Gomodingen (FRG), 1988. P. 48.
6. *Волькенштейн М. В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М., 1959. 466 с.
7. *Бирштейн Т. М., Птицын О. Б.* Конформации макромолекул. М., 1964. 391 с.
8. *Готлиб Ю. Я., Медведев Г. А., Карпов Е. А.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1136.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 19.12.89

Yu. Ya. Gotlib, G. A. Medvedev

COFORMATIONAL PROPERTIES OF THE LATTICE MODEL OF A POLYMER CHAIN IN THE ORIENTING FIELD OF THE QUADRUPOLE SYMMETRY

Summary

The change of conformational characteristics of a chain subjected to the action of the orienting field of the quadrupole symmetry (including LC systems) has been studied for various types of lattice models. The orientational correlational functions for segments distant along the chain are obtained. The anisotropy of the chain shape (the ratio of the square-average dimensions along and across the field) in the quadrupole field has been studied. An increase of the orienting field results in the exponential increase of the persistent length or of the statistical segment in the direction of the field symmetry axis, the effect of the induced increase of rigidy arises, the lateral persistent length is decreased. The change of the fractions of elongated and coiled conformers in the chain under orientation has been studied.