

УДК 541.64.539.199

ИЗМЕНЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ОРИЕНТАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В СИЛЬНОМ ДИПОЛЬНОМ ПОЛЕ¹

© 1996 г. С. В. Люлин, Ю. Я. Готлиб

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Рассмотрены ориентация и конформационные свойства поворотно-изомерной модели полимерной цепи на тетраэдрической решетке. Рассчитаны доли *транс*-изомеров в цепи, средняя длина регулярного *транс*-участка, параметры дипольного и квадрупольного порядка как функции величины поля. Получены и сопоставлены результаты при различных распределениях дипольных моментов вдоль цепи – при сохранении знака и для альтернирующих компонент дипольных моментов вдоль цепи. Получены выражения для средних долей звеньев с дипольным моментом, направленным по, против и перпендикулярно к направлению внешнего поля. Показано, что упорядочение в дипольном поле более эффективно, чем в квадрупольном поле той же амплитуды.

Многие механические, электрические и магнитные явления, происходящие в полимерах, обусловлены действием сильных внешних или внутренних молекулярных полей. Молекулярная подвижность и конформационные свойства таких полимерных систем проявляются в диэлектрической релаксации, сегнетоэлектрических свойствах макромолекул, ЯМР, ИК-дихроизме, динамическом двойном лучепреломлении и т.п. В работе [1] исследовано поведение полимерных систем на двумерных решетках и разработаны теоретические методы, применимые также и для трехмерных систем.

Статистические и динамические свойства рассматриваемых полимерных цепей зависят не только от величины, но и от симметрии прикладываемого поля (дипольного или квадрупольного). Ориентация и динамические свойства полимерных цепей на простейших кубических решеточных моделях во внешних полях дипольного типа (при растяжении за концы) были рассмотрены в работах [2, 3], а конформационные свойства полимерной цепи во внешнем квадрупольном поле на более реалистической тетраэдрической решетке, а также и на кубической, в работах [4, 5]. Растяжение цепи за концы на тетраэдрической решетке обсуждалось в работе [6]. В настоящей работе сопоставляются конформационные свойства поворотно-изомерной модели полимерной цепи на тетраэдрической решетке с равновероятными поворотными изомерами во внешнем поле

дипольного типа при различных распределениях дипольных моментов вдоль скелета цепи.

В работе рассмотрены и сопоставлены два случая распределения дипольных моментов звеньев вдоль цепи. В случае А дипольные моменты звеньев направлены вдоль полимерной цепи. Такая ситуация реализуется в полиаланине, поли- β -пропиолактоне, поли- ϵ -капролактоне, полиокси-пропилене и т.д. [7 - 9]. Этот случай также соответствует механическому растяжению цепи за концы. В случае Б направления дипольных моментов чередуются вдоль скелета цепи (альтернирующие дипольные моменты). Это соответствует реальным полимерным цепям типа $-\text{CH}_2-\text{CR}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$, с поперечными дипольными моментами. Дипольный момент боковых групп в полимерах типа $-\text{CH}_2-\text{CR}_2-$, направленный по биссектрисе валентного угла, может быть разложен на две альтернирующие компоненты вдоль цепи.

Решение задачи об ориентации и деформации полимерной цепи во внешнем поле на тетраэдрической решетке включает в себя определение наивероятнейшей ориентации решетки как целого по отношению к внешнему полю и определение конформационных свойств цепи при известной ориентации решетки.

В изучаемой полимерной цепи на тетраэдрической решетке каждое звено, т.е. каждая связь, соответствует одному ребру элементарной ячейки решетки и имеет восемь возможных ориентаций (рис. 1). Цепочка предполагается достаточно длинной, поэтому концевыми эффектами можно пренебречь.

Наивероятнейшей ориентации цепи отвечает минимум свободной энергии или максимум стати-

¹ Работа представлена на Международном симпозиуме "Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах" (Санкт-Петербург, 3 - 6 октября 1994 г.).

стистической суммы Z системы, связанной со свободной энергией F соотношением

$$F = -kT \ln Z, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура.

Решетка как целое может быть произвольно ориентирована относительно внешнего поля. Однако из соображений симметрии рассматриваемой модели следует, что статистическая сумма Z должна быть функцией, инвариантной относительно преобразований, переводящих решетку саму в себя. В связи с этим при определении ориентации во внешнем поле достаточно рассматривать те направления решетки относительно поля, которые соответствуют симметрии задачи [5]. Как показано в работе [5], для достаточно длинных цепей функция распределения по ориентациям имеет бесконечно узкие локальные максимумы. Для тетраэдрической решетки существует три таких преимущественных направления ориентации – I, II, III (рис. 1). В случае I поле направлено по связи, в случае II – по направлению мономерной единицы, в случае III – по биссектрисе валентного угла.

Статистические свойства дискретной решеточной модели полностью определяются элементами матрицы перехода \hat{G} (при уже заданной ориентации решетки) [1, 10]. Элементы этой матрицы определяются следующим образом:

$$G_{\alpha\beta} = G_{\alpha\beta}^* \exp\left(-\frac{U(\alpha, \beta)}{kT}\right), \quad (2)$$

где $G_{\alpha\beta}^* = 0$ или 1 – константа, определяющая разрешенные ориентации звена на решетке; $2U(\alpha, \beta)$ – энергия взаимодействия двух соседних звеньев цепи с внешним полем; α, β – возможные ориентации звена цепи (рис. 1).

Статистическая сумма определяется набором собственных значений λ [10]. Для достаточно длинных цепей (где число звеньев в цепи $N \rightarrow \infty$)

$$Z = \lambda_1^N, \quad (3)$$

(λ_1 – максимальное собственное значение).

Для каждого из трех возможных направлений внешнего поля, отвечающих симметрии задачи, и для обоих случаев распределения дипольных моментов вдоль цепи была составлена матрица перехода \hat{G} и вычислены ее максимальные собственные значения как функции внешнего поля. Сопоставление λ_1 для различных ориентаций решетки позволяет найти наивероятнейшие ориентации.

Удобно ввести переменную ξ , связанную с амплитудой внешнего электрического поля ϵ_0 соотношением

$$\xi = \epsilon_0 / 2kT \quad (4)$$

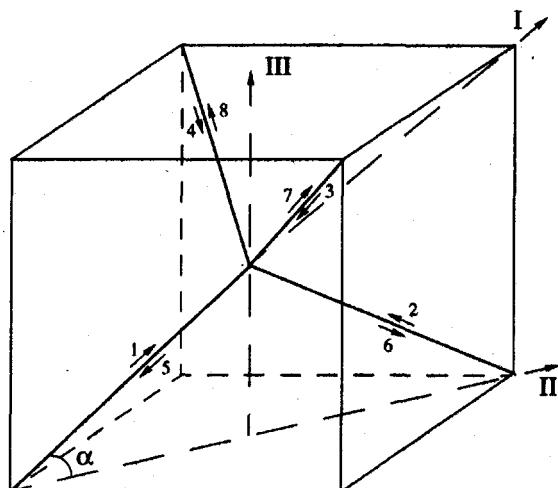


Рис. 1. Тетраэдрическая решеточная модель, элементарная ячейка. Изображены восемь возможных ориентаций звена (1, 2, ..., 8) и наиболее вероятные из соображений симметрии направления внешнего поля I, II, III.

В слабом поле в обоих случаях распределения дипольных моментов оказалась выгодна одна и та же ориентация I решетки относительно внешнего поля, а в сильном поле ориентации решетки для случаев А и Б различны. В случае А в сильном поле выгодна ориентация II, а в случае Б – ориентация III решетки относительно внешнего поля. Были найдены значения точек перехода ξ^* , $\tilde{\xi}^*$ от одной наивероятнейшей ориентации к другой для различных случаев распределения дипольных моментов.

В качестве характеристических функций ориентации цепи на решетке были рассмотрены параметр дипольного порядка $S_{\text{дип}}$ и параметр квадрупольного порядка S . Дипольный параметр порядка определен как средняя проекция звена на направление внешнего поля, т.е. он задает среднюю поляризацию одного звена в поле

$$S_{\text{дип}} = \langle \cos \theta \rangle \quad (5)$$

Параметр дипольного порядка может быть получен для обоих случаев А и Б распределения дипольных моментов с помощью соотношения

$$S_{\text{дип}} = \frac{\partial (\ln Z)}{\partial (\epsilon_0 / kT)} \quad (6)$$

Параметры квадрупольного порядка в обоих случаях распределения дипольных моментов вдоль цепи рассчитаны для наиболее интересного случая – при ориентации решетки, выгодной в сильном поле ($\xi > \xi^*, \tilde{\xi}^*$). Для вычисления параметров квадрупольного порядка S [5]

$$S = 3/2(\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3) \quad (7)$$

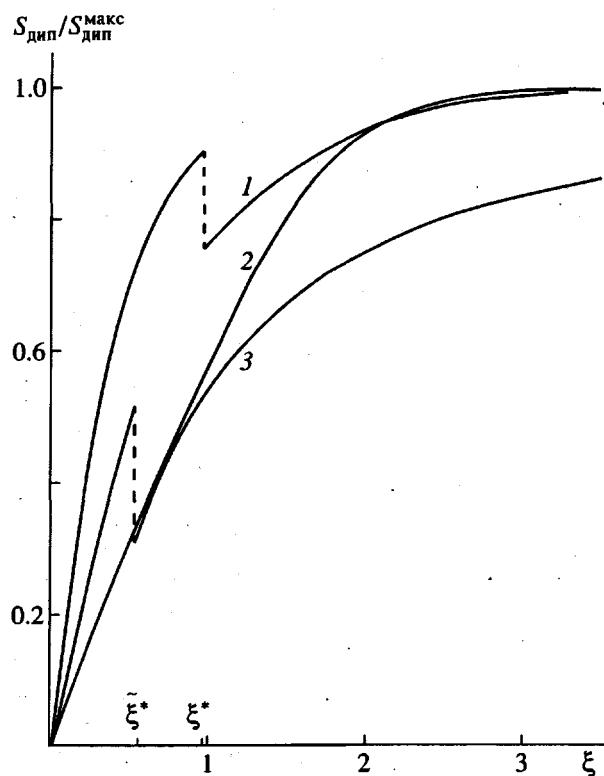


Рис. 2. Нормированные параметры дипольного порядка $S_{\text{дип}}$: 1 – случай А распределения дипольных моментов, 2 – случай Б, 3 – свободносочлененная цепь.

цепочка помещалась в дополнительное сопряженное поле квадрупольного типа, направленное параллельно дипольному. Тогда параметр порядка S равен

$$S = \frac{\partial(\ln Z)}{\partial(V_0/kT)} \Big|_{V_0/kT=0}, \quad (8)$$

где V_0 – амплитуда дополнительного квадрупольного поля.

Для вычисления статистической суммы цепи в суммарном поле, которое представляет собой наложение основного дипольного и дополнительного квадрупольного, использовались “модифицированные” матрицы перехода \hat{g} , размерность которых сокращалась за счет учета симметрии задачи [5]. В суммарном поле все звенья цепи можно разделить на группы звеньев, имеющих в нем одинаковую энергию. Теперь матрица перехода описывает переход от звена одной энергетической группы к звену другой, а не от звена одной ориентации к звену другой, как было раньше.

Для расчета доли *транс*-изомеров, согласно работе [10], требуется найти правые и левые векторы матриц перехода, отвечающие максималь-

ным собственным значениям. Доля *транс*-изомеров χ равна [10]

$$\chi = \sum_{a=1}^8 \frac{[\hat{G}_i]_{aa} v_a^2}{\lambda_i^2} \quad (9)$$

Здесь v_a – a -ая составляющая правого собственного вектора, отвечающего λ_i , $a = 1, 2, \dots, 8$, \hat{G}_i – одно из трех рассматриваемых направлений внешнего поля (рис. 1).

Доля свернутых изомеров v составляет

$$v = 1 - \chi \quad (10)$$

Рассчитанные параметры дипольного порядка $S_{\text{дип}}$ и $\tilde{S}_{\text{дип}}$ (рис. 2) растут с увеличением поля и выходят на постоянные предельные значения, соответствующие ориентации *транс*-цепи. Эти предельные значения отличаются для случаев А и Б и поэтому приведенные на рис. 2 кривые нормированы на максимальное значение. Разрывы на кривых означают переход от одной наивероятнейшей ориентации решетки к другой. Видно, что дипольное упорядочение поворотно-изомерной полимерной цепи в дипольном поле на тетраэдрической решетке более эффективно, чем дипольное упорядочение модельной свободносочлененной цепи [1].

Было проведено сравнение тетраэдрической решеточной и свободносочлененной моделей полимерной цепи в одном и том же дипольном поле. Соответствующее значение S для поворотно-изомерной модели оказалось больше, чем для свободносочлененной цепи (рис. 3). Можно сравнить действие дипольного и квадрупольного полей на одну и ту же тетраэдрическую модель. Для адекватного сравнения полимерных цепей во внешних полях разной симметрии необходимо положить

$$2\varepsilon_0 = \omega_0, \quad (11)$$

где ω_0 – амплитуда поля квадрупольной симметрии. Дипольное поле приводит к более быстрому росту S , чем квадрупольное (рис. 3).

Поведение доли *транс*-изомеров как функции внешнего поля показано на рис. 3. Доля *транс*-изомеров для обоих случаев А и Б увеличивается практически одинаково с ростом поля. Разрывы на кривых для обоих типов распределения дипольных моментов отражают переход от одной выгодной ориентации решетки к другой. В работе [5] была вычислена доля *транс*-изомеров для полимерной цепи на тетраэдрической решетке в квадрупольном поле. Сравнение рассчитанных нами долей изомеров в дипольном поле с долей *транс*-изомеров для полимерной цепи в квадрупольном поле [2] показывает, что последнее приводит к более медленному повышению χ . Для всех сравниваемых случаев при возрастании поля

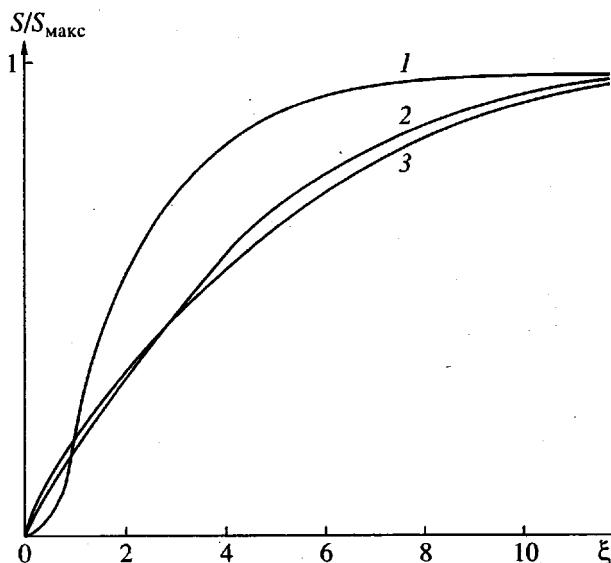


Рис. 3. Нормированные параметры квадрупольного порядка S : 1, 2 – полимерная цепь на тетраэдрической решетке в сильном дипольном поле (случай А) (1) и в квадрупольном поле (2); 3 – свободносочлененная цепь в дипольном поле.

доля *транс*-изомеров стремится к единице, т.е. цепочка вытягивается в *транс*-цепь, а доля свернутых – стремится к нулю экспоненциально.

На основе полученных результатов можно оценить среднюю длину регулярного *транс*-участка $\langle l_t \rangle$, которая является более наглядной характеристикой конформационного состава цепи. При пренебрежении парными корреляциями tt , tg и gg величина $\langle l_t \rangle$ определяется следующим образом (рис. 5):

$$\langle l_t \rangle = \frac{\chi}{1-\chi} \quad (12)$$

При увеличении внешнего поля длина *транс*-участков возрастает экспоненциально: как $(1/4)\exp(2\sqrt{2/3}\xi)$ в случае А распределения дипольных моментов и $(1/10)\exp(4/\sqrt{3}\xi)$ в случае Б. Как показано на рис. 5, средняя длина *транс*-участков как функции внешнего поля для случаев А и Б практически одинакова, но возрастает значительно быстрее, чем средняя длина *транс*-участка для полимерной цепи на тетраэдрической решетке во внешнем поле квадрупольной симметрии.

Для более наглядного представления о геометрии цепи полезно оценить долю звеньев цепи, направленных вдоль, против или перпендикулярно к направлению поля. Вычисление этих характеристик было проведено только для наиболее интересного случая ориентации решетки, выгодной в сильном поле ($\xi > \xi^*$, $\xi > \xi^*$ соответственно для случаев А и Б).

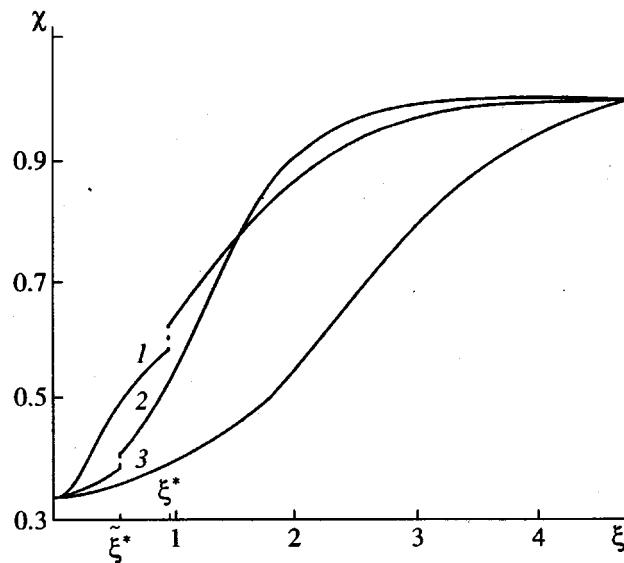


Рис. 4. Доли *транс*-изомеров полимерной цепи на тетраэдрической решетке как функции внешнего поля: 1 – дипольное поле (случай А), 2 – дипольное поле (случай Б), 3 – квадрупольное поле.

Случай А. В цепочке при ориентации решетки, выгодной в сильном поле, существует три (рис. 1) энергетически различные ориентации звена цепи относительно поля: перпендикулярно ему, с положительной и отрицательной проекцией дипольного момента на направление поля. Соответствующие доли звеньев обозначим n_\perp , n_+ и n_- . Тогда

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{(n_+ - n_-) \cos \alpha}{n_+ + n_- + n_\perp} \quad (13)$$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{(n_+ + n_-) \cos^2 \alpha}{n_+ + n_- + n_\perp}, \quad (14)$$

где $\cos \alpha = \sqrt{2/3}$ (рис. 1). Из формул (13), (14) и из условия нормировки

$$n_+ + n_- + n_\perp = 1 \quad (15)$$

вычисляются величины n_+ , n_- , n_\perp .

Зависимости n_+ , n_- , n_\perp от внешнего поля показаны на рис. 6. Видно, что с ростом поля n_+ достаточно быстро выходит к предельному значению, равному единице, а n_- , n_\perp – спадают к нулю экспоненциально: n_- как $\exp(-4\sqrt{2/3}\xi)$, а n_\perp более медленно, как $\exp(-2\sqrt{2/3}\xi)$.

Случай Б. При ориентации решетки, выгодной при достаточно сильных полях, возможно только два значения косинуса угла между направлением дипольного момента звена и направлением внешнего поля: $1/\sqrt{3}$ и $-1/\sqrt{3}$. Соответственно долю

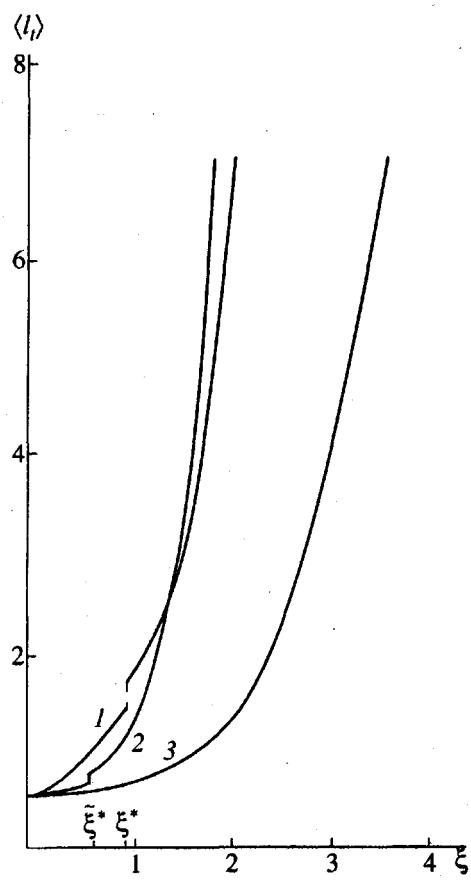


Рис. 5. Средняя длина регулярных *транс*-участков как функция внешнего поля: 1 – дипольное поле (случай А), 2 – дипольное поле (случай Б), 3 – квадрупольное поле.

звеньев, имеющих косинус угла с направлением поля $1/\sqrt{3}$, обозначим m_+ , а с дипольным моментом, имеющим косинус угла с направлением поля $-1/\sqrt{3} - m_-$. Тогда

$$\langle \cos \theta \rangle = 1/\sqrt{3} \frac{m_+ - m_-}{m_+ + m_-} \quad (16)$$

Величины m_+ , m_- получаются из выражения (16) (рис. 7) с учетом нормировки

$$m_+ + m_- = 1 \quad (17)$$

Как и в случае А, m_+ стремится к единице при увеличении внешнего поля, а m_- экспоненциально спадает к нулю, как $\exp(-4/\sqrt{3}\xi)$.

Полученные результаты позволяют дать качественное описание конформации поворотно-изомерной цепи в сильном электрическом поле. Как известно, полимерная цепочка в сильных внешних полях квадрупольной симметрии имеет характер “шпилек”, образованных длинными *транс*-участками и редкими “сбивками”. Длина прямолинейных участков много больше длины

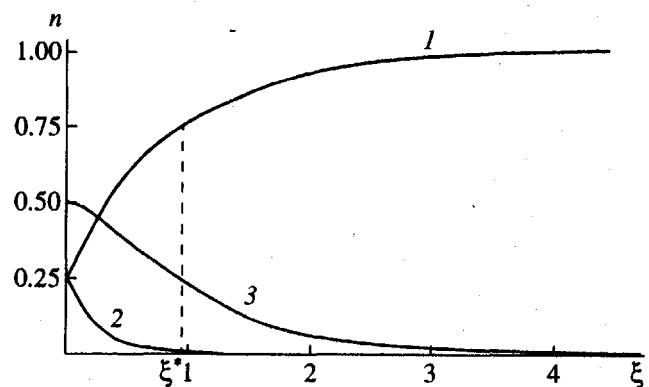


Рис. 6. Зависимость n_+ (1), n_- (2), n_\perp (3) от внешнего поля (случай А).

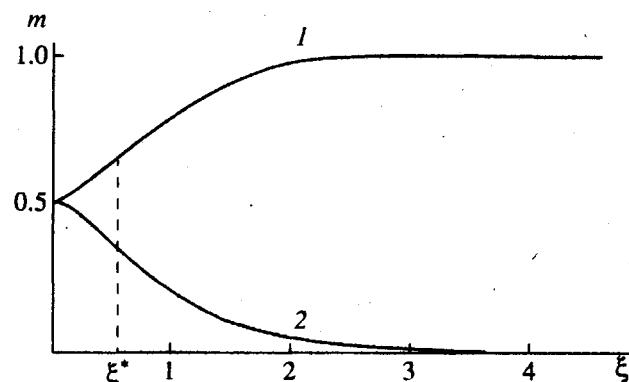


Рис. 7. Зависимость m_+ (1), m_- (2) от внешнего поля (случай Б).

“сбивок” [4, 5]. Таким образом, в конформации цепи проявляется эффект ожестчения, который имеет место только при запрете обратного хода звеньев по цепи.

В поле дипольной симметрии в случае А при увеличении внешнего поля количество *транс*-участков, направленных против поля, и “сбивок” стремится к нулю. Цепочка вытягивается в *транс*-цепь вдоль направления поля.

В случае Б в полимерной цепи чередуются длинные регулярные *транс*-участки, направленные перпендикулярно полю, “сбивки” и *транс*-участки, направленные по полю. С ростом поля более выгодными становятся *транс*-участки, направленные нормально к полю. При увеличении поля цепочка вытягивается в *транс*-цепь перпендикулярно к направлению поля.

Представляется интересным рассмотреть систему с неравновероятными поворотными изомерами, а также эффекты, обусловленные совместным действием дипольного и квадрупольного полей.

Выражаем благодарность Г.А. Медведеву и Т.М. Бирштейн за дискуссию и ценные советы,

высказанные при выполнении и обсуждении работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5797) и Международного научного фонда (грант NT-9000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
2. Бирштейн Т.М. // Журн. техн. физики. 1958. Т. 28. № 11. С. 2493; Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 77.
3. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 10. С. 2296.
4. Готлиб Ю.Я., Медведев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2426.
5. Медведев Г.А. // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС РАН, 1990.
6. Даринский А.А., Неглов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2381.
7. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
8. Jones A., Brehm G., Stockmayer W.H. // J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1974. V. 46. P. 146.
9. Baur M.E., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 4131.
10. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.

Changes in Conformational Characteristics and Orientation of Polymer Chains in a Strong Dipolar Field

S. V. Lyulin and Yu. Ya. Gotlib

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—Orientation and conformations of a rotation isomeric model of a polymer chain on a tetrahedral lattice are considered. The fraction of *trans* isomers in the chain, average length of *trans* sequence, and dipolar and quadrupolar order parameters are calculated as functions of field intensity. The obtained results are compared for various distributions of dipole moments along the chain, viz., when the sign of all dipole moments is the same and when the sign alternates. Expressions for average fractions of units having dipole moments directed along the field, counter to the field, and normal to are obtained. Ordering in dipolar field is shown to be more efficient than that in quadrupolar field of the same amplitude.