

УДК 541.64.537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПОЛИ-*n*-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ. КРУТИЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ЭФИРНЫХ ГРУПП¹

© 1998 г. М. Г. Сафьянникова*, Н. В. Лукашева*, А. А. Даринский*, Ю. Я. Готлиб*,
J. Brickmann**

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

**Institute für Physikalische Chemie I und Darmstädter Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen,
Technische Hochschule Darmstadt
Petersenstrasse 20, D-643287 Darmstadt, Germany

Поступила в редакцию 15.04.97 г.
Принята в печать 01.07.97 г.

Рассмотрена диэлектрическая релаксация поли-*n*-гидроксибензойной кислоты, связанная с крутильными колебаниями диполей эфирных групп в основной цепи. Применена динамическая модель упруго связанных ротаторов, взаимодействующих с кристаллической решеткой. Модель содержит два набора силовых констант, определяющих либо внутрицепные корреляции между ротаторами вдоль данной цепи, либо межцепные взаимодействия в кристаллической решетке. Вычислены корреляционные функции для косинусов углов вращения различных ротаторов в цепи, проявляющиеся в диэлектрической релаксации поли-*n*-гидроксибензойной кислоты. Рассмотрены флуктуации компонент дипольных моментов в плоскости, нормальной к оси цепи (поперечные компоненты), и флуктуации дипольных моментов в плоскости цепи (продольные компоненты). Поперечная компонента связана с рассмотренным ранее простейшим кранкшфтным типом внутренних вращательных движений эфирных групп. Происхождение продольной компоненты вызвано суперпозицией внутренних вращений и изгибных колебаний. Величины поперечных и продольных флуктуаций зависят от внутрицепных и межцепных взаимодействий. Их вклады в диэлектрическую релаксацию поли-*n*-гидроксибензойной кислоты сравнимы по величине. Рассчитана величина флуктуаций полного дипольного момента при учете обоих компонент движений – поперечных и продольных. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными и предсказаниями выполненных ранее расчетов методом молекулярной механики. Рассмотрение только поперечных флуктуаций дипольного момента оказывается недостаточным для описания экспериментально наблюдавшейся диэлектрической релаксации поли-*n*-гидроксибензойной кислоты. Напротив, рассмотрение суперпозиции обоих вкладов (поперечного и продольного) дает хорошее согласие с экспериментальными данными, если используются значения силовых констант, оцененные из торсионного потенциала (расчетенного по методу AM1). При этом энергия активации, отвечающая процессу размораживания движений диполей в некристаллических областях образца поли-*n*-гидроксибензойной кислоты, получена из экспериментальных данных по диэлектрической релаксации.

ВВЕДЕНИЕ

Гомополиэфир 4-гидроксибензойной кислоты (ППГК) представляет собой полярные макромолекулы, цепи которых могут находиться в *цис*- и *транс*-конформациях. *транс*-Конформация наблюдается только в гомополимерах с малыми степенями полимеризации при комнатной температуре (фаза II) [1, 2]. Во всех других фазах (низкотемпературной фазе I и двух высокотемпературных фазах III и IV) цепь ППГК существует в *цис*-конформации [1, 3, 4]. В этой конформации знаки поперечных проекций дипольных момен-

тов, нормальных к основной цепи, чередуются вдоль цепи (рис. 1). Таким образом, поперечная проекция полного дипольного момента M цепи ППГК равна нулю для регулярной конформации цепи. Направления продольных компонент всех диполей совпадают, поэтому каждая цепь обладает значительной продольной проекцией M , которая пропорциональна степени полимеризации. Однако в сильно упорядоченном кристаллическом образце цепь не может переориентироваться как целое, в связи с чем полная диэлектрическая релаксации оказывается связанный лишь с малыми флуктуациями дипольных моментов около их положений равновесия, поэтому существенны оба вклада от поперечной и продольной компонент полного дипольного момента.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-0333833) и фонда INTAS (грант 94-4404).

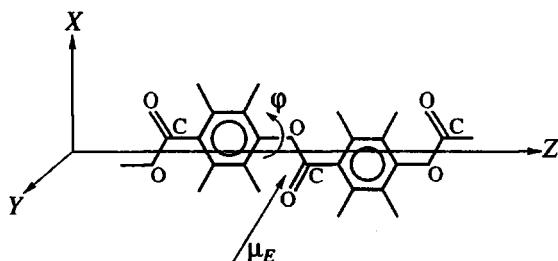


Рис. 1. *цис*-Конформация цепи ППГК. Вращение эфирных групп вокруг длинной связи основной цепи обозначено изогнутой стрелкой.

Kalika и Yoon [5] исследовали диэлектрическую релаксацию ППГК в области перехода из кристаллической фазы в фазу, подобную смектику *E*, начинаящегося при 325°C. Они измерили зависимость диэлектрической проницаемости от частоты и получили значение инкремента диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$. Здесь ϵ_0 – статическая проницаемость, а ϵ_∞ – проницаемость при бесконечно высокой частоте. Измеренное значение инкремента диэлектрической проницаемости находится в пределах от 0.7 до 1.0 для различных образцов. Оно сопоставлено со значением, рассчитанным с помощью формулы Онзагера [6] для изотропной системы свободно вращающихся диполей, дипольный момент каждого из которых равнялся поперечной проекции дипольного момента одной эфирной группы. Полученный результат был интерпретирован в рамках наглядного модельного подхода, когда одна часть диполей совершает свободное незаторможенное вращение, а другая – полностью неподвижна. Таким образом, была рассчитана эффективная доля свободно вращающихся диполей, меняющаяся в пределах 0.18–0.25 для разных образцов.

В действительности, несмотря на небольшие дефекты в образце ППГК, при рассматриваемых температурах образуется достаточно плотно упакованная кристаллическая решетка, для которой наличие заметной доли свободно вращающихся групп маловероятно. Поэтому изучили другую более реалистичную динамическую модель, отвечающую суперпозиции различных типов колебательных движений, совместимых с кристаллической решеткой.

Цель настоящей работы – рассмотреть вклад в инкремент диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ от одной длинной цепи ППГК, включенной в кристаллическое окружение. Для описания движений эфирных групп применен упрощенный подход, основанный на модели упругосвязанных ротораторов, взаимодействующих с внешним молекулярным полем (с кристаллическим окружением). Этот подход позволяет оценить вклад кру-

тильных колебаний эфирных групп различного типа в флуктуации как поперечной, так и продольной компонент полного дипольного момента цепи ППГК. Если рассматривать только вращения эфирных групп вокруг длинных связей основной цепи (рис. 1), то учитываются только флуктуации поперечной компоненты полного дипольного момента цепи, поскольку продольные проекции эфирных групп не меняются при таком типе вращательных движений. Чтобы учесть изменения продольной компоненты M , необходимо рассмотреть вращения вокруг эфирной связи. Согласно результатам расчетов внутримолекулярной энергии ППГК для этого типа движений возможны лишь колебания с очень малой амплитудой [7], но вклад этих колебаний в диэлектрическую релаксацию ППГК может оказаться существенным.

МОДЕЛЬ

Из известной теории Онзагера (справедливой для изотропных систем, состоящих из молекул со свободным незаторможенным вращением) следует, что между инкрементом диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ и дипольным моментом μ_E данной группы (в вакууме) существует соотношение

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi N}{3k_B T} \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty} \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \mu_E^2, \quad (1)$$

где N – число дипольных групп.

В соответствии с подходами Кирквуда–Фролиха [6], учитывающими межмолекулярные взаимодействия и заторможенность вращения, отношение измеренного на опыте значения инкремента диэлектрической проницаемости к его значению, рассчитанному по формуле Онзагера (1), дает корреляционный фактор g , зависящий от структуры полимера и типа упорядочения

$$g = \frac{\langle \delta M^2 \rangle}{N \mu_E^2}, \quad \langle \delta M^2 \rangle = \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \quad (2)$$

Здесь $\langle \delta M^2 \rangle$ – флуктуации полного дипольного момента M (угловые скобки обозначают среднее значение функции), $N \mu_E^2$ – значение $\langle \delta M^2 \rangle$ для длинной цепи при отсутствии статистических корреляций между диполями.

Рассмотрим возможные типы колебательных локальных движений для заданной эфирной группы. Введем декартову координатную систему с осью Z , совпадающей с осью цепи (рис. 2). В равновесии вектор дипольного момента каждой эфирной группы расположен в плоскости XZ и составляет угол Θ_0 с осью Z таким образом, что

знак проекции дипольного момента на ось *X* альтернирует для соседних вдоль цепи эфирных групп. Если вектор дипольного момента отклоняется от плоскости *XZ*, то его проекция на плоскость *XY* составляет азимутальный угол $\phi \in [0, 2\pi]$ с осью *X*. Полагая, что полярный Θ и азимутальный ϕ углы мало отклоняются от своих равновесных значений Θ_0 и $\phi_0 = 0$ (или π), движение эфирной группы может быть разделено на два независимых движения: вращение вокруг оси *Z*, связанное с изменением азимутального угла ϕ при $\Theta = \text{const}$, и колебания, обусловленные небольшими изменениями полярного угла Θ в плоскости *XZ*. Эти движения будем называть поперечными и продольными соответственно; заметим, что названия несколько условны, так как при изменении полярного угла изменяется не только продольная, но и *x*-компоненты дипольного момента эфирной группы. При таком рассмотрении флукутации поперечной компоненты дипольного момента цепи $\delta M_T = f(\phi_j)$, где ϕ_j – малое отклонение угла вращения *j*-й эфирной группы от его равновесного значения ϕ_0 , а флукутации продольной компоненты $\delta M_L = f(\theta_i)$, где θ_i – малое отклонение полярного угла от его равновесного значения Θ_0 для *i*-й эфирной группы.

В разрабатываемом подходе предполагается, что крутильные колебания, контролирующие изменения азимутального угла, и изгибы движения, контролирующие изменения полярного угла, в первом приближении независимы, и потенциальная энергия цепи

$$U(\phi, \theta) = U_1(\phi) + U_2(\theta) \quad (3)$$

не зависит от произведений $\phi_j \theta_i$.

Тогда потенциальная энергия $U_1(\phi)$ представляется в виде

$$U_1(\phi) = \frac{1}{2} K_1 \sum_{j=1}^N (\phi_j - \phi_{j-1})^2 + \frac{1}{2} K_2 \sum_{j=1}^N \phi_j^2, \quad (4)$$

где силовая константа K_1 определяет взаимодействие между упруго связанными ротаторами вдоль основной цепи ППГК, а силовая константа K_2 – взаимодействие звеньев выделенной цепи с кристаллическим окружением.

Соответственно потенциальная энергия $U_2(\theta)$ дается сходным выражением

$$U_2(\theta) = \frac{1}{2} K'_1 \sum_{j=1}^N (\theta_j - \theta_{j-1})^2 + \frac{1}{2} K'_2 \sum_{j=1}^N \theta_j^2, \quad (5)$$

где силовая константа K'_1 определяет взаимодействие между упруго связанными ротаторами вдоль цепи, а силовая константа K'_2 – взаимодей-

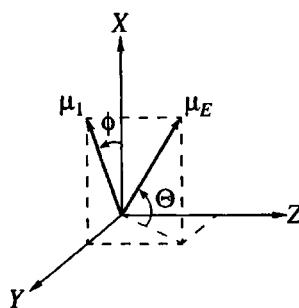


Рис. 2. Дипольный момент эфирной группы и его поперечная проекция на плоскость *XY*.

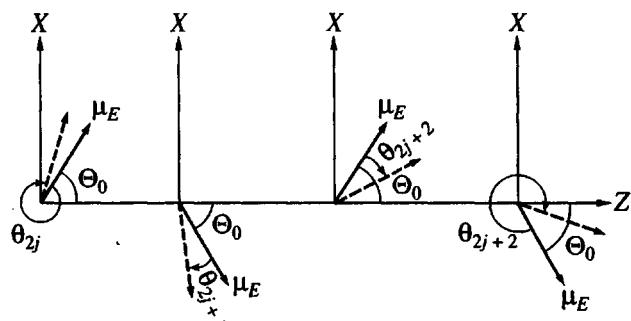


Рис. 3. Схема поперечных колебаний в цепи ППГК.

ствие звеньев этой цепи с кристаллическим окружением.

Таким образом, в общем случае рассмотренная динамическая модель описывается четырьмя силовыми константами: K_1, K'_1 и K_2, K'_2 .

ФЛУКТУАЦИИ ПОПЕРЕЧНОЙ КОМПОНЕНТЫ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА ЦЕПИ

В этом случае полярный угол Θ не меняется, т.е. изменяются только углы вращения $\phi_j \in [0, 2\pi]$. Они отсчитываются от равновесных значений, которые для четных эфирных групп совпадают с положительным направлением оси *X*, а для нечетных групп – с отрицательным (рис. 3). Для удобства рассмотрим четное число эфирных групп в цепи так, что $N = 2k$. Для *x*- и *y*-проекций полного дипольного момента имеем

$$M_x = \mu_1 \sum_{j=1}^k (\cos \phi_{2j} - \cos \phi_{2j-1}), \quad (6)$$

$$M_y = \mu_1 \sum_{j=1}^k (\sin \phi_{2j} - \sin \phi_{2j-1}),$$

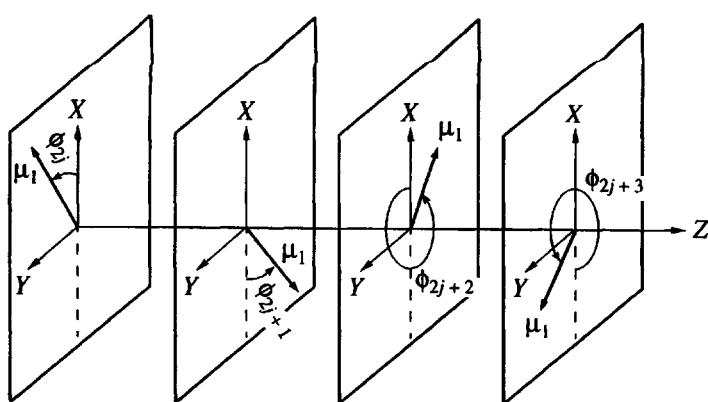


Рис. 4. Схема продольных колебаний в цепи ППГК.

где $\mu_1 = \mu_E \sin \Theta_0$ представляет собой поперечную проекцию вектора дипольного момента эфирной группы, т.е. компоненту в плоскости XY .

Из свойств симметрии рассмотренного распределения дипольных моментов видно, что $\langle M_x \rangle = \langle M_y \rangle = 0$, и следовательно

$$\langle \delta M^2 \rangle_T = \langle M^2 \rangle_T = \langle M_x^2 \rangle + \langle M_y^2 \rangle \quad (7)$$

Среднеквадратичные значения $\langle M_x^2 \rangle$ и $\langle M_y^2 \rangle$ определяются выражениями

$$\frac{\langle M_x^2 \rangle}{\mu_1^2} = \sum_{j=1}^{N=2k} \langle \cos^2 \phi_j \rangle + \sum_{j=1}^k \sum_{l>j}^k \{ \langle \cos(\phi_{2j} - \phi_{2l}) \rangle + \\ + \langle \cos(\phi_{2j} + \phi_{2l}) \rangle \} + \sum_{j=1}^k \sum_{l>j}^k \{ \langle \cos(\phi_{2j-1} - \phi_{2l-1}) \rangle + \\ + \langle \cos(\phi_{2j-1} + \phi_{2l-1}) \rangle \} - \quad (8)$$

$$- \sum_{j=1}^k \sum_{l=1}^k \{ \langle \cos(\phi_{2j} - \phi_{2l-1}) \rangle + \langle \cos(\phi_{2j} + \phi_{2l-1}) \rangle \}$$

$$\frac{\langle M_y^2 \rangle}{\mu_1^2} = \sum_{j=1}^{N=2k} \langle \sin^2 \phi_j \rangle + \sum_{j=1}^k \sum_{l>j}^k \{ \langle \cos(\phi_{2j} - \phi_{2l}) \rangle - \\ - \langle \cos(\phi_{2j} + \phi_{2l}) \rangle \} + \sum_{j=1}^k \sum_{l>j}^k \{ \langle \cos(\phi_{2j-1} - \phi_{2l-1}) \rangle - \\ - \langle \cos(\phi_{2j-1} + \phi_{2l-1}) \rangle \} - \quad (9)$$

$$- \sum_{j=1}^k \sum_{l=1}^k \{ \langle \cos(\phi_{2j} - \phi_{2l-1}) \rangle - \langle \cos(\phi_{2j} + \phi_{2l-1}) \rangle \}$$

и флюктуации поперечной компоненты полного дипольного момента $\langle \delta M^2 \rangle_T$ представляются в форме

$$\frac{\langle \delta M^2 \rangle_T}{\mu_1^2} = N + 2 \sum_{j=1}^k \sum_{l>j}^k \{ \langle \cos(\phi_{2j} - \phi_{2l}) \rangle + \\ + \langle \cos(\phi_{2j-1} - \phi_{2l-1}) \rangle \} - \quad (10) \\ - 2 \sum_{j=1}^k \sum_{l=1}^k \langle \cos(\phi_{2j} - \phi_{2l-1}) \rangle$$

ФЛУКТУАЦИИ ПРОДОЛЬНОЙ КОМПОНЕНТЫ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА ЦЕПИ

Теперь азимутальные углы ϕ_j не меняются и рассматривается вклад только продольных движений в флюктуации полного дипольного момента, зависящих от отклонений θ_i полярных углов от их равновесных значений. Как и раньше, удобно рассматривать четное число эфирных групп в цепи (рис. 4). Для x - и z -проекций полного дипольного момента получаем

$$M_x = \mu_E \sum_{j=1}^k [\sin(\Theta_0 - \theta_{2j}) - \sin(\Theta_0 + \theta_{2j-1})] \quad (11)$$

$$M_z = \mu_E \sum_{j=1}^k [\cos(\Theta_0 - \theta_{2j}) + \cos(\Theta_0 + \theta_{2j-1})] \quad (12)$$

Из симметрии распределения дипольных моментов следует, что $\langle M_x \rangle = 0$, и тогда

$$\langle \delta M^2 \rangle_L = \langle M_x^2 \rangle + \langle M_z^2 \rangle - \langle M \rangle_L^2, \quad (13)$$

где

$$\langle M \rangle_L = \mu_E \cos \Theta_0 \sum_{j=1}^N \langle \cos \theta_j \rangle \quad (14)$$

В случае длинной цепи $\langle \cos \theta_j \rangle$ не зависит от j , и

$$\langle M \rangle_L = N \mu_E \cos \Theta_0 \langle \cos \theta_j \rangle \quad (15)$$

Среднеквадратичные величины $\langle M_x^2 \rangle$ и $\langle M_z^2 \rangle$ даются соотношениями

$$\frac{\langle M_x^2 \rangle}{\mu_E^2} = \sum_{j=1}^k \{ \langle \sin^2(\Theta_0 - \theta_{2j}) \rangle + \langle \sin^2(\Theta_0 + \theta_{2j-1}) \rangle \} +$$

$$+ 2 \sum_{j=1}^k \sum_{l>j}^k \langle \sin(\Theta_0 - \theta_{2j}) \sin(\Theta_0 - \theta_{2l}) \rangle + \quad (16)$$

$$+ 2 \sum_{j=1}^k \sum_{l>j}^k \langle \sin(\Theta_0 + \theta_{2j-1}) \sin(\Theta_0 + \theta_{2l-1}) \rangle -$$

$$- 2 \sum_{j=1}^k \sum_{l=1}^k \{ \langle \sin(\Theta_0 - \theta_{2j}) \sin(\Theta_0 + \theta_{2l-1}) \rangle \}$$

$$\frac{\langle M_z^2 \rangle}{\mu_E^2} = \sum_{j=1}^k \{ \langle \cos^2(\Theta_0 - \theta_{2j}) \rangle +$$

$$+ \langle \cos^2(\Theta_0 + \theta_{2j-1}) \rangle \} +$$

$$+ 2 \sum_{j=1}^k \sum_{l>j}^k \langle \cos(\Theta_0 - \theta_{2j}) \cos(\Theta_0 - \theta_{2l}) \rangle + \quad (17)$$

$$+ 2 \sum_{j=1}^k \sum_{l>j}^k \langle \cos(\Theta_0 + \theta_{2j-1}) \cos(\Theta_0 + \theta_{2l-1}) \rangle -$$

$$- \sum_{j=1}^k \sum_{l=1}^k \{ \langle \cos(\Theta_0 - \theta_{2j}) \cos(\Theta_0 + \theta_{2l-1}) \rangle \}$$

Таким образом, выражение для флуктуаций продольной компоненты полного дипольного момента с учетом формул (13), (15)–(17) приводится к виду

$$\frac{\langle \delta M^2 \rangle_L}{\mu_E^2} = N + 2 \sum_{j=1}^k \sum_{l>j}^k \{ \langle \cos(\theta_{2j} - \theta_{2l}) \rangle + \langle \cos(\theta_{2j-1} - \theta_{2l-1}) \rangle \} + 2 \cos 2\Theta_0 \times \quad (18)$$

$$\times \sum_{j=1}^k \sum_{l=1}^k \langle \cos(\theta_{2j} - \theta_{2l-1}) \rangle - [N \cos \Theta_0 \langle \cos \theta_j \rangle]^2$$

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ ДЛЯ ЦЕПОЧКИ РОТАТОРОВ

Как следует из уравнений (10) и (18), для того, чтобы определить $\langle \delta M^2 \rangle_T$ и $\langle \delta M^2 \rangle_L$, необходимо найти средние значения $\langle \cos \phi_j \rangle$, $\langle \cos(\phi_j - \phi_l) \rangle$, $\langle \cos \theta_j \rangle$ и $\langle \cos(\theta_j - \theta_l) \rangle$ при помощи функций распределения $\Phi_1(\phi) = \exp(-U_1(\phi)/k_B T)$ и $\Phi_2(\theta) = \exp(-U_2(\theta)/k_B T)$ соответственно.

Ввиду сходства выражений для средних величин как функций от θ_i и ϕ_j более подробно опишем процедуру оценки средних корреляционных функций для углов вращения ϕ_j , а затем применим полученные результаты к оценке $\langle \cos \theta_j \rangle$ и $\langle \cos(\theta_j - \theta_l) \rangle$.

Для цепи со свободными концами линейное преобразование от координат ϕ_j к нормальным координатам q_s имеет вид

$$\phi_j = \frac{q_0}{\sqrt{N}} + \left(\frac{2}{N} \right)^{1/2} \sum_{s=1}^{N-1} \cos \frac{(2j+1)\pi s}{2N} q_s \quad (19)$$

Здесь нормальная координата q_0 описывает вращение цепи как целого.

При таком преобразовании потенциальная энергия $U_1(\phi)$ (4) диагонализуется

$$U(q) = \frac{1}{2} \sum_{s=0}^{N-1} \lambda_s q_s^2, \quad (20)$$

где собственные значения потенциальной функции

$$\lambda_s = 4K_1 \sin^2 \left(\frac{\pi s}{2N} \right) + K_2 \quad (21)$$

Тогда

$$\langle \cos \phi_j \rangle = \langle \exp(i\phi_j) \rangle = I^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \times$$

$$\times \exp \left\{ i \left[\frac{q_0}{\sqrt{N}} + \left(\frac{2}{N} \right)^{1/2} \sum_{s=1}^{N-1} \cos \frac{(2j+1)\pi s}{2N} q_s \right] \right\} \times \quad (22)$$

$$\times \exp \left\{ -\frac{1}{2k_B T} \left[K_2 q_0^2 + \sum_{s=1}^{N-1} \lambda_s q_s^2 \right] \right\} \prod_{s=0}^{N-1} dq_s$$

Здесь

$$I = \int \exp(-U(q)/k_B T) dq = \prod_{s=0}^{N-1} \left(\pi \frac{2k_B T}{\lambda_s} \right)^{1/2} \quad (23)$$

представляет собой нормализационную константу. Учитывая, что потенциальная энергия (20) является квадратичной гауссовой формой и что рассматриваются только небольшие относительные колебания (так как $K_{1,2} \gg k_B T$), мы можем распространить, как это обычно делается, пределы интегрирования q от $-\infty$ до ∞ [8] и тогда получим

$$\langle \cos \phi_j \rangle = \exp\left(-\frac{k_B T}{2NK_2}\right) \times \\ \times \exp\left(-\frac{k_B T}{2N} \sum_{s=1}^{N-1} \frac{\cos^2 \frac{(2j+1)\pi s}{2N}}{2K_1 \sin^2 \frac{\pi s}{2N} + \frac{1}{2} K_2}\right) \quad (24)$$

Далее, упрощая это выражение, переходим для достаточно длинной цепи от суммы $\sum_{s=1}^{N-1}$ к интегралу $(N/\pi) \int_0^\pi dx, x = \pi s/N$

$$\sum_{s=1}^{N-1} \frac{\cos^2 \frac{(2j+1)\pi s}{2N}}{2K_1 \sin^2 \frac{\pi s}{2N} + \frac{1}{2} K_2} \approx \frac{1}{2K_1} \frac{N}{\pi} \times \\ \times \int_0^\pi \frac{1 + \cos(2j+1)x}{1 + \frac{K_2}{2K_1} - \cos x} dx = \frac{N}{2K_1} \frac{1 + 0(\eta^N)}{\left[\left(\frac{K_2}{2K_1} \right)^2 + \frac{K_2}{K_1} \right]^{1/2}}, \quad (25)$$

полагая, что

$$\eta = 1 + \frac{K_2}{2K_1} - \left[\left(\frac{K_2}{2K_1} \right)^2 + 2 \left(\frac{K_2}{2K_1} \right) \right]^{1/2} < 1, \quad (26)$$

так что $\eta^N \ll 1$.

Таким образом, $\langle \cos \phi_j \rangle$ приводится к виду

$$\langle \cos \phi_j \rangle = \exp\left(-\frac{k_B T}{2NK_2}\right) \times \\ \times \exp\left(-\frac{k_B T}{4K_1} \left[\left(\frac{K_2}{2K_1} \right)^2 + 2 \left(\frac{K_2}{2K_1} \right) \right]^{-1/2}\right) \quad (27)$$

Удобно ввести безразмерные параметры:

$$\alpha = \frac{k_B T}{K_2}, \quad \beta = \frac{k_B T}{2K_1}, \quad \gamma = \frac{\beta}{\alpha} = \frac{K_2}{2K_1} \quad (28)$$

Тогда для $\langle \cos \phi_j \rangle$ окончательно получим

$$\langle \cos \phi_j \rangle = \exp\left(-\frac{\alpha}{2N}\right) \exp\left(-\frac{\beta}{2} [\gamma^2 + 2\gamma]^{-1/2}\right) \quad (29)$$

Усреднение $\langle \cos(\phi_j - \phi_l) \rangle$ проводим аналогично и в результате имеем

$$\langle \cos(\phi_j - \phi_l) \rangle = \\ = \exp\left\{-\beta \frac{1 - [1 + \gamma - (\gamma^2 + 2\gamma)^{1/2}]^{|j-l|}}{(\gamma^2 + 2\gamma)^{1/2}}\right\}, \quad (30)$$

где α, β, γ определяются уравнением (28).

Рассмотрим некоторые предельные случаи.

1. Связанные ротаторы выделенной цепи не взаимодействуют с кристаллическим окружением, т.е. $\alpha \rightarrow \infty$ ($\gamma \rightarrow 0$), тогда

$$\langle \cos \phi_j \rangle \rightarrow 0 \quad (31)$$

$$\langle \cos(\phi_j - \phi_l) \rangle \rightarrow \exp(-|j-l|\beta) \quad (32)$$

Этот результат совпадает с точным решением для системы связанных ротаторов [8] с потенциальной энергией

$$U_1(\phi) = \frac{1}{2} K_1 \sum_{j=1}^N (\phi_j - \phi_{j-1})^2,$$

зависящей только от углов между соседними ротаторами. В этом случае $\langle \cos(\phi_j - \phi_{j-1}) \rangle = \eta^{|j-l|}$, где $\eta = \langle \cos(\phi_j - \phi_{j-1}) \rangle$ — средний косинус угла между соседними ротаторами.

2. Ротаторы не связаны между собой и взаимодействуют только с кристаллическим окружением, т.е. $\beta \rightarrow \infty$ ($\gamma \rightarrow \infty$):

$$\langle \cos \phi_j \rangle \rightarrow \exp(-\alpha/2) \quad (33)$$

$$\langle \cos(\phi_j - \phi_l) \rangle \rightarrow \langle \cos \phi_j \rangle \langle \cos \phi_l \rangle \rightarrow \exp(-\alpha) \quad (34)$$

Иными словами $\langle \cos(\phi_j - \phi_l) \rangle$ не зависит от $|j-l|$.

Выражение (33), как и следовало ожидать, совпадает с точным решением для системы несвязанных ротаторов, взаимодействующих с кристаллическим окружением. Для такой системы

$K_1 = 0$ и потенциальная энергия представляется в форме

$$U_1(\phi) = \frac{1}{2} K_2 \sum_{j=1}^N \phi_j^2 \quad (35)$$

Вычисление средних корреляционных функций для отклонений θ_j проводится подобным образом: выполняется линейное преобразование от координат θ_j к нормальным координатам (19). При таком преобразовании потенциальная энергия $U_2(\theta)$ (5) принимает диагональную форму (20) с собственными значениями, равными

$$\lambda'_s = 4K'_1 \sin^2\left(\frac{\pi s}{2N}\right) + K'_2 \quad (36)$$

После усреднения выражений (22), (25) и перехода от суммы к интегралу (что, как и ранее, справедливо для достаточно длинных цепей) получаем выражения, аналогичные выражениям, выведенным для углов вращения ϕ_j (29), (30), с той лишь разницей, что силовые константы K_1 и K_2 заменены на константы K'_1 и K'_2 .

РАСЧЕТ ФЛУКТУАЦИЙ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА ЦЕПИ

Для расчета $\langle \delta M^2 \rangle_T$ и $\langle \delta M^2 \rangle_L$ можно использовать приближение, позволяющее упростить суммирование в уравнениях (10), (18), справедливое, когда показатель экспоненты в формуле (37) много меньше единицы, уже при $|j - l| = 1$:

$$\begin{aligned} & \exp\left\{\frac{[1 + \gamma - (\gamma^2 + 2\gamma)^{1/2}]^{|j-l|}}{(\gamma^2 + 2\gamma)^{1/2}} \beta\right\} \approx \\ & \approx 1 + \frac{[1 + \gamma - (\gamma^2 + 2\gamma)^{1/2}]^{|j-l|}}{(\gamma^2 + 2\gamma)^{1/2}} \beta \end{aligned} \quad (37)$$

Как видно из рис. 5, для достаточно больших значений силовой константы K_2 , таких, что $K_2 \gg k_B T$ (а именно такая оценка величины K_2 будет получена нами ниже), этот показатель действительно мал и оказывается меньше 0.1. Поскольку величина $0 \leq 1 + \gamma - (\gamma^2 + 2\gamma)^{1/2} \leq 1$, приближение (37) тем более справедливо для любых $|j - l| > 1$.

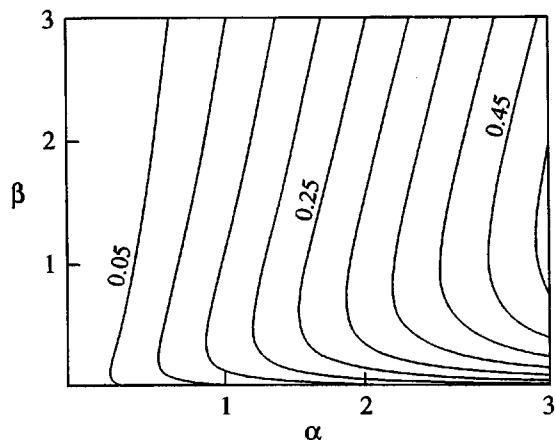


Рис. 5. Контурная карта для зависимости показателя экспоненты в уравнении (37) от α и β для $|j - l| = 1$. Интервал между контурами равен 0.05.

Тогда из уравнения (10) с использованием соотношения (37) получаем

$$\begin{aligned} \frac{\langle \delta M^2 \rangle_T}{\mu_1^2} & \approx N + 4 \sum_{j=1}^k \sum_{l>j}^k (a + b\eta^{2(l-j)}) - \\ & - 2 \sum_{j=1}^k \sum_{l=1}^k (a + b\eta^{2(j-l)+1}), \end{aligned} \quad (38)$$

где

$$\begin{aligned} a & = \exp(-\beta[\gamma^2 + 2\gamma]^{-1/2}), \quad b = a\beta[\gamma^2 + 2\gamma]^{-1/2}, \\ \eta & = 1 + \gamma - [\gamma^2 + 2\gamma]^{1/2} \end{aligned}$$

Если цепь достаточно длинная, то можно использовать выражение для бесконечной геометрической прогрессии, и в пренебрежении малыми членами окончательно получаем для флуктуаций поперечной компоненты дипольного момента цепи

$$\frac{\langle \delta M^2 \rangle_T}{N\mu_1^2} \approx 1 - a - 2b \frac{\eta}{1+\eta} = \quad (39)$$

$$= 1 - \exp(-\beta[\gamma^2 + 2\gamma]^{-1/2}) \left(1 + \beta[\gamma^2 + 2\gamma]^{-1/2} \frac{2\eta}{1+\eta} \right)$$

Полагая, что $K'_2 \gg k_B T$, и следовательно, справедливо соотношение (37), получаем из

уравнения (18) соответствующее выражение для продольной компоненты

$$\begin{aligned} \frac{\langle \delta M^2 \rangle_L}{\mu_E^2} &\approx N - N^2 \cos^2 \Theta_0 \exp\left(-\frac{\alpha'}{N}\right) a' + \\ &+ 4 \sum_{j=1}^k \sum_{l>j}^k (a' + b'(\eta')^{2(l-j)}) + 2 \cos 2\Theta_0 \times \quad (40) \\ &\times \sum_{j=1}^k \sum_{l=1}^k (a' + b'(\eta')^{2(j-l)+1}), \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} a' &= \exp(-\beta'[(\gamma')^2 + 2\gamma']^{-1/2}), \\ b' &= a'\beta'[(\gamma')^2 + 2\gamma']^{-1/2}, \\ \eta' &= 1 + \gamma' - [(\gamma')^2 + 2\gamma']^{1/2} \end{aligned}$$

Появление в выражении (40) дополнительного по сравнению с формулой (38) члена, содержащего $\exp\left(-\frac{\alpha'}{N}\right)$, связано с наличием нулевой нормальной моды, описывающей вращение цепи как целого. При расчете флуктуаций поперечной компоненты дипольного момента цепи вклад от этой моды исчезает из-за взаимной компенсации поперечных проекций дипольных моментов эфирных групп. Так как цепь обладает значительной продольной проекцией M , при расчете $\langle \delta M^2 \rangle_L$ вклад от нулевой нормальной моды оказывается существенным.

Применяя выражение для бесконечной геометрической прогрессии и пренебрегая малыми членами, получаем окончательно для флуктуаций продольной компоненты дипольного момента цепи:

$$\begin{aligned} \frac{\langle \delta M^2 \rangle_L}{N\mu_E^2} &\approx 1 - a' + \cos^2 \Theta_0 \alpha' a' + 2b \frac{\eta'(\eta' + \cos 2\Theta_0)}{1 - (\eta')^2} = \\ &= 1 - \exp(-\beta'[(\gamma')^2 + 2\gamma']^{-1/2}) \times \quad (41) \end{aligned}$$

$$\times \left(1 - \beta'[(\gamma')^2 + 2\gamma']^{-1/2} \frac{2\eta'(\eta' + \cos 2\Theta_0)}{1 - (\eta')^2} - \cos^2 \Theta_0 \alpha'\right)$$

При выводе последнего уравнения мы использовали также условие

$$\exp(-\alpha'_2/N) \approx 1 - \alpha'_2/N,$$

справедливое в случае достаточно длинных цепей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При сравнении результатов, полученных для рассмотренной модели, с экспериментальными данными и при использовании формул (1), (2) надо учитывать значение полного дипольного момента эфирной группы $\mu_E = 1.7D$ вместо его поперечной проекции $\mu_1 = 1.43D$. Тогда корреляционный параметр g [6] станет равным 0.15 ± 0.03 , т.е. меньше, чем значение, полученное в работе [5] (при подходе [5] параметр g имел физический смысл доли свободно вращающихся диполей).

Для сопоставления значений $\langle \delta M^2 \rangle$ и флуктуаций углов со значениями $\Delta\epsilon$, полученными из экспериментальных данных [5], а также с результатами моделирования методом молекулярной механики [9] следует провести оценки величин K_1 и K_2 . Оценка величины K_1 может быть получена из зависимости торсионной энергии от угла вращения (рассчитанной ранее с помощью метода квантовой механики АМ1) для вращения вокруг длинных связей главной цепи ППГК [7]. Отклонение угла вращения на 15° от его равновесного значения соответствует возрастанию торсионной энергии примерно на $0.2\text{--}0.3k_B T$. Это дает значение K_1 , лежащее между 5 и $10k_B T$ (или $\beta \sim 0.1$). Оценка K_2 может быть получена из экспериментальных данных по диэлектрической релаксации [5], а именно из значения энергии активации, отвечающей размораживанию движений диполей, в некристаллических областях низкотемпературной фазы ППГК. Можно считать, что локальная структура в высокотемпературной упорядоченной фазе близка к локальной структуре в некристаллической области низкотемпературной фазы. Энергия активации оказалась равной ~ 57 кДж/моль. Полагая определенный вид зависимости потенциальной энергии от угла вращения (например, $U_1(\phi) \sim \sin^2(\phi)$), можно получить связь между высотой потенциального барьера и значением K_2 . Такая оценка приводит к значению $K_2 \sim 20k_B T$ (или $\alpha \sim 0.1$).

Сначала рассмотрим вклад только поперечных крутильных колебаний эфирных групп в флуктуацию полного дипольного момента. Корреляционный параметр $g = g_T$ для поперечных крутильных колебаний может быть рассчитан как

$$g_T = \left(\frac{\langle \delta M^2 \rangle_T}{N\mu_1^2} \right) \left(\frac{\mu_1^2}{\mu_E^2} \right), \quad (42)$$

где $\langle \delta M^2 \rangle_T / (N\mu_1^2)$ дается уравнением (39). Необходимо учесть, что вектор дипольного момента эфирной группы образует угол $\Theta_0 = 57^\circ$ [10] с осью цепи Z , так что $\mu_1 = \sin(57^\circ)\mu_E$. Зависимость корреляционного параметра g_T от безразмерных

параметров α и β представлена на рис. 6 в виде контурной карты. Как видно, флуктуации поперечной проекции полного дипольного момента увеличиваются с ростом α и β , т.е. с уменьшением взаимодействий обоих типов. Приведенная выше величина $g = 0.15 \pm 0.3$, полученная из эксперимента по диэлектрической релаксации [5], соответствует значениям α и β , большим 0.3, в то время как значениям α и β , полученным из наших оценок, отвечает величина g лишь порядка 0.03. Следовательно, изучение только флуктуаций поперечной компоненты дипольного момента цепи явно недостаточно для описания экспериментально наблюдаемой Kalika и Yoon [5] диэлектрической релаксации ППГК.

Определенный вариант поперечных крутильных колебаний рассматривался в модели полиэфира, использованной в моделировании методом молекулярной механики [9], где допускалось вращение вокруг длинных связей основной цепи ППГК (рис. 1). В этом исследовании были получены среднеквадратичные отклонения углов вращения ϕ от их средних значений, оказавшиеся равными $\sim 15^\circ - 20^\circ$.

Среднеквадратичное отклонение угла вращения ϕ от его равновесного значения (равного 0 или π)

$$\langle \Delta\phi^2 \rangle^{1/2} = [2(1 - \cos\phi)]^{1/2} \frac{180}{\pi}$$

может быть рассчитано и в рамках нашей модели при помощи уравнения (29). Зависимость среднеквадратичного отклонения от безразмерных параметров α и β представлена на рис. 7 в виде контурной карты. Оцененные значения α и β отвечают $\langle \Delta\phi^2 \rangle^{1/2} \approx 14^\circ$. Этот результат хорошо согласуется со значениями $\langle \Delta\phi^2 \rangle^{1/2}$, полученными в работе [9]. Таким образом, используемые оценки величин силовых констант K_1 и K_2 оказались вполне хорошими при описании поперечных крутильных колебаний эфирных групп в цепи ППГК. Однако если вернуться к зависимости g_T от α и β , представленной на рис. 6, видно, что для получения величины $\langle \delta M^2 \rangle$, отвечающей экспериментальным данным, необходимо учесть еще продольные крутильные колебания этих групп.

Вклад только продольных крутильных колебаний эфирных групп во флуктуации полного дипольного момента, оцененный из формулы (41), представлен на рис. 8. В этом случае корреляционный параметр $g = g_L$

$$g_L = \frac{\langle \delta M^2 \rangle_L}{N\mu_E^2} \quad (43)$$

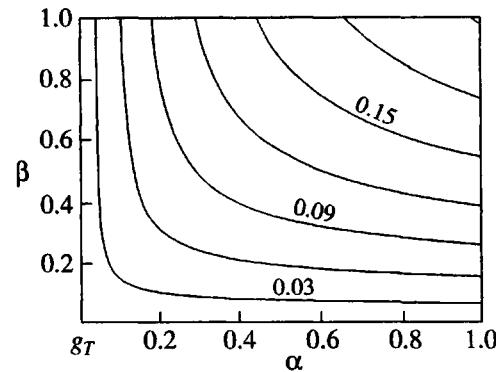


Рис. 6. Контурная карта для зависимости корреляционного параметра g_T от α и β . Интервал между контурами равен 0.03.

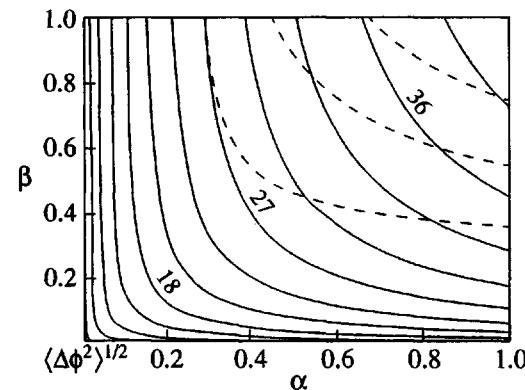


Рис. 7. Совмещение двух контурных карт. Сплошными линиями представлена контурная карта для зависимости среднеквадратичного отклонения $\langle \Delta\phi^2 \rangle^{1/2}$ от α и β . (Интервал между линиями равен 3.) Штриховые линии отвечают контурам $g_T = 0.12, 0.15$ и 0.18 .

может быть получен из уравнения (41). Как видно из контурной карты, флуктуации продольной компоненты дипольного момента цепи увеличиваются с ростом α' , т.е. с уменьшением взаимодействия с кристаллическим окружением. Зависимость этих флуктуаций от β' носит более сложный характер: они практически не зависят от β' при $\alpha' < 0.2$, увеличиваются с ростом β' при $0.2 < \alpha' < 0.5$, а при $\alpha' > 0.5$ вначале немного уменьшаются с ростом β' , а затем, пройдя через минимум, возрастают. Зависимость $g_L(\beta')$ качественно отличается от зависимости $g_T(\beta)$. Это связано с разными типами симметрии распределений проекций дипольных моментов эфирных групп, участвующих в поперечных и продольных крутильных колебаниях.

Так как мы не располагаем данными, из которых можно было бы непосредственно оценить

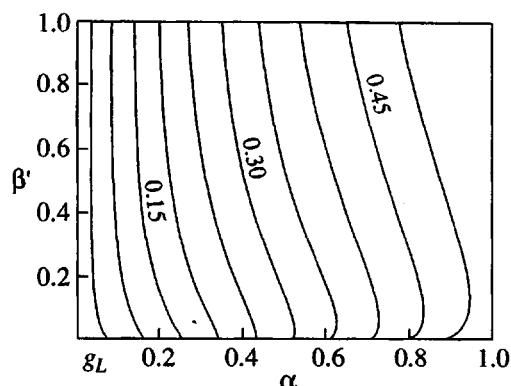


Рис. 8. Контурная карта для зависимости корреляционного параметра g_L от α' и β' . Интервал между линиями равен 0.03.

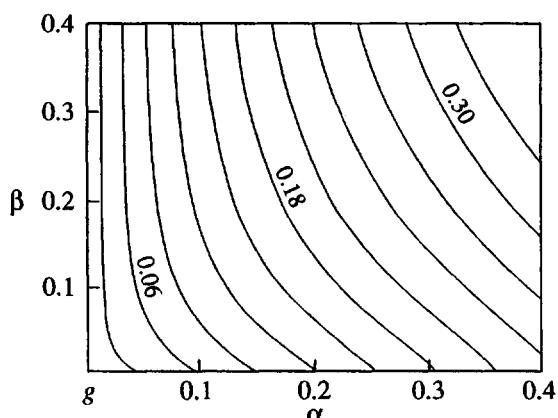


Рис. 9. Контурная карта для зависимости корреляционного параметра g от α и β . Интервал между контурами равен 0.03.

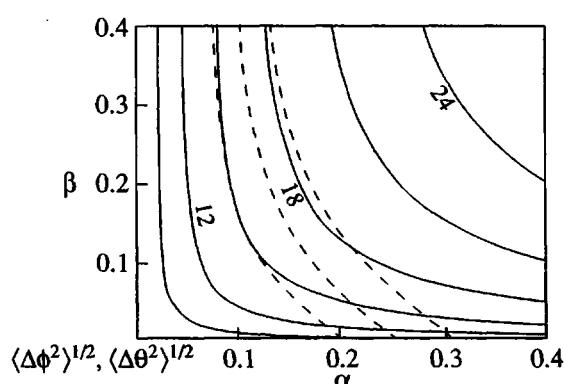


Рис. 10. Совмещение двух контурных карт. Сплошными линиями представлена зависимость среднеквадратичных отклонений $\langle \Delta\phi^2 \rangle^{1/2}$ и $\langle \Delta\theta^2 \rangle^{1/2}$ от α и β . (Интервал между контурами равен 3.) Штриховые линии отвечают $g = 0.12, 0.15$ и 0.18 .

величины K'_1 и K'_2 , будем рассматривать простейший случай, когда $K'_1 = K_1$, а $K'_2 = K_2$ (поскольку в принципе силовые константы $K'_{1,2}$ и $K_{1,2}$ определяются сходными взаимодействиями). Использованным выше оценкам $\alpha \sim 0.1$ и $\beta \sim 0.1$ отвечает g порядка 0.09. Существенным является то обстоятельство, что продольные флюктуации оказываются не только сравнимыми по величине с поперечными флюктуациями, но даже превышают их в ~ 3 раза при заданных значениях силовых констант. Таким образом, продольные флюктуации не могут быть исключены из рассмотрения при описании диэлектрической релаксации ППГК.

В случае, когда и поперечные и продольные крутильные колебания дают вклад во флюктуации полного дипольного момента цепи ППГК, корреляционный параметр $g = g_T + g_L$ (42), (43). Зависимости g и соответствующего среднеквадратичного отклонения $\langle \Delta\phi^2 \rangle^{1/2}$ (или отклонения $\langle \Delta\theta^2 \rangle^{1/2}$, которое является тем же функционалом, что и $\langle \Delta\phi^2 \rangle^{1/2}$ для случая, когда $K'_1 = K_1$ и $K'_2 = K_2$) от безразмерных параметров α и β представлены на рис. 9 и 10. Оцененным значениям α и β отвечает значение $g \sim 0.11$, достаточно близкое к значению $g = 0.15 \pm 0.3$, полученное из эксперимента по диэлектрической релаксации [5]. Следовательно, для описания диэлектрической релаксации в образце ППГК достаточно рассмотреть лишь механизмы крутильных и изгибных колебаний эфирных групп, согласующиеся с упорядоченной кристаллической структурой ППГК. Среднеквадратичные отклонения азимутального и полярного углов на $13^\circ - 14^\circ$, относящиеся к оцененным значениям силовых констант, немного меньше, чем те, которые отвечают значению корреляционного параметра, соответствующему экспериментальным данным. Тем не менее, незначительное увеличение амплитуды крутильных колебаний обоих типов (на $2^\circ - 4^\circ$) уже приводит к значению g , наблюдавшемуся на опыте.

Таким образом, в настоящей работе показано, что малые крутильные и изгибные колебания эфирных групп могут привести к значительным флюктуациям полного дипольного момента цепи ППГК, а экспериментально наблюдающаяся диэлектрическая релаксация образца ППГК может быть описана как суперпозиция вкладов поперечных и продольных крутильных колебаний эфирных групп на фоне упорядоченной кристаллической решетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lieser G.J. // Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 9. P. 1611.

2. Liu J., Geil P.H. // *J. Macromol. Sci.*, *Phys.* 1992. V. 31. № 2. P. 163.
3. Coulter P.D., Hanna S., Windle A.H. // *Liq. Cryst.* 1989. V. 5. № 4. P. 603.
4. Yoon D.Y., Masciocchi N., Depero L.E., Viney C., Parish W. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 6. P. 1793.
5. Kalika D.S., Yoon D.Y. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 1. P. 3404.
6. McCrum N.G., Read B.E., Williams G. // *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*. New York: Wiley, 1967.
7. Van Ruiten J., Meier R.J., Hahn C., Mosell T., Sariban A., Brickmann J. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 7. P. 1555.
8. Готлиб Ю.Я. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1970.
9. Лукашева Н.В., Сарiban А., Мозел Т., Брикман Ю. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 688.
10. Saiz E., Hummel J.P., Flory P.J. // *J. Phys. Chem.* 1981. V. 85. № 22. P. 3211.

Dielectric Relaxation of Poly(*p*-hydroxybenzoic acid): Torsional Vibrations of Ester Groups

**M. G. Saf'yannikova*, N. V. Lukasheva*, A. A. Darinskii*,
Yu. Ya. Gotlib*, and J. Brickmann****

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

** Institute für Physikalische Chemie I and Darmstädter Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen,
Technische Hochschule Darmstadt, Petersenstrasse 20, D-643287 Darmstadt, Germany

Abstract—Dielectric relaxation of poly(*p*-hydroxybenzoic acid) due to torsional vibrations of the dipoles of ester groups in the main chain is considered. A dynamic model of harmonically bound rotators interacting with the crystal lattice is applied. The model contains two sets of force constants, which determine either intrachain correlations between rotators along a given chain or interchain interactions in the crystal lattice. The correlation functions for the cosines of rotational angles of different rotators in the chain are calculated. These correlation functions are manifested in the dielectric relaxation of poly(*p*-hydroxybenzoic acid). The fluctuations of the components of dipole moments in a plane normal to the chain axis (i.e., the transverse components) and the dipole moment fluctuations in the plane of the chain (i.e., the longitudinal components) are considered. The transverse component is related to the simplest crankshaft type of the internal rotational motion of ester groups. This type of motion was considered previously. The origin of the longitudinal component is the superposition of internal rotations and bending vibrations. The amplitudes of the transverse and longitudinal fluctuations depend on intrachain and interchain interactions. Their contributions to the dielectric relaxation of poly(*p*-hydroxybenzoic acid) are comparable with each other. The fluctuations of the total dipole moment are calculated with both transverse and longitudinal components taken into account. The obtained results are compared with the experimental data and predictions based on the molecular mechanics calculations performed previously. Consideration of only transverse fluctuations of the dipole moment is insufficient to adequately describe the experimentally observed dielectric relaxation of poly(*p*-hydroxybenzoic acid). On the contrary, consideration of a superposition of both transverse and longitudinal contributions agrees well with the experimental data if the force constants estimated from the torsion potential (which was calculated by the AM1 method) are used. In this case, the activation energy corresponding to activation of the mobility of ester dipoles in noncrystalline regions of the sample of poly(*p*-hydroxybenzoic acid) is obtained from the experimental data on dielectric relaxation.