

УДК 541.64:535.5:539.199.537.3

ТЕОРИЯ ЭФФЕКТА КЕРРА ДЛЯ ДЛИННЫХ ГИБКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ С ИНДУЦИРОВАННЫМ ДИПОЛЬНЫМ МОМЕНТОМ В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ. ПОВОРОТНО-ИЗОМЕРНАЯ МОДЕЛЬ¹

© 2000 г. С. В. Люлин, И. М. Неелов, Ю. Я. Готлиб

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

Поступила в редакцию 10.11.99 г.

Принята в печать 03.04.2000 г.

Рассмотрена теория эффекта Керра в сильных внешних полях для длинных полярных полимерных цепей, у которых компоненты индуцированного дипольного момента направлены вдоль мономерных единиц цепи. Теория построена с помощью поворотно-изомерной модели полимерной цепи на тетраэдрической решетке. Рассчитаны полевые зависимости конформационных и ориентационных характеристик таких цепей, проявляющиеся в эффекте Керра. Поведение исследуемой цепи как целого в сильном электрическом поле может быть сведено к суперпозиции двух эффектов: растяжения “эффективного” жесткого элемента цепочки, длина которого зависит от напряженности поля и близка к средней длине регулярного *транс*-участка; ориентации “эффективного” сегмента в свободносочлененной цепи, состоящей из этих сегментов.

ВВЕДЕНИЕ

Эффект Керра или электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) позволяет получать информацию о структуре молекул, находящихся под действием внешнего электрического поля [1–3]. Эффект Керра в слабом электрическом поле дает возможность экспериментально определить произведение дипольного момента и оптической анизотропии. Эффект Керра в сильном поле позволяет определить каждую из этих важных характеристик [2, 4]. Величина ЭДЛ наиболее велика для полимерных цепей, обладающих продольной составляющей постоянного дипольного момента. Примером такой системы может служить раствор полибутилизоцианата [1, 2]. Вклад в ЭДЛ от индуцированного дипольного момента как следствие анизотропии поляризуемости молекулы обычно оказывается намного меньше вклада от постоянного дипольного момента. Однако недавно были исследованы комплексы полиэлектролит-ПАВ (например, раствор поли-*N*-этил-4-винил-

пиридин бромида в хлороформе [5]), для которых большая величина ЭДЛ связана с индуцированным дипольным моментом. Большая величина индуцированного дипольного момента определялась смещением ионов вдоль цепи. Некоторые из таких полиэлектролитных комплексов растворяются в неполярных растворителях, что сделало возможным экспериментальное определение их молекулярных характеристик [5, 6]. В связи с этим представляет интерес дальнейшее развитие теории эффекта Керра в сильных электрических полях для полимерных цепей, обладающих только индуцированным дипольным моментом.

Как известно, в слабых электрических полях как для цепей с постоянным, так и для цепей с индуцированным дипольным моментом должна наблюдаться линейная зависимость величины ЭДЛ от квадрата напряженности внешнего поля, что соответствует закону Керра [1–10]. В сильных полях отклонение от линейной зависимости изучалось ранее как экспериментально, так и теоретически для цепей с постоянным дипольным моментом [2, 4, 7]. Теория эффекта Керра для цепей с постоянным и индуцированным дипольным моментом в сильных полях была развита для свобод-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33313 и 96-15-97401) и Российской Федеральной программы “Интеграция” (код проекта 326.38).

носочлененной модели цепи (ССЦ) [2, 7]. В реальной гибкой полимерной цепи под действием внешнего поля происходят как ориентационные эффекты, так и конформационные перестройки (перераспределение поворотных изомеров и изменение их сравнительных концентраций). Конформационные изменения не могут быть учтены в рамках модели ССЦ, которая учитывает только ориентационные эффекты (ср. [1–4, 7, 9]). Поворотно-изомерная теория эффекта Керра для полимерных цепей, обладающих только постоянным продольным и поперечным дипольным моментом, была рассмотрена авторами ранее [9, 10].

Главная задача настоящей работы – построение теории эффекта Керра в сильных полях для длинных гибких полимерных цепей, обладающих только продольной компонентой индуцированного дипольного момента, с учетом влияния конформационных изменений под действием внешнего поля.

ТЕОРИЯ

Взаимосвязь электрооптических свойств полимерной цепи с индуцированным дипольным моментом и квадрупольного параметра порядка

В работе рассматривается полярная полимерная цепочка, обладающая только индуцированным дипольным моментом, направленным вдоль скелета цепи (рис. 1). Каждая связь характеризуется индуцированным дипольным моментом, параллельным связи. Рассматривается случай, когда связи полимерной цепи не имеют собственного постоянного дипольного момента. Индуцированный внешним электрическим полем дипольный момент μ определяется наличием у связей полимерной цепи статической поляризуемости. Тензор статической поляризуемости связи \hat{a}^s имеет ту же структуру, что и тензор оптической поляризуемости связи \hat{a} . Предполагается, что тензор \hat{a}^s (\hat{a}) – диагональный и аксиально-симметричный в молекулярной системе отсчета связи тензор, ось симметрии которого совпадает с направлением связи

$$\hat{a}^s = \text{diag}(a_1^s, a_2^s, a_2^s) \quad (1)$$

Тогда энергия связи в электрическом поле с амплитудой ϵ_0 задается формулой [3]

$$U = -\frac{1}{2}(\epsilon_0)^2 \Delta a^s \cos^2 \beta - \frac{1}{2}(\epsilon_0)^2 a_2^s, \quad (2)$$



Рис. 1. Распределение дипольных моментов связей цепи во внешнем электрическом поле.

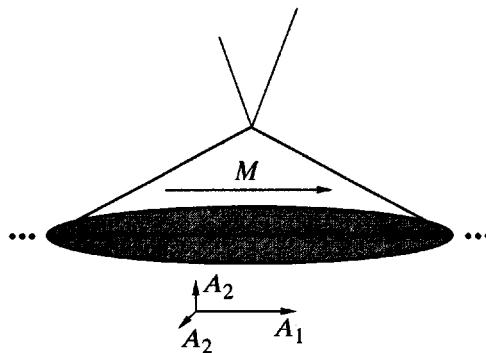


Рис. 2. Вектор мономерной единицы. M – дипольный момент, (A_1, A_2, A_2) – тензор оптической поляризуемости мономерной единицы.

где $\Delta a^s = a_1^s - a_2^s$ – анизотропия тензора статической поляризуемости связи, β – угол между направлением внешнего электрического поля и направлением связи.

Заметим, что в энергии связи (2) зависимость от конформационных свойств полимерной цепи при данном значении напряженности поля есть только в $\cos^2 \beta$. Тогда добавка в энергию связи, обусловленная вторым слагаемым в выражении (2), одинаково влияет на все связи, и легко показать, что ее можно не учитывать при исследовании эффекта Керра. Таким образом, энергия U_i^{ext} i -й связи цепи во внешнем поле квадрупольной симметрии может быть записана как

$$U_i^{\text{ext}} = -A \cos^2 \beta_i \quad (3)$$

Здесь β_i – угол между дипольным моментом i -й связи и направлением внешнего поля, $A = 1/2(\epsilon_0)^2 \Delta a^s$.

В рассматриваемой модели цепи мономерная единица состоит из двух соседних связей (рис. 2). Энергия мономерной единицы в поле определяется суммой энергий образующих ее связей. Дипольный момент мономерной единицы направлен вдоль мономерной единицы.

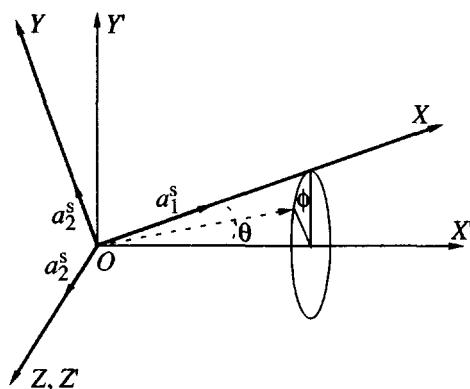


Рис. 3. Тензор статической поляризуемости связи \hat{a}^s в системе отсчета, связанной со связью цепи $OXYZ$. a_1^s , a_2^s – компоненты тензора \hat{a}^s ; $OX'Y'Z'$ – система отсчета, связанная с мономерной единицей. θ – тетраэдрический валентный угол, ϕ – угол вращения системы координат.

Рассмотрим, как выражается тензор статической (оптической) поляризуемости мономерной единицы \hat{A}^s цепи на решетке через тензор статической (оптической) поляризуемости связи \hat{a}^s .

Тензор статической (оптической) поляризуемости связи полимерной цепи, заданный в системе отсчета самой связи, может быть переписан в системе отсчета, связанной с мономерной единицей $OX'Y'Z'$ (рис. 3). Тогда компоненты тензора статической (оптической) поляризуемости мономерной единицы \hat{A}^s из-за геометрии задачи равны удвоенным компонентам тензора статической (оптической) поляризуемости связи в системе отсчета $OX'Y'Z'$. После несложных тензорных преобразований и усреднения по всем углам ϕ (рис. 3) нетрудно получить, что тензор \hat{A}^s – также диагональный аксиально-симметричный тензор, у которого $A_1^s = \frac{4}{3}a_1^s + \frac{2}{3}a_2^s$, $A_2^s = A_3^s = \frac{1}{3}a_1^s + \frac{5}{3}a_2^s$. Таким образом,

$$\Delta A^s = \Delta a^s \quad (4)$$

Если пренебречь электрострикцией, величина ЭДЛ для полимерной цепи в поле определяется известным выражением [1–3, 9, 10]

$$\frac{\Delta n}{c} = D \bar{\Delta A}, \quad (5)$$

где Δn – величина оптической анизотропии молекулы в целом, т.е. разность двух главных показателей преломления, c – концентрация, $\bar{\Delta A}$ – средняя анизотропия оптической поляризуемости мономерной единицы, ориентированной в электрическом поле, в лабораторной системе координат и D – фактор, не

$$\text{ зависящий от внешнего поля; } D = \frac{2\pi N_A (n^2 + 2)^2}{9 \tilde{M} n}$$

(где n – главный показатель преломления раствора, \tilde{M} – молекулярная масса полимерной цепи, N_A – число Авогадро). В уравнении (5) статистическое усреднение производится по всем ориентациям в пространстве.

Компоненты \bar{A}_{ik} тензора средней оптической поляризуемости мономерной единицы в лабораторной системе отсчета представляются в виде

$$\bar{A}_{ik} = \sum_{\sigma, \tau} A_{\sigma\tau} \overline{(\sigma i)(\tau k)}, \quad (6)$$

где $A_{\sigma\tau}$ – компоненты тензора оптической поляризуемости мономерной единицы, греческие символы относятся к молекулярной системе координат (ξ, η, ζ), латинские (x, y, z) – к лабораторной системе координат, (σi) – косинус угла между двумя осями различных систем координат.

Цепочка как целое может ориентироваться во внешнем поле. Наиболее вероятные ориентации решетки как целого во внешнем поле обсуждались ранее [9–15]. В сильном поле выгодна такая ориентация решетки, при которой поле направлено вдоль вектора мономерной единицы [9, 14, 15].

Уравнение (6) приводит к выражениям

$$\bar{A}_{xx} = (A_1 - A_2) \overline{(\xi x)^2} + A_2 \quad (7)$$

$$\bar{A}_{yy} = (A_1 - A_2) \overline{(\xi y)^2} + A_2 \quad (8)$$

$$\bar{A}_{zz} = (A_1 - A_2) \overline{(\xi z)^2} + A_2 \quad (9)$$

Полагаем, что $A_1 > A_2$. В принципе, это условие не является существенным при дальнейшем исследовании и определяет только знак средней оптической анизотропии в выражении (5).

Средняя анизотропия оптической поляризуемости мономерной единицы в лабораторной системе отсчета представляется в виде

$$\bar{\Delta A} = \bar{A}_{xx} - \frac{\bar{A}_{yy} + \bar{A}_{zz}}{2} \quad (10)$$

Тогда в лабораторной системе координат средняя анизотропия оптической поляризуемости полимерной цепи может быть получена с помощью уравнений (6)–(10)

$$\overline{\Delta A} = (A_1 - A_2) \left(\frac{3}{2} (\xi x)^2 - \frac{1}{2} \right) = \Delta A S \quad (11)$$

Здесь $\Delta A \equiv A_1 - A_2$ – анизотропия оптической поляризуемости мономерной единицы в системе координат, связанной с этой единицей, S – квадрупольный параметр порядка вектора мономерной единицы

$$S = \frac{3}{2} \left(\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right), \quad (12)$$

где θ – угол между направлением внешнего поля и направлением вектора мономерной единицы. В рассматриваемой модели при $\epsilon_0 \rightarrow \infty$ предельное значение S равно единице.

Таким образом, квадрупольный параметр порядка S для вектора мономерной единицы определяет зависимость ЭДЛ от напряженности поля

$$\frac{\Delta n}{c} = D \Delta A S \quad (13)$$

Тогда

$$\frac{\Delta n/c}{(\Delta n/c)_{\max}} = S \quad (14)$$

(($\Delta n/c$)_{max} – максимальное значение $\Delta n/c$ при $\epsilon_0 \rightarrow \infty$).

Тетраэдрическая решеточная модель

В настоящей работе рассматривается теория эффекта Керра для длинной полярной полимерной цепи с фиксированным тетраэдрическим валентным углом. Для описания ее поведения используется поворотно-изомерная модель цепи на тетраэдрической решетке.

Цепочка предполагается достаточно длинной, чтобы можно было пренебречь концевыми эффектами. Рассматривается полимерная цепь с неравновероятными поворотными изомерами в отсутствие поля. Мерой термодинамической жесткости цепи в отсутствие поля является параметр x

$$x = \frac{E_g}{kT}, \quad (15)$$

где E_g – разность энергий внутреннего вращения для *транс*- и *гош*-изомеров. В работе предполагается, что оба свернутых изомера являются энергетически эквивалентными.

Доля *транс*-изомеров в отсутствие поля определяется как

$$P_0(t) = \frac{1}{1 + 2e^{-x}}, \quad (16)$$

а доля *гош*-изомеров – из условия нормировки:

$$P_0(g) = \frac{1 - P_0(t)}{2} = \frac{e^{-x}}{1 + 2e^{-x}} \quad (17)$$

Чтобы рассчитать квадрупольный параметр порядка S для вектора мономерной единицы в рамках поворотно-изомерной решеточной модели цепи, был применен метод, предложенный Готлибом и Медведевым [11] для расчета параметров порядка и вторых моментов функции распределения проекций звеньев по ориентациям для цепочки, находящейся под действием электрического поля дипольной или квадрупольной симметрии. Этот метод был применен авторами ранее для изучения ориентационных и конформационных свойств макромолекул с постоянным дипольным моментом, находящихся под действием электрического поля дипольной симметрии [9, 10, 12, 14, 15]. В работах [9, 10, 14, 15] подробно описан расчет интересующих нас конформационных характеристик (долей *транс*- и *гош*-изомеров $P(t)$ и $P(g)$, различных их последовательностей и средней длины регулярного *транс*-участка $\langle l_i \rangle$) для цепи, находящейся под действием внешнего поля дипольной симметрии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе изложенной процедуры расчета были получены следующие результаты.

Конформационные изменения в сильном поле

При увеличении амплитуды внешнего электрического поля доля *транс*-изомеров в полимерной цепи увеличивается до единицы, а доля *гош*-изомеров спадает к нулю (рис. 4, 5). Наличие термодинамической жесткости приводит к более сильной зависимости долей *транс*- и *гош*-изомеров от напряженности поля.

Напряженность поля влияет и на содержание различных последовательностей *транс*- и *гош*-изомеров (диад, триад и пентад), которые отвечают за локальные динамические свойства цепи [12, 13]. Полевые зависимости долей триад gtg^* и ggt показаны на рис. 6. Из приведенных данных следует, что доля триад gtg^* сильно превышает долю триад ggt , хотя каждая из них имеет по одному *транс*-изомеру и по два *гош*-изомера. Такое раз-

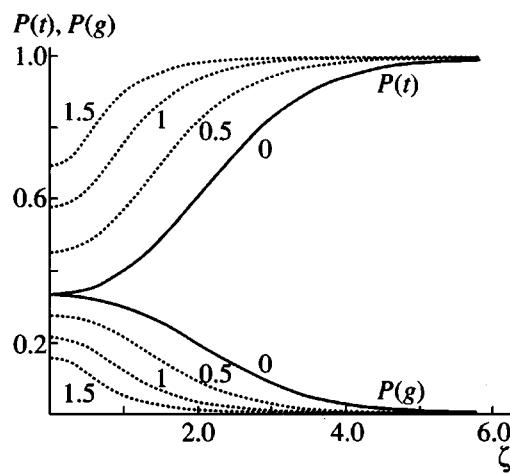


Рис. 4. Доли транс-($P(t)$) и гош-изомеров $P(g)$ как функции амплитуды внешнего квадрупольного поля $\zeta = A/2kT$ при разных значениях начальной термодинамической жесткости $x = E_g/kT$. Цифры у кривых – значения x .

личие объясняется тем, что триады gtg^* определяют наименьшие по количеству изомеров сбивки tgt^*t между регулярными транс-участками (рис. 7). Вероятность существования таких пентад остается достаточно высокой вплоть до больших значений параметра порядка.

Полученные зависимости $P(t)$ и $P(g)$ сравнивали с результатами компьютерного моделирова-

ния методом броуновской динамики [16] для более реалистической нерешеточной поворотно-изомерной модели полимерной цепи (рис. 5, 6 при $x = 1$). В компьютерном моделировании рассматривалась цепочка конечной длины при фиксированном тетраэдрическом валентном угле. Также был использован более реалистический потенциал энергии внутреннего вращения, описываемый непрерывной функцией. При компьютерном моделировании обычно анализировались зависимости долей транс- и гош-изомеров и их последовательностей от отношения параметра порядка для вектора связи к своему предельному значению. Квадрупольный параметр порядка для вектора связи s рассчитывается по формуле

$$s = \frac{3}{2} \left(\langle \cos^2 \beta \rangle - \frac{1}{3} \right) \quad (18)$$

В отличие от выражения для квадрупольного параметра порядка для вектора мономерной единицы S (12), в выражении (18) вместо угла θ между вектором мономерной единицы и направлением поля стоит угол β между вектором связи и направлением поля. В рассматриваемом случае тетраэдрической решетки предельное значение s_{\max} параметра порядка связи s оказывается отличным от единицы и равно $1/2$. Поэтому при сравнении рассчитанных нами зависимостей $P(t)$ и $P(g)$ с соответствующими зависимостями, полученными при компьютерном моделировании, мы также откла-

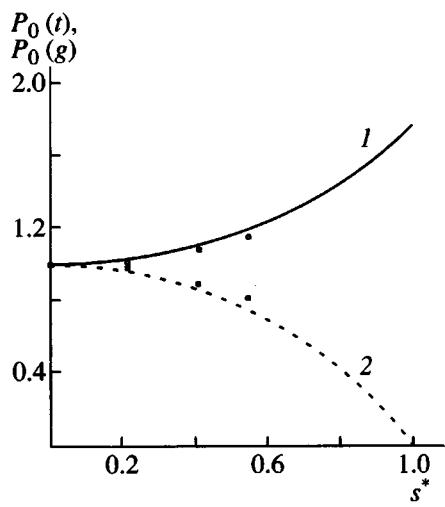


Рис. 5. Зависимости долей транс- (1) и гош-изомеров (2) от нормированного на максимальное значение квадрупольного параметра порядка s^* для вектора связи; $x = 1$. P_0 – вероятность, отнесенная к своему начальному значению. Кривые – результаты поворотно-изомерной теории, точки – результаты компьютерного моделирования [16].

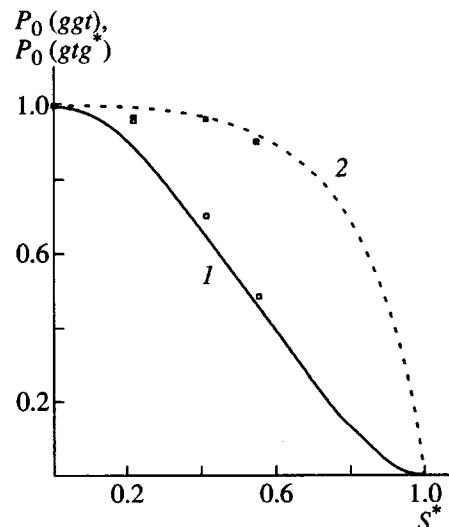


Рис. 6. Зависимости долей триад ggt (1) и gtg^* (2) от нормированного на максимальное значение квадрупольного параметра порядка s^* для вектора связи; $x = 1$. P_0 – вероятность, отнесенная к своему начальному значению. Кривые – результаты поворотно-изомерной теории, точки – результаты компьютерного моделирования [16].

дывали по оси абсцисс величину s^* – квадрупольный параметр порядка для вектора связи, нормированный на максимальное значение: $s^* = s/s_{\max}$. Кроме того, при сравнении с результатами компьютерного моделирования оказалось удобно использовать величины P_0 , которые равны вероятности P , отнесенными к своему начальному значению, зависящему от значения параметра жесткости x .

Доли *транс*- и *гойш*-изомеров и их различных последовательностей, рассчитанные в настоящей работе как функции s^* , находятся в хорошем согласии с результатами компьютерного моделирования (рис. 5, 6). Это доказывает возможность использования более грубой дискретной поворотно-изомерной решеточной модели полимерной цепи при расчете конформационных характеристик, если рассматривать их как функции s^* .

Как отмечалось выше, в сильном внешнем электрическом поле полимерная цепь состоит из длинных *транс*-последовательностей и коротких сбивок. Средняя длина регулярного *транс*-участка растет с ростом напряженности поля. Естественно предположить, что средняя длина регулярного *транс*-участка может быть рассмотрена в качестве эффективного сегмента для поворотно-изомерной модели цепи на тетраэдрической решетке. Ранее такое предположение было успешно подтверждено авторами для полимерной цепи с постоянным дипольным моментом [9, 10]. Ниже оно будет обосновано для полимерной цепи с индуцированным продольным дипольным моментом.

Полевая зависимость ЭДЛ

Была рассчитана зависимость величины ЭДЛ от напряженности поля для полимерных цепей с различными значениями параметра термодинамической жесткости x (рис. 8). В слабом поле величина ЭДЛ пропорциональна квадрату напряженности внешнего поля, что соответствует закону Керра. С ростом напряженности поля величина ЭДЛ достигает своего предельного значения.

Как и в случае полимерной цепи с постоянным дипольным моментом [9, 10], увеличение параметра начальной термодинамической жесткости x приводит к увеличению скорости роста ЭДЛ с напряженностью поля. Таким образом, начальная термодинамическая жесткость сильно влияет на величину эффекта Керра (рис. 8).

“Эффективная” свободносочлененная цепь

Сначала сравним полевую зависимость ЭДЛ, рассчитанную с помощью поворотно-изомерной модели цепи на тетраэдрической решетке для

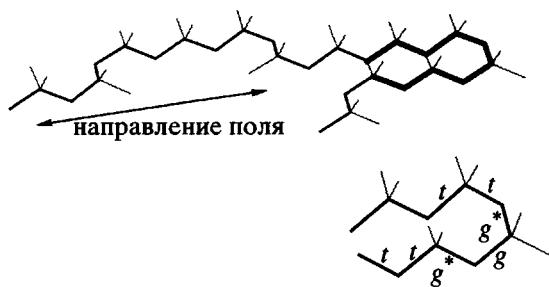


Рис. 7. Ориентация цепочки с индуцированным продольным дипольным моментом как целого в сильном электрическом поле.

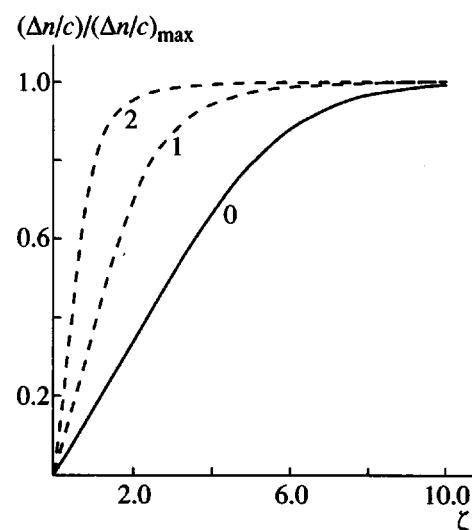


Рис. 8. Полевая зависимость ЭДЛ для полимерной цепи с индуцированным дипольным моментом при разных значениях параметра термодинамической жесткости x ; $\zeta = \frac{1}{2} \frac{\Delta a^s (\epsilon_0)^2}{kT}$. Цифры у кривых – значения x .

случая наиболее гибкой полимерной цепи с равновероятными поворотными изомерами (параметр $x = 0$), с полевой зависимостью ЭДЛ, рассчитанной с помощью “соответствующей” модели ССЦ (рис. 9). Под “соответствующей” моделью ССЦ подразумевается такая, в которой тензоры статической (оптической) поляризуемости связи ССЦ и мономерной единицы цепи на решетке совпадают.

Выражение величины ЭДЛ для ССЦ с индуцированным дипольным моментом, аналогичное выражению ЭДЛ для ССЦ с постоянным дипольным моментом получено в работах [2, 17, 18].

Сравнение полевых зависимостей ЭДЛ для цепи на решетке с равновероятными поворотными

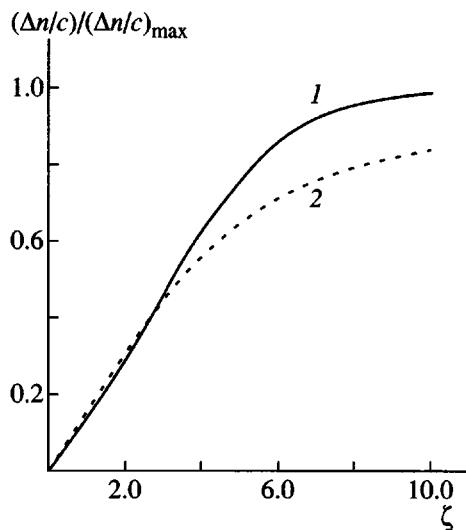


Рис. 9. Полевая зависимость ЭДЛ для полимерной цепочки с индуцированным дипольным моментом. 1 – полимерная цепочка на тетраэдрической решетке, $x = 0$; 2 – ССЦ, $\zeta = \frac{1}{2} \frac{\Delta a^s (\epsilon_0)^2}{kT}$.

изомерами и для ССЦ (рис. 9), показывает, что существует хорошее согласие между этими зависимостями в слабом поле, когда малы конформационные изменения в цепи и выполняется закон Керра. Это может быть объяснено тем, что как и в случае эффекта Керра для цепи с постоянным дипольным моментом, в слабом поле (для гауссовой цепи) длина эффективного сегмента ССЦ близка к длине сегмента Куна А [19] цепи на тетраэдрической решетке, выраженного в количестве связей и определенного как

$$A = \bar{h}^2 / Nl \quad (19)$$

Однако в сильном поле наблюдаются значительные отличия между двумя кривыми (рис. 9). Это отличие может быть объяснено конформационными изменениями в цепи под действием поля.

Чтобы корректно описать эффект Керра для длинной гибкой полимерной цепи, учитывая конформационные изменения, происходящие под действием внешнего поля, можно использовать “эффективную” ССЦ с сегментом, размер которого зависит от напряженности внешнего поля. Для каждого значения напряженности длина сегмента ССЦ пересчитывалась так, чтобы величина ЭДЛ для такой “эффективной” ССЦ совпадала бы с величиной ЭДЛ, рассчитанной с помощью поворотно-изомерной модели. На рис. 10 показаны полевые зависимости длины “эффективного”

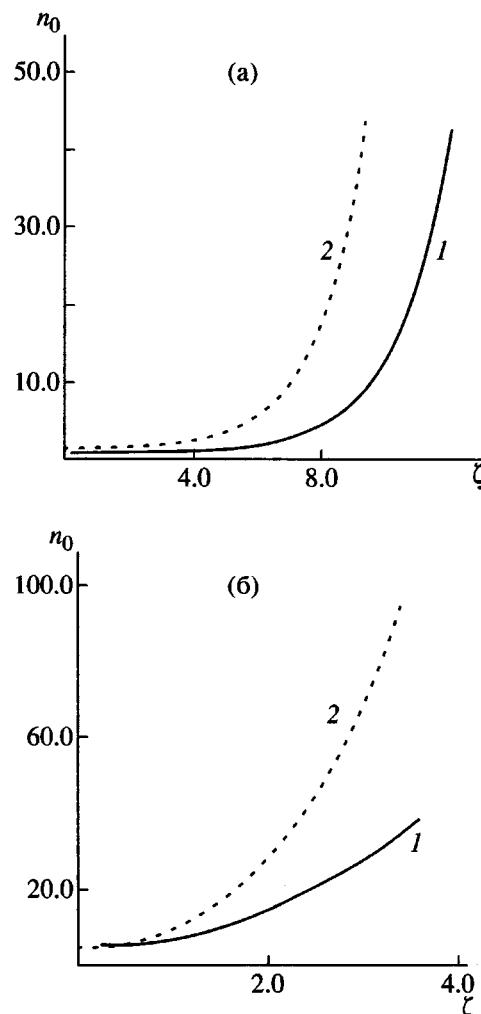


Рис. 10. Полевая зависимость длины сегмента “эффективной” ССЦ, выраженной в количестве связей цепи на решетке n_0 . 1 – длина сегмента “эффективной” ССЦ, 2 – средняя длина регулярного транс-участка $\langle l_r \rangle$ для цепи на тетраэдрической решетке. $x = 0$ (а) и 2 (б).

сегмента для полимерных цепей с $x = 0$ и 2 соответственно.

В сильном поле при различных значениях параметра термодинамической жесткости x наблюдается хорошее согласие между длиной рассчитанного таким образом эффективного сегмента и средней длиной регулярного транс-участка цепочки на решетке.

Существенное отличие между длиной эффективного сегмента, полученного по описанной выше процедуре, и средней длиной регулярного транс-участка наблюдается лишь в очень сильных полях, когда значение квадрупольного параметра порядка превышает 0.9. Это соответствует сильно ориентированной системе, что, как правило, не-

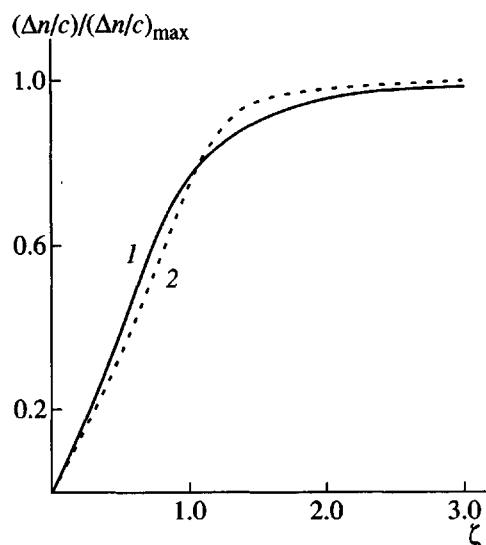


Рис. 11. Полевая зависимость ЭДЛ для “эффективной” ССЦ, соответствующей полимерной цепи с индуцированным дипольным моментом при $x = 2$. 1 – “эффективная” ССЦ с длиной сегмента, рассчитанного по значению ЭДЛ для цепи на решетке; 2 – “эффективная” ССЦ с длиной сегмента, равной средней длине регулярного *транс*-участка.

достигимо в реальном эксперименте. Кроме того, в очень сильных полях начинает сказываться дискретность поворотно-изомерной модели цепи на решетке, которая определяет экспоненциальные асимптотики рассматриваемых характеристик.

Полевые зависимости ЭДЛ для “эффективной” ССЦ с эффективным сегментом, равным рассчитанному с помощью поворотно-изомерной модели и равным средней длине *транс*-участка изображены на рис. 11 для $x = 2$. Как видно, имеет место очень хорошее согласие этих зависимостей. Аналогичный результат получен для всех значений амплитуды внешнего поля и параметра x .

ВЫВОДЫ

В работе развита теория эффекта Керра для длинной гибкой полимерной цепи с продольной составляющей индуцированного дипольного момента. Использована поворотно-изомерная модель полимерной цепи на тетраэдрической решетке. Изучена полевая зависимость ЭДЛ в сильном электрическом поле. Термодинамическая жесткость полимерной цепи сильно влияет на эту зависимость. Повышение жесткости цепи ведет к увеличению двулучепреломления при заданной напряженности электрического поля. При рассмотре-

нии эффекта Керра для длинных полимерных цепей, содержащих большое количество статистических сегментов, необходимо учитывать конформационные изменения под действием сильного поля.

Ориентация поворотно-изомерной полимерной цепи с индуцированным дипольным моментом при заданной напряженности поля, как и для цепи с постоянным дипольным моментом [9, 10], может быть представлена как ориентация “эффективной” ССЦ с зависящей от амплитуды поля длиной жесткого сегмента. Длина эффективного сегмента оказывается близкой к средней длине регулярного *транс*-участка полимерной цепи на тетраэдрической решетке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Изд-во АН СССР, 1959; Готлиб Ю.Я. // Дис. ...канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС, 1956.
2. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
3. Волькенштейн М.В. Молекулярная оптика. М.: Гостехиздат, 1951.
4. Лезов А.В., Ротинян Т.А., Рюмцев Е.И. // Оптика и спектроскопия. 1994. Т. 76. № 6. С. 1008.
5. Лезов А.В., Мельников А.Б., Коломиец И.П., Рюмцев Е.И., Бакеев К.Н., Ян Мин Шу, Зезин А.Б., Макнайт В.Дж., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. 1995. Т. А 37. № 11. С. 1904.
6. Лезов А.В. // Дис. ...д-ра физ.-мат. наук. СПб.: СПбГУ, 1998.
7. Yoshioka K. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 491.
8. Nagai K., Ishikawa T. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 4508.
9. Lyulin S.V., Neelov I.M., Gotlib Yu.Ya. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 26. P. 9354.
10. Lyulin S.V., Neelov I.M., Gotlib Yu.Ya. // Macromolecules (in press).
11. Готлиб Ю.Я., Медведев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2426.
12. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
13. Medvedev G.A., Gotlib Yu.Y. // Macromol. Theory Simul. 1994. № 3. P. 121; Gotlib Yu.Y., Medvedev G.A. // Macromol. Theory Simul. 1994. № 3. P. 135.

14. Люлин С.В., Гомлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 252.
15. Gotlib Yu.Ya., Lyulin S.V. // Macromol. Theory Simul. 1996. № 5. P. 449.
16. Неелов И.М., Clarke J.H.R., Даринский А.А., Гомлиб Ю.Я., Люлин С.В., Торчинский Ф.И. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 483.
17. Peterlin A., Stuart H. A. // Ztschr. phys. 1939. Bd. 112. № 3/4. P. 129.
18. O'Konski C. T., Yoshioka K., Orttung W. H. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. № 10. P. 1558.
19. Гомлиб Ю.Я., Медведев Г.А., Люлин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 493.

A Theory of the Kerr Effect for Long Flexible Polymer Chains with Induced Dipole Moment in a Strong Electric Field: A Rotational-Isomer Model

S. V. Lyulin, I. M. Neelov, and Yu. Ya. Gotlib

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

Abstract—A theory of the Kerr effect in strong external fields is proposed for long polar polymer chains with the induced dipole moment components directed along monomer units of the chain. The theory is based on the rotational-isomer model of a polymer chain on a tetrahedral lattice. The field-strength dependences of the conformational and orientational characteristics exhibited by such chains in the Kerr effect were calculated. Behavior of the chain as a whole in a strong electric field can be reduced to a superposition of two effects: (i) stretching of the “effective” rigid chain segment with a length depending on the field strength and close to the average length of a regular *trans* fragment and (ii) orientation of the effective segment in a freely jointed chain consisting of such segments.