Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

ФИЗИКА

Ю. Я. ГОТЛИБ, М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН и Э. К. БЮТНЕР

АНИЗОТРОПИЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 18 IX 1954)

Настоящая работа посвящена расчету поляризуемости полимерной цепи с заторможенным внутренним вращением. Аналогичные расчеты Куна и Грюна [1] применимы лишь к свободно сочлененной цепи.

Предположим, что молекула состоит из одинаковых звеньев и характеризуется симметричным потенциалом внутреннего вращения $V(\varphi) = V(-\varphi)$ (ср. [2]).

Пусть x_k, y_k, z_k — оси, связанные с k-м звеном, а X, Y, Z — оси, связанные с молекулой в целом (ось Z вдоль вектора, соединяющего концы цепи). Тензор поляризуемости молекулы A_{xy} выражается через компоненты тензора поляризуемости звена:

$$A_{xy} = \sum_{k=1}^{N} \sum_{u,v=x_k,\, y_k,\, z_k} \alpha_{u,\,v} \cos(uX) \cos(vY), \tag{1}$$

где N — число звеньев в цепочке. При усреднении тензора A_{xy} по всем углам поворота вокруг оси Z получаем:

$$\overline{A}_{xx} = \overline{A}_{yy} = A_{\perp}; \quad \overline{A}_{zz} = A_{\parallel}; \quad \overline{A}_{xy} = \overline{A}_{yz} = \overline{A}_{xz} = 0, \tag{2}$$

$$A_{\parallel} = \sum_{k=1}^{N} \sum_{u,v=x_k,\, y_k,\, z_k} \alpha_{u,\,v} \cos(u,\ h) \cos(v,\ h); \tag{3}$$

$$A_{\perp} = \frac{N}{2} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) - \frac{1}{2} A_{\parallel}. \tag{4}$$

Задача сводится к расчету средних значений квадратов и смешанных произведений косинусов углов, образуемых координатными осями всех звеньев с осью Z. Имеем, например:

$$\sum_{k=1}^{N} \overline{\cos^2(z_k,\ h)} = \overline{\left(\sum_{k=1}^{N} (\mathbf{z}_k,\ \mathbf{h})^2 / h^2 \right)}. \tag{5}$$

Заменим среднее значение отношения отношением средних значений

$$\sum_{k=1}^{N} \overline{\cos^2(z_k,\ h)} \cong \frac{1}{\overline{h^2}} \sum_{k=1}^{N} (\mathbf{z}_k,\ \mathbf{h})^2. \tag{6}$$

Найдем сделанную при этом ошибку. Пусть $\Psi(\mathbf{h})$ — точная функция распределения длин цепей. Тогда:

$$\sum_{k=1}^{N} \overline{\cos^2(z_k,\ h)} = \int_0^{\infty} \sum_{k=1}^{N} \cos^2(z_k,\ h)\, \Psi(h)\, dh. \tag{7}$$

Принимая (6), мы положили:

$$\sum_{k=1}^{N}\overline{\cos^2(z_k,\ h)}\cong\int_0^\infty h^2\sum_{k=1}^{N}\cos^2(z_k,\ h)\,\Psi(h)\,dh\ \Big/\int_0^\infty h^2\Psi(h)\,dh. \qquad (8)$$

В случае цепи с фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением имеем:

$$\sum_{k=1}^{N}\cos^2(z_k,\ h)=\frac{N}{3}+\sum_{k=1}^{N}\gamma_1^{(k)}\left(\frac{h}{Nl}\right)^2+\sum_{k=1}^{N}\gamma_2^{(k)}\left(\frac{h}{Nl}\right)^4+\ldots, \qquad (9)$$

где $\gamma_i^{(k)}$ — коэффициенты разложения в ряд, l — длина звена. Подставляя (9) в (7) и (8), получаем

$$\left(\sum_{k=1}^{N}\overline{\cos^2(z_k,\ h)}\right)_{\text{точн}}=\frac{N}{3}+\frac{\sum_{k=1}^{N}\gamma_1^{(k)}}{N}\frac{\overline{h^2}}{Nl^2}+\frac{\sum_{k=1}^{N}\gamma_2^{(k)}}{N}\frac{\overline{h^4}}{N^3l^4}+\ldots, \qquad (10)$$

$$\left(\sum_{k=1}^{N}\overline{\cos^2(z_k,\ h)}\right)_{\text{приближ}}=\frac{N}{3}+\sum_{k=1}^{N}\frac{\gamma_1^{(k)}}{N}\frac{\overline{h^4}}{\overline{h^2}Nl^2}+\sum_{k=1}^{N}\frac{\gamma_2^{(k)}}{N}\frac{\overline{h^6}}{\overline{h^2}N^3l^4}+\ldots \qquad (11)$$

Ограничиваясь двумя первыми членами (10) и (11) и учитывая, что $\overline{h^4}=$ $=\frac{5}{3}(\overline{h^2})^2+O(N)$ (ср. [1]), имеем

$$\left\{\left(\sum_{k=1}^{N}\overline{\cos^2(z_k,\ h)}\right)_{\text{точн}}-\frac{N}{3}\right\}:\left\{\left(\sum_{k=1}^{N}\cos^2(z_k,\ h)\right)_{\text{приближ}}-\frac{N}{3}\right\}=$$

$$=\frac{3}{5}+O\left(\frac{1}{N}\right)+\ldots \qquad (12)$$

Следовательно, при расчете можно пользоваться (8), а затем умножить полученные члены порядка единицы на $\frac{3}{5}$.

Вычислим сумму:

$$\sum_{k=1}^{N}\overline{(z_kh)^2}=\sum_{i=1}^{N}\sum_{k=1}^{N}\overline{(z_kz_i)^2}+2\sum_{k=1}^{N}\sum_{p<r}\sum\overline{(z_kz_p)\,(z_kz_r)}. \qquad (13)$$

Имеем ($i>k$):

$$\overline{(z_kz_i)^2}=\overline{[(A_kA_{k+1}\ldots A_{i-2}A_{i-1})_{33}]^2}, \qquad (14)$$

где A_k — матрица преобразования от системы координат x_{k+1}, y_{k+1}, z_{k+1} к системе координат x_k, y_k, z_k, причем $A_k^{-1}=A_k^*$ (A_k^* — транспонированная матрица) и

$$\overline{(z_kz_i)^2}=\overline{[(A_{i-1}^{-1}A_{i-2}^{-1}\ldots A_{k+1}^{-1}A_k^{-1})_{33}]^2}=\overline{(A_k\ldots A_{i-1})_{33}\,(A_{i-1}^*\ldots A_k^*)_{33}}=$$

$$=\overline{(A_kA_{k+1}\ldots A_{i-1}I_{33}A_{i-1}^*\ldots A_k^*)_{33}}=M_{33}^{(i-k)};\quad I_{33}=\begin{pmatrix}0&0&0\\0&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}. \qquad (15)$$

Для $i<k$ $\overline{(z_kz_i)^2}=M_{33}^{(k-i)}$.

Смешанные члены выражения (13) разбиваются на три типа:
1) $r>p$, $p\geqslant k$:

$$\overline{(z_kz_p)\,(z_kz_r)}=\overline{(A_{p-1}^*\ldots A_k^*I_{33}A_k\ldots A_{p-1}A_pA_{p+1}\ldots A_{r-1})_{33}}=(L^{(p-k)}\,\overline{A}^{r-p})_{33}; \qquad (16)$$

2) $r > p$, $k > p$:

3) $r > p$, $k > r$:

$$\overline{(z_k z_p)(z_k z_r)} = (\bar{A}^{k-p})_{33}(\bar{A}^{r-k})_{33}; \tag{16а}$$

$$\overline{(z_k z_p)(z_k z_r)} = (\bar{A}^{r-p} M^{(k-r)})_{33}. \tag{16б}$$

Матрицы $M^{(n)}$ и $L^{(n)}$ находятся следующим путем:

$$M^{(0)} = L^{(0)} = I_{33}, \quad M^{(1)} = \overline{A_1 I_{33} A_1^*} = \overline{A M^{(0)} A^*};$$

$$M^{(n)} = \overline{A_n \dots A_1 I_{33} A_1^* \dots A_n^*} = \overline{A M^{(n-1)} A^*}; \tag{17}$$

$$L^{(n)} = \overline{A_1^* \dots A_n^* I_{33} A_n \dots A_1} = \overline{A^* L^{(n-1)} A}.$$

Следовательно:

$$M_{ik}^{(n)} = \sum_{p,\,q} \overline{A_{ip} M_{pq}^{(n-1)} A_{qk}^*} = \sum_{p,\,q} \overline{A_{ip} A_{kq}} M_{pq}^{(n-1)}; \tag{18}$$

$$L_{ik}^{(n)} = \sum_{p,\,q} A_{pi} A_{qk} L_{pq}^{(n-1)}. \tag{18а}$$

Ищем компоненты симметричных матриц M и L в виде

$$M_{ik}^{(n)} = \sum_{l=1}^{6} c_{ik}^{(l)} \lambda_l^n, \quad L_{ik}^{(n)} = \sum_{l=1}^{6} d_{ik}^{(l)} \nu_l^n. \tag{19}$$

Подставив решения (19) в системы уравнений (18) и (18а), получим из условия их разрешимости в общем случае два уравнения шестой степени относительно λ и ν. Степень уравнений понижается на единицу подстановкой

$$M_{22}^{(n)} = 1 - M_{11}^{(n)} - M_{33}^{(n)},$$

$$L_{22}^{(n)} = 1 - L_{11}^{(n)} - L_{33}^{(n)}. \tag{20}$$

Для симметричного потенциала уравнения сводятся к кубическим, а система (18) и (18а) — к системе трех неоднородных уравнений, так как

$$M_{12}^{(n)} = M_{23}^{(n)} = L_{12}^{(n)} = L_{23}^{(n)} = 0.$$

Таблица 1

$\alpha \cdot 10^{24}$ (в см³)	Звено CH_3—C	Звено $(CH_3)_2$C—C	Полусумма по звеньям
α_{xx}	1,26	4,81	3,03
α_{yy}	1,46	6,18	3,82
α_{zz}	3,00	6,26	4,63
α_{xz}	—0,07	—0,49	—0,28

Используя теорему Виета и соотношения (18), (18а), можно получить все нужные величины. Вид матриц $\bar{A}$ и $\bar{A}^n$ приведен в работе (²). Ось z_k расположена вдоль C — C-связи, ось x_k — в плоскости, проходящей через C — C-связь и биссектрису угла между привесками, ось y_k — так, чтобы система координат была правой. Окончательно получаем:

$$\sum_{k=1}^{N} \overline{(z_k,\ h)^2} = \left\{\frac{N^2}{3} + \frac{8}{9} N \frac{\cos^2\alpha}{\sin^2\alpha} \frac{1+\eta}{1-\eta} + \frac{2}{9} N \frac{\gamma}{1-\gamma}\right\} \frac{1+\eta}{1-\eta} \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} +$$

$$+ \frac{2}{3} N \frac{\eta + \cos\alpha}{(1-\eta)(1-\cos\alpha)} + \frac{8}{3} N \frac{\eta\cos\alpha}{(1-\eta)^2(1-\cos\alpha)} + \frac{2}{3} N \frac{(\eta+\cos\alpha)^2 - 2\eta\sin^2\alpha}{(1-\eta)^2(1-\cos\alpha)^2}, \tag{21}$$

где $\pi - \alpha$ — валентный угол, $\gamma = \overline{\cos^2\varphi}$. Разделив (21) на $\overline{h^2}$ (²):

$$\overline{h^2} = N \frac{1+\eta}{1-\eta} \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \left\{1 - \frac{2}{N} \frac{\cos\alpha(1+\eta^2) + 2\eta}{(1-\eta^2)(1-\cos^2\alpha)}\right\} \tag{22}$$

и учтя поправку $^3/_5$, получаем

$$\sum_{k=1}^{N} \overline{\cos^2(z_k,\ h)} = \frac{N}{3} + \frac{2}{15}\frac{\gamma}{1-\gamma} + \frac{2}{5}\frac{\eta}{1-\eta^2} + \frac{4}{5}\frac{1+\eta}{1-\eta}\frac{\cos\alpha}{\sin^2\alpha} + \frac{8}{15}\frac{1+\eta}{1-\eta}\operatorname{ctg}^2\alpha. \tag{23}$$

Аналогичным образом находим

$$\sum_{k=1}^{N}\overline{\cos^2(x_k,\ h)}=\frac{N}{3}+\frac{2}{15}\frac{\gamma}{1-\gamma}-\frac{2}{5}\frac{\eta}{1-\eta^2}-\frac{4}{15}\frac{1+\eta}{1-\eta}\operatorname{ctg}^2\alpha-\frac{2}{5}\frac{1+\eta}{1-\eta}\frac{\cos\alpha}{\sin^2\alpha};\qquad(23а)$$

$$\sum_{k=1}^{N}\overline{\cos^2(y_k,\ h)}=\frac{N}{3}-\frac{4}{15}\frac{\gamma}{1-\gamma}-\frac{4}{5}\frac{\eta}{1-\eta^2}-\frac{2}{5}\frac{\cos\alpha}{\sin^2\alpha}\frac{1+\eta}{1-\eta}-\frac{4}{15}\frac{1+\eta}{1-\eta}\operatorname{ctg}^2\alpha;\qquad(23б)$$

$$\sum_{k=1}^{N}\overline{\cos(x_k,\ h)\cos(z_k,\ h)}=\frac{3}{5}\frac{1+\eta}{1-\eta}\frac{1}{\sin\alpha}+\frac{2}{5}\operatorname{ctg}\alpha\frac{1+\eta}{1-\eta};\qquad(23в)$$

$$\sum_{k=1}^{N}\overline{\cos(x_k,\ h)\cos(y_k,\ h)}=\sum_{k=1}^{N}\overline{\cos(y_k,\ h)\cos(z_k,\ h)}=0.\qquad(23г)$$

Подставляя (23) — (23г) в (3) и (4), получим при тетраэдрических валентных углах:

$$A_{\parallel}=\frac{N}{3}(\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz})+\left(\alpha_{zz}-\frac{\alpha_{xx}+\alpha_{yy}}{2}\right)\frac{11}{30}\frac{1+\eta}{1-\eta}-$$
$$-\left(\alpha_{yy}-\frac{\alpha_{xx}+\alpha_{zz}}{2}\right)\left(\frac{4}{15}\frac{\gamma}{1-\gamma}+\frac{4}{5}\frac{\eta}{(1-\eta)^2}\right)+\alpha_{xz}\frac{11}{10\sqrt{2}}\frac{1+\eta}{1-\eta};\qquad(24а)$$

$$A_{\perp}=\frac{N}{2}(\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz})-\frac{1}{2}A_{\parallel};\qquad(24б)$$

$$\Delta A=A_{\parallel}-A_{\perp}=\frac{3}{2}\left\{\frac{11}{30}\left(\alpha_{zz}-\frac{\alpha_{xx}+\alpha_{yy}}{2}\right)\frac{1+\eta}{1-\eta}-\right.$$
$$\left.-\left(\alpha_{yy}-\frac{\alpha_{xx}+\alpha_{zz}}{2}\right)\left(\frac{4}{15}\frac{\gamma}{1-\gamma}+\frac{4}{5}\frac{\eta}{1-\eta^2}\right)+\alpha_{xz}\frac{11}{10}\sqrt{2}\frac{1+\eta}{1-\eta}\right\}.\qquad(25)$$

Величина ΔA может быть найдена из двойного лучепреломления растянутого полимера. Пользуясь валентно-оптической схемой (ср. [3]), мы можем вычислить компоненты α_{lk} тензора поляризуемости звена. Находим для полиизобутилена данные, приведенные в табл. 1.

Подставив значения, приведенные в последнем столбце, в (25) получаем:

$$\Delta A\cdot 10^{24}\cong 0{,}34\frac{1+\eta}{1-\eta}+0{,}015\left(\frac{4}{15}\frac{\gamma}{\gamma-1}+\frac{4}{5}\frac{\eta}{1-\eta^2}\right).\qquad(26)$$

Вторым членом можно в данном случае пренебречь. Мы видим, что ΔA непосредственно связана с заторможенностью внутреннего вращения в цепочке, с величинами η и γ. ΔA быстро растет с увеличением жесткости цепочки, по мере приближения η к 1.

Для полиизобутилена опыт дает $\Delta A=2{,}1\cdot 10^{-24}$ [4]. Из (26) находим $\eta=0{,}7$, что согласуется с оценкой η для полиизобутилена в растворе [5].

Ленинградский государственный педагогический институт
им. А. И. Герцена
Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
6 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. Kuhn, F. Grün, Koll. Zs., **101**, 248 (1942). [2] М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ДАН, **78**, 657 (1951). [3] М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, 1951, §§ 47, 78. [4] R. S. Stein, A. W. Tobolsky, J. Polymer. Sci., **11**, № 3 (1953). [5] М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Усп. физ. наук, **49**, № 4, 501 (1953).