

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНО

P17-86-377

Д.А.Светогорски

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ
ПОЛИМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ
ВБЛИЗИ НЕАДСОРБИРУЮЩЕЙ СТЕНЫ

Направлено в "Journal de Physique"

1986

I. Введение

В разбавленном растворе хорошего растворителя полимерная молекула сворачивается в статистический клубок. Вблизи неадсорбирующей стены этот клубок сохраняет свою форму, касаясь стены только своей поверхностью. Это связано с тем, что состояние клубка, расплещенного по стене, имеет небольшой статистический вес и будет реализовываться очень редко. Плотность звеньев цепи вблизи стены, следовательно, будет иметь такое же распределение, как распределение плотности звеньев цепи по отношению к центру массы макромолекулы. Эти представления можно считать уже классическими ^{/1-4/}.

Недавно Н. Auvversе, Н. Hervet и F. Rondelez ^{/5/} измерили плотность распределения звеньев вблизи стены методом индуцированной флуоресценции ^{/6/}. Экспериментальные результаты показали, что плотность на расстоянии порядка радиуса инерции цепи хорошо согласуется с теоретической, но вблизи стены она не стремится к нулю, как показывает теория. В работе ^{/6/} Н. Auvversе, Н. Hervet и F. Rondelez получили, исходя из наглядных физических соображений, распределение плотности, которое согласуется с экспериментальными данными.

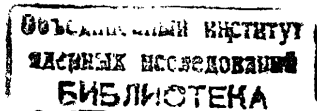
В данной работе в рамках существующей теории получено практически точное распределение плотности звеньев цепи за счет улучшения метода расчета. Это распределение пригодно для цепей с небольшим количеством (N) сегментов Куна. Вблизи стены плотность звеньев пропорциональна $1/N$. В работах ^{/1-4/} слагаемые порядка $1/N$ опускались, так как обычно N — очень большое число. В работе ^{/5/} $N=18$, поэтому и необходимо уточнение теории для интерпретации экспериментов с такими короткими цепями.

2. Распределение плотности звеньев идеальной цепи

Как хорошо известно, любую идеальную цепь можно поставить в соответствие эквивалентной свободно-сочлененной цепи той же самой длины и с тем же самым радиусом инерции. Это и определяет величину сегмента Куна (a) свободно-сочлененной цепи и число (N) сегментов Куна в цепи. Число N зависит только от длины цепи, а величину сегмента Куна (a) можно рассматривать как меру гибкости реальной цепи. Статистическую сумму свободно-сочлененной цепи, которая находится в объеме V , можно записать в виде:

$$Z = \int \dots \int g(|\vec{x}_0 - \vec{x}_1|) \dots g(|\vec{x}_{N-1} - \vec{x}_N|) d\vec{x}_0 \dots d\vec{x}_N \quad (I)$$

где \vec{x}_i — радиус вектора i -го звена цепи, а



$$g(|\vec{x} - \vec{y}|) = \delta(|\vec{x} - \vec{y}| - a). \quad (2)$$

Так как в конечные выражения входит только величина сегмента Куна, то допустимы и другие выражения для g . Будем предполагать, что $\int g(|\vec{x}|) d\vec{x}$. Распределение плотности i -го звена будет:

$$n_i(\vec{x}) \sim \int \dots \int G(\vec{x}_0, \vec{x}_i) G(\vec{x}_i, \vec{x}_N) d\vec{x}_0 \dots d\vec{x}_N, \quad (3)$$

$$\text{где } G(\vec{x}_i, \vec{x}_j) = \int \dots \int g(|\vec{x}_i - \vec{x}_{i+1}|) \dots g(|\vec{x}_j - \vec{x}_{j-1}|) d\vec{x}_{i+1} \dots d\vec{x}_{j-1}, \quad (4)$$

$$\text{а распределение плотности } n(\vec{x}) = \sum_{i=0}^N n_i(\vec{x}). \quad (5)$$

Как хорошо известно, см., например, /9/

$$G(\vec{x}_i, \vec{x}_j) = \sum_{\kappa} \lambda_{\kappa}^{i-j} \psi_{\kappa}(\vec{x}_i) \psi_{\kappa}(\vec{x}_j), \quad (6)$$

где λ_{κ} и ψ_{κ} - собственные значения и собственные функции интегрального уравнения

$$\lambda \psi(\vec{x}) = \int g(\vec{x} - \vec{y}) \psi(\vec{y}) d\vec{y}. \quad (7)$$

Когда сегмент Куна (a) мал по сравнению с размерами объема V , решения интегрального уравнения (2) близки к решению дифференциального уравнения /9/:

$$\lambda \psi(\vec{x}) = \psi(\vec{x}) + \frac{a^2}{6} \Delta \psi(\vec{x}). \quad (8)$$

Если стены неадсорбирующие, то требуется, чтобы функция ψ удовлетворяла и граничному условию на стене /9-12/

$$\psi(\vec{x}_s) = 0. \quad (9)$$

Однако это граничное условие неточное, и его следует заменить на

$$\psi'_n(\vec{x}_s) / \psi(\vec{x}_s) = 1 / \beta, \quad (10)$$

где $\psi'_n(\vec{x}_s)$ - нормальная к поверхности производная, а величина β - порядка сегмента Куна (a). В этом можно убедиться, если попытаться приблизительно удовлетворить интегральное уравнение (7) в точке поверхности. Для такой точки приближенное дифференциальное выражение имеет вид

$$\lambda \psi(\vec{x}_s) = \frac{1}{2} [\psi(\vec{x}_s) + \psi'_n(\vec{x}_s) \bar{x} + \frac{a^2}{6} \Delta \psi(\vec{x}_s)], \quad (11)$$

$$\text{где } \bar{x} = \int g(|\vec{x} - \vec{x}_s|) (\vec{x} - \vec{x}_s) d\vec{x}.$$

Если опустить в (11) вторые производные и положить $\lambda = 1$, то получим

$$\psi'_n(\vec{x}_s) / \psi(\vec{x}_s) = 1 / \bar{x}. \quad (11')$$

Приведенный "вывод" соотношения (10) имел целью показать необходимость граничного условия типа (10). Величина β будет слегка зависеть от конкретного ядра g . Так как наше рассмотрение относится не к реальной цепи, а к эквивалентной свободно-сочлененной цепи, то не имеет смысла теоретический расчет β для ядра (2). Действительно, вблизи стены реальные цепи с одинаковым сегментом Куна, но разными механизмами гибкости (персистентный, или поворотнo-изомерный) будут вести себя по-разному. Поэтому разумно ввести параметр β соотношением

$$\beta = \beta a, \quad (12)$$

который будет определяться экспериментом. Для свободно-сочлененной цепи $\beta = 0,5$; и можно предположить, что β должно быть всегда близко к 0,5.

Так как вблизи плоской стены распределение плотности будет зависеть только от нормальной координаты, далее будем рассматривать только одномерное уравнение (8). Нормальную координату обозначим через x .

Собственные функции и собственные значения уравнения (8) известны

$$\psi_{\kappa} \sim \sin(\kappa x + \delta), \quad \lambda_{\kappa} = 1 - \frac{(m a)^2}{6}. \quad (13)$$

Граничное условие на стене ($x = 0$) можно записать в виде:

$$\text{tg } \delta = \kappa \beta. \quad (14)$$

Для больших m из (6) и (13) имеем:

$$G_m(x, y) \sim \int d\kappa e^{-\frac{m a^2 \kappa^2}{6}} \sin(\kappa x + \delta) \sin(\kappa y + \delta). \quad (15)$$

Если m велико, то с достаточной точностью можно положить

$$\delta = \kappa \beta. \quad (16)$$

В этом приближении

$$G_m(x, y) = \frac{1}{R_m} \left(e^{-\frac{(x-y)^2}{4R_m^2}} - e^{-\frac{(x+y+\lambda\beta)^2}{4R_m^2}} \right), \quad (17)$$

где

$$R_m^2 = ma^2/6.$$

Распределение плотности выражается через величины типа

$$n_m^e(x) = \int_0^x G_m(x, y) dy. \quad (18)$$

Проинтегрировав (17) по y , получаем:

$$n_m^e(x) = \frac{1}{2} \left[\Phi\left(\frac{x}{2R_m}\right) + \Phi\left(-\frac{x+2b}{2R_m}\right) \right], \quad (19)$$

где $\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ (функция ошибок).

$n_m^e(x)$ представляет нормированное распределение плотности конечного звена цепи из m сегментов Куна. При помощи (19) распределение плотности записывается

$$n(x) = \frac{n_0}{N+1} \sum_{m=0}^N n_m^e(x) n_{N-m}^e(x), \quad (20)$$

где через n_0 обозначена плотность далеко от стены.

Можно рассчитать $n_m^e(x)$ и при точном учете граничного условия (14). В результате получим выражение несколько сложнее, чем (19)

$$n_m^e(x) = \Phi\left(\frac{x}{2R_m}\right) + e^{(R_m/b)^2 + \frac{x}{b}} \left[1 - \Phi\left(\frac{R_m + x}{2R_m}\right) \right] \quad (21)$$

Выражение для плотности (20) с $n_m^e(x)$ из (21) пригодно и для цепей, состоящих из небольшого количества сегментов Куна. При этом сделаны следующие приближения - при расчете (6) использованы собственные значения λ для гауссовского ядра g ; собственные функции не совсем точны на расстоянии порядка сегмента Куна от стены.

3. Сравнение теории с экспериментальными данными из [5]

Распределение плотности звеньев гексана было измерено в разбавленном растворе (96 ppm). Цепь гексана при условии эксперимента обладает персистентной гибкостью. Длина цепи $18 \mu m$, а сегмент Куна $0,1 \mu m$. H. Auvssere, H. Hervet и F. Rondelez нашли, как было упомянуто в введении, что распределение плотности

$$n_\phi = n_0 \tanh^2 \left(\frac{x+a}{R_g \sqrt{2}} \right), \quad (22)$$

где $R_g = 0,18 \mu m$, а $a = 0,1 \mu m$ хорошо согласуется с экспериментальными данными. Поэтому распределение плотности (20), полученное в данной работе, будет сравниваться с распределением (22).

На рис. 1 приведены графики $n(x)$ и $n_m^e(x)$ для значения $\beta = 0,44$ и $\beta = 0,86$ (последнее значение нереально велико).

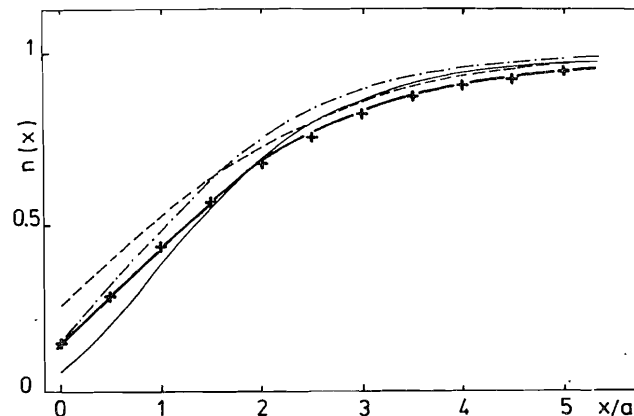


Рис. 1. Нормированные распределения плотности звеньев цепи $n(x)$ и распределение плотности крайних звеньев $n_m^e(x)$ вблизи стены ($x = 0$). Цепь состоит из 18 сегментов Куна (a - величина сегмента Куна). Распределение $n_\phi(x)$ из [5] обозначено сплошной жирной линией. Тонкой сплошной линией и линией (---) изображены $n(x)$ для β , равном 0,44 и 0,86 соответственно. Для этих значений приведены и $n_e(x)$: крестиками обозначена $n_e(x)$ для $\beta = 0,44$, а штриховая линия относится к $\beta = 0,86$.

По данным работы [13] исследуемый образец гексана имел коэффициент полидисперсности M_w/M_n , равный 1,35. Для сравнения теории с экспериментом было проведено усреднение по длинам цепи. Из-за отсутствия данных с распределением по молекулярным весам было предположено, что оно имеет нормальный вид

$$P_N \sim e^{-\frac{(N - \bar{N})^2}{2(\kappa - 1)\bar{N}^2}}, \quad (23)$$

где \bar{N} было принято за 18, а $\kappa = 1,35$.

На рис. 2 показаны графики $n(x)$ для $\beta = 0,5$ с усреднением ($\kappa = 1,35$) и без усреднения ($\kappa = 1$). В доступной для эксперимента области ($\frac{x}{a} > 0,7$) $n(x)$ отличается от $n_\phi(x)$ не больше, чем на

3%. Различие максимально на стене, где $n_\phi = 0,14$, а $n(\sigma) = 0,085$. Поэтому актуально провести предполагаемое в [7] прямое измерение концентрации гексана на стене.

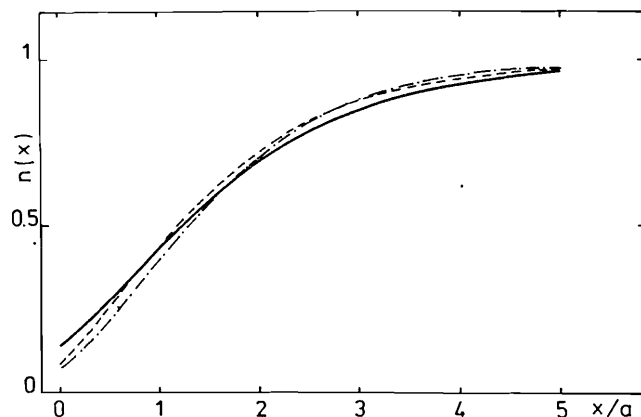


Рис. 2. Нормированные распределения плотности звеньев как функция расстояния от стены. Сплошная жирная линия — график $n_\phi(x)$. Для значения параметра $\beta = 0,5$ приведены распределение плотности для цепи из 18 сегментов Куна (— · — ·) и распределение плотности для цепей, распределенных по нормальному закону со средним значением 18 и коэффициентом полидисперсности $M_w/M_n = 1,35$ (— — — —).

4. Выводы

В данной работе было получено распределение плотности полимерных звеньев в пристеночном слое для коротких цепей. Это распределение находится в хорошем согласии с экспериментальными данными H. Auserve, H. Hervet и F. Rondelez [5] и с предложенным ими распределением плотности [7]. Распределение плотности вблизи стены пропорционально $(a/A_g)^2$, и его следует применять тогда, когда величины такого порядка могут быть измерены. Отметим, что в коррекции нуждается и теоретическое распределение плотности вблизи стены в случае полуразбавленных растворов. В этом случае концентрация вблизи стены будет пропорциональна $(a/\xi)^2$, где ξ — корреляционная длина (см. [9]).

В заключение автор выражает благодарность В.Б.Приезжеву и В.К.Федяину за обсуждение постановки задачи и результатов.

Литература

1. C.A. Holingsworth, J. Chem. Phys. 16 (1948) 544 and 17 (1949) 97.
2. J.J. Weidmann, H. Kuhn and W. Kuhn, J. Chem. Phys. 50 (1953) 266.
3. E.A. DiMarzio, J. Chem. Phys. 42 (1965) 2101.
4. E.F. Cassasa, J. Polym. Sci., B5 (1967), E.F. Cassasa, Macromolecules 16 (1983) 1340.
5. Auserre D., Hervet, H. and Rondelez, F., Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 1948.
6. Allain C., Auserre, D. and Rondelez, F., Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1694.
7. Auserre H., Hervet, H. and Rondelez, F., J. Physique Lett. 46 (1985) L-929.
8. Muller G., Lecourtier, J., Chauveteau, G. and Allain, C., Macromol. Chem. Rapid Commun. 5 (1984) 203.
9. De Gennes P.G., Scaling Concepts in Polymer Physics (Cornell University Press, Ithaca and London) 1979.
10. De Gennes P.G. Repts Progr. Phys. 32 (1969) 14.
11. Dolan A.U., Edwards S.F. Proc. Roy. Soc. London 337 (1974) 509.
12. Диффиц И.М., ЖЭТФ 55 (1968) 2408.
13. Auserre H., Hervet, H. and Rondelez, F., Macromolecules 19 (1986) 85.

Рукопись поступила в издательский отдел
13 июня 1986 года.

ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники
19.	Биофизика

Светогорски Д.А.

P17-86-377

Распределение плотности полимерных звеньев
вблизи неадсорбирующей стены

Получено распределение плотности звеньев полимерной цепи вблизи неадсорбирующей стенки, пригодное для коротких цепей. Теоретическое распределение находится в хорошем согласии с экспериментально измеренным в ^{1/5}.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод Т.Ю.Думбрайс

Svetogorsky D.A.

P17-86-377

Density Distribution of Polymer Chain Segments
near a Nonadsorbing Wall

The density distribution of polymer chain segments near a non-adsorbing wall has been obtained. It can be applied to short chains. The theoretical distribution is in good agreement with the experimental data in ^{1/5}.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986