

Аналитическая форма усреднения операторов по конформациям отдельной мономерной единицы макромолекулы

Analytical form of averaging operators over conformations of an individual monomeric unit of a macromolecule

Н.Н. МАТВЕЕВ, В.И. ЛИСИЦЫН, Н.С. КАМАЛОВА, Н.Ю. ЕВСИКОВА, С.В. ВНУКОВА

N.N. MATVEEV, V.I. LISITSYN, N.S. KAMALOVA, N.YU. EVSIKOVA, S.V. VNUKOVA

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
«Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова», Воронеж, Россия

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education

Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

viktor-lisicyn@yandex.ru

В статье в рамках конформационного подхода представлена задача об усреднении квадрата векторных величин сложных полимеров, основанного на определении средних значений квадрата дипольного момента для μ -ой мономерной единицы цепи и последующим усреднением по возможным конформациям в пределах всей макромолекулы.

Ключевые слова: конформационный подход, поворотной-изомерная модель, макромолекула, мономерная единица

The paper presents the problem of averaging the squared vector quantities of complex polymers, based on the determination of the average values of the dipole moment squared for the μ -th monomer unit of the chain and the subsequent averaging over possible conformations within the whole macromolecule within the framework of the conformational approach.

Keywords: conformational approach, rotational isomeric model, macromolecule, monomeric unit

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-45-46

Универсальность конформационного подхода отмечается в ряде монографий [1–5] и научных статей [6–10], посвященных изучению влиянию геометрии макромолекул на их реологические и поляризационные свойства. Воздействие внешних факторов, рассматриваемых в вышеперечисленных работах, весьма разнообразно (от внутримолекулярных конформационных переходов [6, 11] до изменения архитектуры макромолекулы во время полимеризации [12–15]). При изучении диэлектрических свойств органосилоксанов и природного полимера (древесины) [16–17] нами обнаружено, что при температурном сканировании этих полимеров создаваемое неоднородное температурное поле порождает электрическое поле термического происхождения, в котором происходит ориентационная поляризация зарядовых кинетических фрагментов макромолекулы [18–24].

В отличие от работы [21], где решалась задача о поверхностной плотности связанных зарядов, и она сводилась к усреднению произведений матриц внутренних вращений в пределах только первой мономерной единицы, мы будем рассматривать обобщение матричного метода усреднения произведения нескольких тензорных величин [25] на случай различных валентных связей в пределах сложной мономерной единицы.

Если рассматривать поворотной-изомерную модель, то конформационная статистическая сумма одной мономерной единицы, которая содержит N узлов и, соответственно, $N - 1$ связей, будет иметь вид:

$$Z_1 = \sum_{\varphi_1}^{(\alpha_1)} \cdots \sum_{\varphi_v}^{(\alpha_v)} \prod_{i=2}^{N-1} g(\varphi_{i-1}^{(\alpha)}, \varphi_i^{(\beta)}), \quad (1)$$

а статистический вес i -ой связи:

$$g(\varphi_{i-1}^{(\alpha)}, \varphi_i^{(\beta)}) \equiv g_{\alpha\beta}^{(i)} = \exp\left(-\frac{1}{kT} u(\varphi_{i-1}^{(\alpha)}, \varphi_i^{(\beta)})\right) \quad (2)$$

В выражении (2) $u(\varphi_{i-1}^{(\alpha)}, \varphi_i^{(\beta)})$ есть потенциальная энергия взаимодействия двух валентных связей. В нашем случае:

$$\varphi_i^{(\beta)} = \{\varphi_i^{(1)}, \varphi_i^{(2)}, \dots, \varphi_i^{(v)}\} \quad (3)$$

представляет собой торсионные углы, которые соответствуют учитываемым в модели конформациям $\alpha_i = \{1, 2, \dots, v\}$ для i -ой ва-

лентной связи. Для каждой i -ой связи $g_{\alpha\beta}^{(i)}$ можно представить как элемент некоторой матрицы:

$$G^{(i)}(v) = \begin{pmatrix} g_{11}^{(i)} & \cdots & g_{1v}^{(i)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ g_{v1}^{(i)} & \cdots & g_{vv}^{(i)} \end{pmatrix} \quad (4)$$

Отметим, что выражение (4) справедливо для случая $i = 2$ и $i = N - 1$, т.е. когда поворотные изомеры конечных связей не определены, поэтому мы налагаем условие цикличности:

$$\varphi_1^{(\alpha_1)} = \varphi_{N-1}^{(\alpha_{N-1})}.$$

Иными словами, если мономерная единица находится внутри макромолекулы, то угол $\varphi_1^{(\alpha_1)}$ принимает те же значения с теми же вероятностями, что и угол $\varphi_{N-1}^{(\alpha_{N-1})}$.

Тогда статистическая сумма отдельной мономерной единицы принимает вид:

$$Z_1 = \sum_{\varphi_1}^{(\alpha_1)} \cdots \sum_{\varphi_v}^{(\alpha_v)} \hat{G}^1(v), \quad (5)$$

$$\text{где } \hat{G}^1(v) = \prod_{i=2}^{N-1} G^{(i)}(v). \quad (6)$$

Суммирование в выражении (5) проводится по всем элементам матрицы $\hat{G}^1(v)$.

Такое суммирование можно провести, умножая слева на строчную матрицу $J^* = [1 \ 0 \ \cdots \ 0]$ порядка v и справа на столбцовую

$$\text{матрицу } J = \begin{bmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix} \text{ порядка } v, \text{ в результате получим:} \quad Z_1 = J^* \hat{G}^1(v) J \quad (7)$$

Определим далее среднюю величину произведения матриц вращения (определение матрицы вращения см. например в [25]) следующим образом:

$$\langle \prod_{k=j+1}^i T_k(\varphi_{k-1}) \rangle = \frac{1}{Z_1} \sum_{\varphi_1}^{(\alpha_1)} \cdots \sum_{\varphi_v}^{(\alpha_v)} \prod_{i=2}^j g(\varphi_{i-1}^{(\alpha)}, \varphi_i^{(\beta)}) \prod_{k=j+1}^i T_k(\varphi_{k-1}) g(\varphi_{k-1}^{(\alpha)}, \varphi_k^{(\beta)}) \prod_{l=i+1}^{N-1} g(\varphi_{l-1}^{(\alpha)}, \varphi_l^{(\beta)}) \quad (8)$$

Выражение (8) представим в матричном виде, аналогично выражению (7), для чего введем гиперматрицу порядка v для K -связи мономерной единицы. Элементами этой матрицы будут являться матрицы третьего порядка, вычисленные для всевозможных углов φ_{K-1} :

$$\tau_K = \begin{pmatrix} T_K(\varphi_{K-1}^{(1)}) & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & T_K(\varphi_{K-1}^{(v)}) \end{pmatrix} \quad (9)$$

Произведение матриц τ_K и $G^{(K)}(v)$ примет вид:

$$Q_K = \tau_K G^{(K)}(v) = \begin{pmatrix} T_K(\varphi_{K-1}^{(1)}) g_{11}^{(K)} & \cdots & T_K(\varphi_{K-1}^{(1)}) g_{1v}^{(K)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ T_K(\varphi_{K-1}^{(v)}) g_{v1}^{(K)} & \cdots & T_K(\varphi_{K-1}^{(v)}) g_{vv}^{(K)} \end{pmatrix} \quad (10)$$

Тогда для средней величины произведения матриц вращения имеем:

$$\langle \prod_{k=j+1}^{N-1} T_k(\varphi_{k-1}) \rangle = \frac{1}{Z_1} \sum_{\varphi_1}^{(\alpha_1)} \cdots \sum_{\varphi_v}^{(\alpha_v)} [\hat{G}(1, j) \hat{Q}(j+1, i) \hat{G}(i+1, N-1)], \quad (11)$$

$$\text{Где } \hat{G}^1(l, k) = \prod_{i=l}^k G^i(v), \quad \hat{Q}(l, k) = \prod_{i=l}^k Q_i \quad (12)$$

Если рассмотреть частный случай ($j = 1$ и $i = N - 1$) для матрицы, определяющей параметры спирали (см. формулу (6) работы [3]) Ψ и Ω , то получим:

$$\langle \prod_{k=j+1}^{N-1} T_k(\varphi_{k-1}) \rangle = \frac{1}{Z_1} J^1 * \hat{Q}(1, N-1) J^1 \quad (13)$$

где $J^1 = [E \ 0 \cdots 0]$ – строчная матрица, E – единичная матрица третьего порядка, а нули – нулевые матрицы третьего порядка,

$J^1 = \begin{bmatrix} E1 \\ \vdots \\ E1 \end{bmatrix}$ – столбцовая матрица.

Таким образом, предложенный подход усреднения квадрата векторных величин сложных полимеров основывается на определении средних значений $\langle r_{\mu} \rangle$ [21, 24] для μ -ой мономерной единицы цепи и последующим усреднением по возможным конформациям в пределах всей макромолекулы. В силу тождественности отдельных мономерных единиц усреднения в настоящей работе приводятся решения в аналитической форме.

Литература

- Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. / Под общ. Ред. Проф. Волькенштейна М.В. – М.: Наука, 1964. – 392 с.
- Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
- Папулов, Ю.Г. Конформационные расчеты / Ю.Г. Папулов, П.Г. Халатур. – Калинин: изд-во Калининского университета, 1980. – 88 с.
- Флори П. Статистическая механика полимерных молекул. М.: Мир, 1971. – 440 с.
- Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул: Учеб. руководство. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. – 344 с.
- Бирштейн Т.М. / Конформации макромолекул и внутримолекулярные конформационные переходы. //Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2019, том 61, №6, с.542–552. DOI: 10.1134/S2308112019 0 60014.
- Merekalova N.D., Merekalov A.S., Otmakhova O.A., Talroze R.V. / Conformation of block cool gomer macromolecules containing a discotic block. //Polymer Science. Series A. 2008. T. 50. №1. C. 84–90.
- Polotsky A.A., Birshtein T.M., Borisov O.V., Daond M. /Conformations amphiphilic Polyelectrolyte Stars with Diblock Copolymer Arms. // Macromolecules. 2013, V.46, №22, p. 8999–9012.
- Ельяшевич Г.К., Баранов В.Г. Френкель С.Я./ Равновесная степень кристалличности и температура плавления полимерных тел. // Физика твердого тела, 1974, том 16, №7, с. 2075–2077.
- Birshtein T.M., Polotsky A.A., Glova A.D., Amoskov V.M., Mercuerieva A.A., Nazarychev V.M., Lyulin S.V./ How to fold back grafted chains in dipolar brushes//Polymer. – 2018. – V.147. – P. 213–224. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.05.076.
- Бирштейн Т.М., Волчек Б.З., Меркурьева А.А., Шиллов С.В./ Конформации жидкокристаллических полимеров с мезогенами в основной цепи.// Высокомолекулярные соединения, 1993; том 35, №11, с. 1765–1771.
- Bischoff R., Gray S.E., /Polysiloxanes in macromolecular architecture//Prog. Polymer. Sci., 1999, V.24, №2, P. 185–219.
- Stimuli-Responsive Brushes with Active Minority Components: Monte Carlo Study and Analytical Theory / S. Qi, F. Schmid, L.I. Klushin, A.M. Skvortsov, A.A. Polotsky // Macromolecules. – 2015. – Vol. 48. – No11. – P. 3775–3787. – DOI 10.1021/acs.macromol.5b00563
- Anufrieva E.V., Birshtein T.M., Necrasova T.N., Ptytsyn O.B., Sheveleva T.V.// J. Polym. Sci 1968. V.16.P.3519.
- Klein S.R., /Structural evolution during micelle polymerization. // J Appl. Cryst. 2000 V.33. P. 618–622.
- Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Постников В.В., Матвеев Н.Н./ Возникновение неоднородного температурного поля при температурном сканировании кристаллизующихся полимеров //Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2007. – Т.7. – №3. – С. 99– 102.
- Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Постников В.В., Матвеев Н.Н. Лисицын В.И., Саврасова Н.А., Кумицкий Б.М./ Разность потенциалов, возникающая в природной древесине под действием неоднородного температурного поля //Вестник физико-математического факультета Елецкого государственного университета им. И.А. Бунина. С. 218–221.
- Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н., Камалова Н.С. / Степень кристалличности целлюлозы и время релаксации сегментальной подвижности ее макромолекул в неоднородном температурном поле. //Вестник Воронежского государственного технического университета. 2011. т. 7. №8. с. 180–182.
- Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Постников В.В., Матвеев Н.Н./ Возникновение неоднородного температурного поля при температурном сканировании кристаллизующихся полимеров.// Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2007. Т. 7. №3. С. 99–102.
- Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н., Постников В.В., Камалова Н.С., Лисицын В.И. /Термополяризационные явления в древесном слое.//В сборнике: Молодые ученые – 2008. Материалы международной научно-технической школы-конференции. Российская академия наук; под редакцией А. С. Сигова. 2008. С. 72–74.
- Матвеев Н.Н., Лисицын В.И., Саушкин В.В., Камалова Н.С./ Конформационная модель оператора дипольного момента макромолекулы кристаллизующегося полимера в неоднородном температурном поле. //Пластические массы. 2021;(3–4):22–23. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-3-4-22-23
- Matveev N.N., Kamalova N.S., Evsikova N.Y., Farberovich O./Influence of structural inhomogeneity's on the formation of the pyroelectric phase in polymers// Physics of the Solid State. 2015. T. 57. №6. C. 1148–1150.
- Matveev N.N., Sidorkin A.S./ Pyroelectric properties polymer crystallization – melting phase transitions. //Physics of the Solid State. 1994. T. 36. №8. C. 1326–1328.
- Матвеев Н.Н., Лисицын В.И., Саушкин В.В., Камалова Н.С. / Влияние конформаций гибкоцепных полимеров на изменение поляризованности в неоднородном температурном поле.// Пластические массы. 2021;(1–2):44–45. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-1-2-44-45.
- Гантмахер, Ф.Р. Теория матриц [Текст] / Ф.Р. Гантмахер. – М.: 1967. – 576 с.