DOI: 10.34220/PFMSIT2022_12-16
УДК 678

МАТРИЧНЫЙ МЕТОД УСРЕДНЕНИЯ КВАДРАТОВ ВЕКТОРНЫХ ВЕЛИЧИН СЛОЖНЫХ ПОЛИМЕРОВ

MATRIX METHOD OF AVERAGING SQUARES OF VECTOR QUANTITIES OF COMPLEX POLYMERS

Матвеев Н.Н., доктор физико-математических наук, профессор, профессор ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия.

Лисицын В.И., кандидат физико-математических наук, доцент, профессор ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия.

Евсикова Н.Ю., кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой общей и прикладной физики ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия.

Камалова Н.С., кандидат физико-математических наук, доцент, доцент ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия.

Внукова С.В., кандидат физико-математических наук, доцент ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия.

Matveev N.N., DrSc in Physics and Mathematics, Professor, Professor FSBEI HE «Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov», Voronezh, Russia.

Lisitsyn V.I., PhD in Physics and Mathematics, Docent, Professor FSBEI HE «Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov», Voronezh, Russia.

Evsikova N.Yu., PhD in Physics and Mathematics, Docent, Head of the General and Applied Physics Department FSBEI HE «Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov», Voronezh, Russia.

Kamalova N.S., PhD in Physics and Mathematics, Docent, Associate professor FSBEI HE «Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov», Voronezh, Russia.

Vnukova S.V., PhD in Physics and Mathematics, Associate professor FSBEI HE «Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov», Voronezh, Russia.

Аннотация. В статье в рамках конформационного подхода представлена задача об усреднении квадрата векторных величин сложных полимеров. Данный подход основан на определении средних значений квадрата дипольного момента для μ-ой мономерной единицы цепи, который является уникальным параметром надмолекулярной структуры полимера, зависящим от произведения матриц вращения. Рассмотрено обобщение матричного метода усреднения произведения нескольких тензорных величин по возможным конформациям в пределах всей макромолекулы.

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

Abstract. In the article, within the framework of the conformational approach, the problem of averaging the square of vector quantities of complex polymers is presented. This approach is based on determining the average values of the square of the dipole moment for the μ-th monomeric unit of the chain, which is a unique parameter of the supramolecular structure of the polymer, depending on the product of the rotation matrices. A generalization of the matrix method of averaging the product of several tensor quantities over possible conformations within the entire macromolecule is considered.

Keywords: conformational approach, rotary-isomeric model, macromolecule, monomeric unit.

Известно, что геометрия макромолекул влияет на физические свойства полимеров [1]. При изучении ее влияния на реологические и поляризационные свойства полимеров применяется конформационный подход [2-6]. При этом внешние факторы оказывают весьма разнообразное действие на полимеры: от внутримолекулярных конформационных переходов [4, 7] до изменения архитектуры макромолекулы во время полимеризации [8-10]. При изучении диэлектрических свойств органосилоксанов и природного полимера – древесины [11, 12] нами обнаружено, что неоднородное температурное поле стимулирует возникновение электрического поля термического происхождения, в котором происходит ориентационная поляризация полярных кинетических фрагментов макромолекул [13, 14].

В задачах по моделированию поверхностной плотности зарядов в полимерах анализируется средний квадрат дипольного момента как уникальный параметр надмолекулярной структуры [13-15]. Этот параметр, в свою очередь, зависит от произведения матриц вращения. В отличие от работы [13], где решалась задача о поверхностной плотности связанных зарядов, которая сводилась к усреднению произведений матриц внутренних вращений в пределах простой первой мономерной единицы, мы будем рассматривать обобщение матричного метода усреднения произведения нескольких тензорных величин [15] на случай различных валентных связей в пределах сложной мономерной единицы.

При рассмотрении поворотно-изомерной модели, конформационная статистическая сумма одной мономерной единицы Z_1, которая содержит N узлов и, соответственно, N-1 связей, будет иметь вид

$$Z_1 = \sum_{\varphi_1}^{(\alpha_1)} \cdots \sum_{\varphi_\nu}^{(\alpha_\nu)} \prod_{i=2}^{N-1} g\left(\varphi_{i-1}^{(\alpha)}, \varphi_i^{(\beta)}\right), \tag{1}$$

а статистический вес i-ой связи

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

где k – постоянная Больцмана; T – термодинамическая температура; $u\left(\varphi_{i-1}^{(\alpha)}, \varphi_i^{(\beta)}\right)$ – потенциальная энергия взаимодействия двух валентных связей. В нашем случае величина

$$\varphi_i^{(\beta)} = \left\{ \varphi_i^{(1)}, \varphi_i^{(2)}, \cdots, \varphi_i^{(\nu)} \right\} \tag{3}$$

представляет собой торсионные углы, которые соответствуют учитываемым в модели конформациям $\alpha_i = \{1, 2, \cdots, \nu\}$ для i-ой валентной связи.

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

$$G^{(i)}(\nu)=\begin{pmatrix} g_{11}^{(i)} & \cdots & g_{1\nu}^{(i)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ g_{\nu 1}^{(i)} & \cdots & g_{\nu\nu}^{(i)} \end{pmatrix}. \tag{4}$$

Отметим, что выражение (4) справедливо для случаев от $i = 2$ до $i = N$-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

$$Z_1=\sum\nolimits_{l_1=1}^{\nu}\cdots\sum\nolimits_{l_\nu=1}^{\nu}\hat{G}^1(\nu), \tag{5}$$

где

$$\hat{G}^1(\nu)=\prod\nolimits_{i=2}^{N-1}G^{(i)}(\nu). \tag{6}$$

Суммирование в выражении (5) проводится по всем элементам матрицы $\hat{G}^1(\nu)$. Такое суммирование можно провести, умножая $\hat{G}^1(\nu)$ слева на строчную матрицу $J^*=\begin{bmatrix}1 & 0 & \cdots & 0\end{bmatrix}$, а справа на столбцовую матрицу $J=\begin{bmatrix}1\\ \vdots \\ 1\end{bmatrix}$ порядков ν:

$$Z_1=J^*\hat{G}^1(\nu)J. \tag{7}$$

Определим среднюю величину произведения матриц вращения $T_k(\varphi_{k-1})$, через которую выражается дипольный момент макромолекулы [15], следующим образом:

$$\left\langle \prod\nolimits_{k=j+1}^{i}T_k(\varphi_{k-1})\right\rangle =$$
$$=\frac{1}{Z_1}\sum\nolimits_{\varphi_1}^{(\alpha_1)}\dots\sum\nolimits_{\varphi_\nu}^{(\alpha_\nu)}\prod\nolimits_{l=2}^{j}g\left(\varphi_{l-1}^{(\alpha)},\varphi_l^{(\beta)}\right)\prod\nolimits_{k=j+1}^{i}T_k(\varphi_{k-1})g\left(\varphi_{k-1}^{(\alpha)},\varphi_k^{(\beta)}\right)\prod\nolimits_{l=i+1}^{N-1}g\left(\varphi_{l-1}^{(\alpha)},\varphi_l^{(\beta)}\right), \tag{8}$$

где индекс j определяет номер мономерной единицы; i – номер связи в этой мономерной единице; k и l – бегущие индексы.

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

$$\tau_K=\begin{pmatrix} T_K\left(\varphi_{K-1}^{(1)}\right) & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & T_K\left(\varphi_{K-1}^{(\nu)}\right) \end{pmatrix}. \tag{9}$$

С учетом произведения матриц τ_K и $G^{(K)}(\nu)$:

$$Q_K=\tau_K G^{(K)}(\nu)=\begin{pmatrix} T_K\left(\varphi_{K-1}^{(1)}\right)g_{11}^{(K)} & \cdots & T_K\left(\varphi_{K-1}^{(1)}\right)g_{1\nu}^{(K)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ T_K\left(\varphi_{K-1}^{(\nu)}\right)g_{\nu 1}^{(K)} & \cdots & T_K\left(\varphi_{K-1}^{(\nu)}\right)g_{\nu\nu}^{(K)} \end{pmatrix}, \tag{10}$$

выражение для средней величины произведения матриц вращения (8) примет вид

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

где

$$\hat{G}^1(l,k) = \prod_{i=l}^{k} G^{(i)}(\nu); \qquad \hat{Q}^1(l,k) = \prod_{i=l}^{k} Q_i\ . \qquad (12)$$

Если рассмотреть частный случай ($j = 1$ и $i = N$-1) для матрицы, определяющей параметры спирали [3], то

$$\left\langle \prod_{k=j+1}^{N-1} T_k(\varphi_{k-1}) \right\rangle = \frac{1}{Z_1} J1^* \hat{Q}(1,\ N-1) J1, \qquad (13)$$

где $J1^* = \begin{bmatrix} E & 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$ – строчная матрица; E – единичная матрица третьего порядка, а нули – нулевые матрицы третьего порядка; $J1 = \begin{bmatrix} E \\ \vdots \\ E \end{bmatrix}$ – столбцовая матрица.

Таким образом, предложенный подход усреднения квадрата векторных величин сложных полимеров основывается на определении средних значений дипольного момента [13-15] для μ-ой мономерной единицы цепи и последующим усреднением по возможным конформациям в пределах всей макромолекулы. В силу тождественности отдельных мономерных единиц усреднения, приводимые в настоящей работе, дают решения в аналитической форме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев, Г.М. Физика полимеров / Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель. – Ленинград: Химия, 1990. – 432 с.

2. Бирштейн, Т.М. Конформации макромолекул / Т.М. Бирштейн, О.Б. Птицын. – Москва: Наука, 1964. – 392 с.

3. Папулов, Ю.Г. Конформационные расчеты / Ю.Г. Папулов, П.Г. Халатур. – Калинин: Изд-во Калининского университета, 1980. – 88 с.

4. Бирштейн, Т.М. Конформации макромолекул и внутримолекулярные конформационные переходы / Т.М. Бирштейн // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2019. – Т. 61. – №6. – С. 542-552.

5. Conformation of block cool gomer macromolecules containing a discotic block / N.D. Merekalova, A.S. Merekalov, O.A. Otmakhova, R.V. Talroze // Polymer Science. Series A. – 2008. – Т. 50. – № 1. – С. 84-90.

6. Conformations Amphiphlite Polyelectrolyte Stars with Didblock Copolymer Arms / A.A. Polotsky, T.M. Birshtein, O.V. Borisov, M. Daond // Macromolecules. – 2013. – V. 46. – № 22. – P. 8999-9012.

7. Конформации жидкокристаллических полимеров с мезогенами в основной цепи / Т.М. Бирштейн, Б.З. Волчек, А.А. Меркурьева, С.В. Шилов // Высокомолекулярные соединения. – 1993. – Т. 35. – № 11. – С. 1765-1771.

8. Bischoff, R. Polysiloxanes in macromolecular architecture / R. Bischoff, S.E. Gray // Progress in Polymer Science. – 1999. – V. 24. – № 2. – P.185-219.

9. Stimuli-Responsive Brushes with Active Minority Components: Monte Carlo Study and Analytical Theory / S. Qi, F. Schmid, L.I. Klushin [et al] // Macromolecules. – 2015. – V. 48. – № 11. – P. 3775-3787.

10. Kline, S. Structural evolution during micelle polymerization / S. Kline // J. Appl. Cryst. – 2000. – V. 33. – P. 618-622.

11. Возникновение неоднородного температурного поля при температурном сканировании кристаллизующихся полимеров / Н.Ю. Евсикова, Н.С. Камалова, В.В. Постников, Н.Н. Матвеев // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2007. – Т. 7. – № 3. – С. 99-102.

12. Разность потенциалов, возникающая в природной древесине под действием неоднородных температурных полей / Н.Ю. Евсикова, Н.С. Камалова, В.В. Постников [и др.] // Вестник физико-математического факультета Елецкого государственного университета им. И.А. Бунина. – Елец: Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, 2006. – С. 218-221.

13. Конформационная модель оператора дипольного момента макромолекулы кристаллизующегося полимера в неоднородном температурном поле / Н.Н. Матвеев, В.И. Лисицын, В.В. Саушкин, Н.С. Камалова // Пластические массы. – 2021. – № 3-4. – С. 22-23.

14. Влияние конформаций гибкоцепных полимеров на изменение поляризованности в неоднородном температурном поле / Н.Н. Матвеев, В.И. Лисицын, В.В. Саушкин, Н.С. Камалова // Пластические массы. – 2021. – № 1-2. – С. 44-45.

15. Средний квадрат дипольного момента макромолекулы как функция упорядоченности ее мономерных единиц / Н.Н. Матвеев, В.И. Лисицын, В.В. Саушкин, Н.С. Камалова // Пластические массы. – 2021. – № 9-10. – С. 30-33.