

Janusz Walaszk

WŁASNOŚCI FIZYCZNE
USIECIOWANYCH POLIMERÓW
Z ODDZIAŁYWANAMI
WEWNĄTRZ- I MIĘDZYŁAŃCUCHOWYMI

30 / 1980

P. 269



WARSZAWA 1980

<http://rcin.org.pl>

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 21 lipca 1980 r.

Zarejestrowana pod nr 30/1980

Praca niniejsza została wykonana w ramach problemu I-23
tem. 1.3.5. we współpracy pomiędzy IPPT PAN w Warszawie
i Instytutem Inżynierii Przemysłowej w Radomiu



57143

Panu Profesorowi

Andrzejowi Ziabickiemu

pragnę serdecznie podziękować
za cenne dyskusje oraz wnikliwe uwagi
inspirujące wiele pomysłów tej pracy.



Na prawach rękopisu

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Rokład 140 egz. Ark.wyd. 1,9. Ark.druk.2,75.

Oddano do drukarni w sierpniu 1980 r.

Nr zamówienia 550/0/80

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,
ul. Śniadeckich 8

Janusz Walasek

Wyższa Szkoła Inżynierska
w Radomiu

oraz

Pracownia Fizyki Polimerów
IPPT PAN, w Warszawie

WŁASNOŚCI FIZYCZNE USIECIOWANYCH POLIMERÓW
Z ODDZIAŁYWANAMI WEWNĄTRZ- I MIĘDZYŁAŃCUCHOWYMI

Wstęp.

Usieciowane układy polimerowe, takie jak np. kauczuk wulkanizowany, składają się z łańcuchów polimerowych połączonych wiązaniami chemicznymi.

Fakt ten stał się podstawą do rozważań modelowych, gdzie sieć jest przedstawiona, jako układ łańcuchów polimerowych połączonych w tzw. czasowo trwałe węzły. Założenie statystyki konformacji jakiej podlegają łańcuchy sieci oraz jej struktury topologicznej pozwala wyznaczyć funkcje termodynamiczne takiego układu fizycznego, a w konsekwencji jego makroskopowe własności fizyczne.

Rozważania modelowe wykonane przez wielu autorów¹⁻⁷, są w tym przypadku tylko pierwszym krokiem w opisie rzeczywistych sieci polimerowych. Niestety, jak do tej pory, często jedynym możliwym do opracowania w skończonej analitycznej formie.

Z fizycznego punktu widzenia konieczne wydaje się wprowadzenie dwóch istotnych poprawek do rozważanego uproszczonego modelu sieci amorficznej. Jedną z nich jest obecność tzw. spleciań.

Jak wiadomo, łańcuchy składowe sieci polimerowej nie mogą się na ogół wzajemnie przenikać, jak to było założone w najprostszym modelu sieci idealnych ("phantom networks").

Fakt ten związany jest z istnieniem oddziaływań pomiędzy molekułami wchodzącymi w ich skład. W przypadku gdy dwa lub więcej łańcuchów nie łączy się pomiędzy sobą w czasowo trwałym węzle, jednak ich wzajemne położenie i brak możliwości przenikania powoduje, że "przeplecenie" daje przyczynek do elastyczności sieci to mówimy o elastycznie efektywnym splątaniu. Przypadek ten może być zrealizowany, gdy dwa łańcuchy przyłączone końcami do elastycznie efektywnych węzłów trwałych są w takim wzajemnym położeniu, że ich nieprzenikliwość powoduje brak możliwości rozplątania takiego układu. Jak było już zaznaczone, splątanie może być elastycznie efektywne, choć ze względu na większą liczbę stopni swobody, w mniejszym stopniu niż węzeł trwały. Zagadnienie obecności splątania tego typu w sieci polimerowej było, w mniej lub bardziej zadowalającym stopniu, rozpatrywane przez różnych autorów⁸⁻¹¹ i nie jest tematem niniejszej pracy.

Fakt, że łańcuchy sieci polimerowej oddziałują pomiędzy sobą, oddziaływaniem krótkiego i dalekiego zasięgu, wpływa na własności sieci polimerowej. Jak wiadomo, wprowadzenie dodatkowych oddziaływań do układu fizycznego, powoduje zmianę jego własności. Dlatego też istotny wydaje się problem oddziaływań w sieci polimerowej i oszacowanie ich wpływu na własności fizyczne układu jakim jest sieć. Problem ten był rozważany przez różnych autorów¹²⁻¹⁵ jednak w sposób uproszczony. Oddziaływanie było wprowadzone na zasadzie tzw. potencjału wyłączonej objętości. Podejście to sprowadza się do wykluczenia ze statystycznej sumy pewnej liczby mikrostanów, ze względu na brak możliwości znajdowania się dwóch elementów łańcuchów sieci w tej samej komórce przestrzeni fazowej. Fizycznie odpowiada to zastąpieniu realnego potencjału oddziaływań przez potencjał progowy przybierający wartość nieskończoną w pewnym obszarze wyznaczonym przez tzw. "promień objętości wyłączonej", zaś znikający na zewnątrz tego obszaru. Wpływ oddziaływań dalszego zasięgu nie jest w tym podejściu uwzględniony.

Celem niniejszej pracy jest opis modelowej sieci polimerowej z oddziaływaniem wewnątrz łańcuchów i pomiędzy nimi. Postępowanie opiera się na metodzie, wprowadzonej dla opisu izo-

lowanego łańcucha, przez Isiharę^{16,17}. Metodę tę można stosować do dowolnego potencjału oddziaływań ze skończoną liczbą osobliwości. Jednak ciekawe wyniki, w prostej analitycznej formie uzyskuje się dla potencjałów o dobrze określonej postaci analitycznej, jak np. potencjał van der Waalsa, słabych w porównaniu z oddziaływaniami wzdłuż głównego łańcucha polimerowego. Próba opisu sieci polimerowej przy pomocy tej metody niewątpliwie urealnia model sieci polimerowej i pozwala ocenić wpływ oddziaływania krótkiego i dalszego zasięgu na jej makroskopowe własności fizyczne.

Opis modelu.

W przedstawianej pracy, czterofunkcyjna sieć polimerowa jest reprezentowana przez tetraedr Flory'ego - Rehnera (rys.1). Łańcuch sieci składa się z $(N+1)$ centrów połączonych N segmentami statystycznymi oddziałującymi każde z każdym oddziaływaniem krótkiego i dalekiego zasięgu. Takie przedstawienie łańcucha odpowiada klasycznemu modelowi, zmodyfikowanemu ze względu na oddziaływania dowolnie oddalonych, wzdłuż głównego konturu łańcucha, molekuł składowych.

Model łańcucha polimerowego zastosowany przez Isiharę jest analogiczny do modelu gazu składającego się z $(N+1)$ jednakowych cząstek, na które są nałożone więzy geometryczne przez wektory \underline{r}_i łączące i -tą cząstkę z cząstką o wskaźniku $(i+1)$:

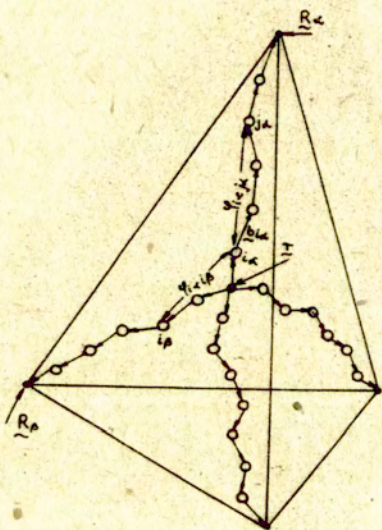
$$(1) \quad |\underline{r}_i| = b = \text{const} \quad ; \quad i = 1, \dots, N$$

Drugim ograniczeniem swobody cząstek jest oddziaływanie potencjalne pomiędzy każdą dowolną parą cząstek, gdzie potencjał jest funkcją modułu ich odległości tzn.

$$(2) \quad \varphi(\underline{r}_{ij}) = \varphi(\underline{r}_{ji}) = \varphi(|\underline{r}_{ij}|) \quad ; \quad i \neq j = 1, \dots, (N+1)$$

gdzie: \underline{r}_{ij} - jest wektorem odległości cząstki i -tej od j -tej zaś $|\underline{r}_{ij}|$ - modułem tego wektora.

Tak zmodyfikowany tetraedr Flory'ego - Rehnera można interpretować jako zbiór cząstek gazu o nałożonych więzach geometrycznych, oddziałujących każda z każdą (wewnątrz łańcucha



Rys.1. Model tetraedru Flory'ego-Rehnera dla łańcuchów z oddziaływaniami

i pomiędzy nimi) oddziaływaniem potencjalnym, gdzie potencjał jest zależny od modułu względnej odległości tych cząstek (rys.1).

Bazując na takiej interpretacji, do opisu własności statystycznych układu, można zastosować teorię gazów rzeczywistych. Podstawą tej teorii jest rozwijanie sumy statystycznej układu względem parametru charakteryzującego wielkość oddziaływań międzycząsteczkowych. Pierwszy wyraz rozwinięcia pomija oddziaływanie każdy następny zaś jest poprawką coraz wyższego rzędu, ze względu na oddziaływania. Metoda ta pozwala porównać wyniki uzyskane, dla klasycznego modelu bez oddziaływań przez innych autorów¹⁻⁷ z wynikami otrzymanymi w tej pracy.

Statystyczny opis układu.

Model tetraedru Flory'ego - Rehnera składa się z czterech łańcuchów połączonych jednym ze swoich końców w czterofunkcyjnym, trwałym węźle. Wskaźniki i_α , j_β , k_α , l_β , gdzie i_α , $k_\alpha=1, \dots, N_\alpha$ zaś j_β , $l_\beta=1, \dots, N_\beta$ numerują segmenty statystyczne dowolnych łańcuchów tetraedru w zależności od wartości jakie przyjmują α i β . Np. gdy $\alpha=\beta=1$, to i_α , j_β , k_α , l_β , są wskaźnikami numerującymi segmenty statystyczne pierwszego łańcucha. Gdy $\alpha=1$ zaś $\beta=2$ to i_α , k_α , są wskaźnikami segmentów statystycznych pierwszego łańcucha, zaś j_β , l_β - wskaźnikami segmentów statystycznych łańcucha drugiego. Numeracja, według powyższego kodu, segmentów statystycznych trzeciego i czwartego łańcucha odbywa się na tej samej zasadzie. Symbole N_α i N_β oznaczają, odpowiednio, liczbę segmentów statystycznych w łańcuchach o numerze α i β . Symbole $\underline{b}_{i\alpha}$, $\underline{b}_{j\beta}$, $\underline{b}_{k\alpha}$, $\underline{b}_{l\beta}$, ($\alpha, \beta = 1, 2, 3, 4$) oznaczają wektory segmentów statystycznych łańcuchów. Wektory te są zawsze skierowane od cząstki o numerze α lub β do cząstki o numerze α jeden większym. Zgodnie z modelowym założeniem jest spełniony warunek:

$$(3) \quad |\underline{b}_{i\alpha}| = |\underline{b}_{j\beta}| = |\underline{b}_{k\alpha}| = |\underline{b}_{l\beta}| = b \quad .$$

Wektor \underline{r} jest wektorem wodzącym węzła trwałego. Wektory \underline{R}_α , ($\alpha = 1, 2, 3, 4$) są wektorami wodzącymi wierzchołków tetraedru. Są to jedyne parametry, które wyznaczają makrostan układu.

W dalszej części pracy będą stosowane analogiczne do objaśnionych powyżej oznaczenia i_ν , k_ν , j_ν , l_ν itd., gdzie $\nu = 1, 2, 3, 4$.

Całkę statystyczną układu zapiszemy przy użyciu funkcji Mayera:

$$(4) \quad f(r) = \exp[-\phi(r)/kT] - 1,$$

gdzie $\phi(r)$ jest potencjałem oddziaływań dwóch cząstek oddalonych od siebie na odległość r , zaś kT jest czynnikiem Boltzmannowskim. Całka ta przybiera postać:

$$(5) \quad I(\hat{R}) = C' \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{r} \prod_{\alpha=1}^4 \prod_{i_\alpha=1}^{N_\alpha} db_{i_\alpha} \delta(|\underline{b}_{i_\alpha}| - b) \delta(\underline{R}_\alpha - \underline{r} - \sum_{k_\alpha=1}^{N_\alpha} \underline{b}_{k_\alpha}) \times$$

$$\times \prod_{\alpha=1}^4 \prod_{\beta=1}^4 \prod_{i_\alpha=1}^{N_\alpha} \prod_{j_\beta=1}^{N_\beta} [1 + f(\sum_{k_\alpha=1}^{i_\alpha} \underline{b}_{k_\alpha} - \sum_{l_\beta=1}^{j_\beta} \underline{b}_{l_\beta})]^{n_{\alpha,\beta}}$$

$$n_{\alpha,\beta} = \begin{cases} 1 & \text{gdy } \alpha \neq \beta \\ 1/2 & \text{gdy } \alpha = \beta \end{cases}$$

gdzie:

$$n_{\alpha,\beta} = \begin{cases} 1 & \text{gdy } \alpha \neq \beta \\ 1/2 & \text{gdy } \alpha = \beta \end{cases}$$

zaś $\hat{R} = [\underline{R}_1, \underline{R}_2, \underline{R}_3, \underline{R}_4]$ jest wielowektorem, którego składowymi są wektory wodzące wierzchołków tetraedru. C' jest stałą normalizacyjną.

Jak widać ze wzoru (5) całka ta odpowiada sumie wszystkich mikrostanów układu, z uwzględnieniem ich prawdopodobieństw (danych przez funkcję Mayera) i wszystkich więzów geometrycznych (nałożonych przez funkcję delta Diraca). Ze względu na wygodę zapisu, która stanie się jasna w dalszych obliczeniach, stałą normalizacyjną C' będziemy zapisywać w postaci

$$C' = C(4\pi b^2)^{-\sum_{\alpha=1}^4 N_\alpha}, \text{ gdzie } C \text{ jest także wartością stałą.}$$

Wyrażenie (5) przybierze więc postać:

$$\begin{aligned}
 I(\hat{R}) &= C(4\pi b^2)^{-\sum_{\alpha=1}^4 N_{\alpha}} \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{r} \prod_{\alpha=1}^4 \int_{i_{\alpha}=1}^{N_{\alpha}} d\underline{b}_{i_{\alpha}} \delta(|\underline{b}_{i_{\alpha}}| - b) \times \\
 (6) \quad & \times \delta(\underline{R}_{\alpha} - \underline{r} - \sum_{k_{\alpha}=1}^{N_{\alpha}} \underline{b}_{k_{\alpha}}) \prod_{\alpha=1}^4 \prod_{\beta=1}^4 \prod_{i_{\alpha}=1}^{N_{\alpha}} \prod_{j_{\beta}=1}^{N_{\beta}} [1 + \\
 & + f(\sum_{k_{\alpha}=1}^{i_{\alpha}} \underline{b}_{k_{\alpha}} - \sum_{l_{\beta}=1}^{j_{\beta}} \underline{b}_{l_{\beta}})]^{\eta_{\alpha, \beta}}. \\
 & \alpha > \beta \quad i_{\alpha} \neq j_{\beta} \quad \text{gdy} \quad \alpha = \beta.
 \end{aligned}$$

Analityczne rozwiązanie całki (6) jest na ogół niemożliwe. Także numeryczne rozwiązanie całki w skończonej formie jest bardzo trudne ze względu na dużą liczbę zmiennych całkowania (liczbę segmentów statystycznych przyjmuje się z przedziału określonego rzędem wielkości $10^2 - 10^4$). Pozostaje więc metoda stosowana z powodzeniem w teorii gazów rzeczywistych, rozwinięcia całki statystycznej w szereg ("cluster expansion"), gdzie parametrem rozwinięcia jest wielkość potencjału oddziaływań dalszych cząstek w stosunku do wielkości oddziaływań najbliższych cząstek licząc wzdłuż głównego konturu łańcucha. Rozwinięcie to zapisujemy w postaci:

$$(7) \quad I(\hat{R}) = I_0(\hat{R}) + I_1(\hat{R}) + I_2(\hat{R}) + \dots$$

W wyrażeniu (7) wyraz $I_0(\hat{R})$ jest całką statystyczną liczoną przy braku oddziaływań w układzie. Odpowiada ona klasycznemu modelowi sieci polimerowej. Wyraz $I_1(\hat{R})$ jest analogiczny do pierwszego wiriału w teorii gazów rzeczywistych i stanowi poprawkę pierwszego rzędu ze względu na oddziaływania. Kolejne wyrazy są poprawkami wyższych rzędów.

Przybliżenie zerowe

Z wyrażenia (6) wynika, że zerowe przybliżenie dla całki statystycznej ma postać:

$$\begin{aligned}
 I_0(\hat{R}) = & C(4\pi b^2)^{-\sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} 4} \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{r} \prod_{\alpha=1}^{N_\alpha} \prod_{i_\alpha=1}^{N_\alpha} db_{i_\alpha} \delta(|\underline{b}_{i_\alpha}| - b) \times \\
 (8) \quad & \times \delta(\underline{R}_\alpha - \underline{r} - \sum_{k_\alpha=1}^{N_\alpha} \underline{b}_{k_\alpha}) .
 \end{aligned}$$

Znormalizowana całka (8) liczona po zmiennych db_{i_α} jest znanym z teorii statystycznej¹⁶ prawdopodobieństwem przebycia określonej drogi w procesie błądzenia przypadkowego o stałej długości kroku. W każdym z łańcuchów liczba N_α segmentów statystycznych o stałej długości odpowiada liczbie kroków. Jeśli przez $P_{N_\alpha}^0(\underline{R}_\alpha - \underline{r})$ oznaczyć prawdopodobieństwo, że odległość końców niezaburzonego łańcucha jest równa wektorowi $(\underline{R}_\alpha - \underline{r})$, to wyrażenie (8) można zapisać w postaci:

$$(9) \quad I_0(\hat{R}) = C \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{r} \prod_{\alpha=1}^4 P_{N_\alpha}^0(\underline{R}_\alpha - \underline{r})$$

W przypadku, gdy liczba segmentów statystycznych N_α dąży do nieskończoności, prawdopodobieństwo $P_{N_\alpha}^0(\underline{R}_\alpha - \underline{r})$ przyjmuje postać:

$$(10) \quad P_{N_\alpha}^0(\underline{R}_\alpha - \underline{r}) = (3/2 \pi b^2 N_\alpha)^{3/2} \exp[-3(\underline{R}_\alpha - \underline{r})^2 / 2b^2 N_\alpha] .$$

Praktycznie, już dla liczby segmentów równej około dwudziestu, zastępując rzeczywisty rozkład prawdopodobieństwa przez rozkład gaussowski czynimy błąd nie większy niż 6%. Błąd ten szybko maleje w miarę wzrostu liczby segmentów. Z wyrażeń (9) i (10) widać, że w przypadku rozkładu gaussowskiego, wyznaczenie zerowego przybliżenia $I_0(\hat{R})$ jest możliwe do uzyskania w formie analitycznej.

Przybliżenie pierwszego rzędu

Przybliżenie pierwszego rzędu, $I_1(\hat{R})$, uzyskuje się z pełnego wzoru (6), całkując sumę funkcji Mayera. Niech λ oznacza parametr określający wielkość potencjału oddziaływań. Rozwijając funkcję Mayera (4) w szereg potęgowy względem λ wokół zera uzyskuje się następujące wyrażenie:

$$(11) \quad f(r) = \sum_{n=1}^{\infty} [-\phi(r)]^n \lambda^n / n! (kT)^n$$

Dla potencjałów oddziaływań pomiędzy cząstkami, takich jak np. potencjał Lennarda - Jonesa, wartość potencjału dla zerowej odległości jest równa nieskończoności. Jednocześnie, ze względu na fakt, że fizyczne cząstki o skończonych wymiarach nie mogą znajdować się w jednym punkcie przestrzeni konfiguracyjnej, usuwa się w obliczeniach tę osobliwość "a priori". Jednocześnie przyjmuje się, że dla argumentów potencjału różnych od zera, potencjał nie posiada osobliwości. Przy powyższych założeniach, z wyrażenia (11) wynika, że rząd wyrażenia stanowiącego tę część całki statystycznej, która jest całką z sumy funkcji Mayera

$$(12) \quad I_1(\hat{R}) = C(4\pi b^2)^{-\sum_{\alpha=1}^4 N_{\alpha}} \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{r} \prod_{\alpha=1}^4 \prod_{i_{\alpha}=1}^{N_{\alpha}} \frac{db_{i_{\alpha}}}{b_{i_{\alpha}}} \delta(|b_{i_{\alpha}}| - b) \times$$

$$\times \delta(\underline{R}_{\alpha} - \underline{r} - \sum_{k_{\alpha}=1}^{N_{\alpha}} \underline{b}_{k_{\alpha}}) \times$$

$$\times \sum_{\alpha=1}^4 \sum_{\beta=1}^4 \sum_{i_{\alpha}=1}^{N_{\alpha}} \sum_{j_{\beta}=1}^{N_{\beta}} \delta_{\alpha,\beta} \delta(\sum_{k_{\alpha}=1}^{i_{\alpha}} \underline{b}_{k_{\alpha}} - \sum_{l_{\beta}=1}^{j_{\beta}} \underline{b}_{l_{\beta}})$$

$\alpha > \beta \quad i_{\alpha} \neq j_{\beta} \quad \text{gdy} \quad \alpha = \beta$

jest wyznaczony przez rząd wyrażenia podcałkowego i wynosi λ . Jest to więc pierwsza poprawka w rozwinięciu całki statystycznej ze względu na oddziaływania. Z wyrażenia (12) widać, że

funkcja podcałkowa jest sumowana po parach cząstek każdego z łańcuchów i parach cząstek należących do dwóch różnych łańcuchów. Operacje całkowania i sumowania są w rozpatrywanym przypadku przemienne. Dlatego jest możliwe rozdzielenie całki $I_1(\hat{R})$, na części odpowiadające oddziaływaniu w każdym z łańcuchów z osobna $I_1^v(\hat{R})$, ($v=1,2,3,4$) i oddziaływaniu pomiędzy wszystkimi parami należącymi do różnych łańcuchów, $I_1^{v,\pi}(\hat{R})$, ($v,\pi=1,2,3,4$). Całka $I_1^v(\hat{R})$, dla izolowanego łańcucha, została wyznaczona przez Isihare^{16,17}. Opierając się na analogicznej metodzie zostanie obliczona całka statystyczna dla tetraedru Flory'ego - Rehnera, w której dopuszcza się oddziaływanie w każdym łańcuchu z osobna i pomiędzy różnymi łańcuchami.

Całka $I_1^v(\hat{R})$ ma następującą postać:

$$I_1^v(\hat{R}) = C(4\pi b^2)^{-\frac{4}{v} N_a} \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{r} \prod_{\alpha=1}^4 \prod_{i_{\alpha}=1}^{N_{\alpha}} \frac{4}{\pi} \frac{N_{\alpha}}{\pi} \frac{db_{i_{\alpha}}}{\alpha} \delta(|b_{i_{\alpha}}| - b) \times$$

$$(13) \quad \times \delta(\underline{R}_{\alpha} - \underline{r} - \sum_{k_{\alpha}=1}^{N_{\alpha}} b_{k_{\alpha}}) (1/2) \sum_{i_v=1}^{N_v} \sum_{j_v=1}^{N_v} f(\sum_{k_v=1}^{i_v} b_{k_v} - \sum_{l_v=1}^{j_v} b_{l_v})$$

gdzie wskaźniki i_v , k_v , j_v , l_v , oznaczają różne cząstki łańcucha v . Z postaci wzoru (13) wynika, że całkowanie po zmiennych $b_{i_{\alpha}}$, gdy $\alpha \neq v$, jest analogiczne jak w przypadku wyznaczania zerowego przybliżenia całki statystycznej. Można więc wyrażenie (13) zapisać w postaci:

$$I_1^v(\hat{R}) = C(4\pi b^2)^{-N_v} \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{r} \prod_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq v}}^4 P_{N_{\alpha}}^0(\underline{R}_{\alpha} - \underline{r}) \prod_{i_v=1}^{N_v} \frac{4}{\pi} \frac{N_v}{\pi} \frac{db_{i_v}}{i_v} \delta(|b_{i_v}| - b) \times$$

$$(14) \quad \times \delta(\underline{R}_v - \underline{r} - \sum_{k_v=1}^{N_v} b_{k_v}) (1/2) \sum_{i_v=1}^{N_v} \sum_{j_v=1}^{N_v} f(\sum_{k_v=1}^{i_v} b_{k_v} - \sum_{l_v=1}^{j_v} b_{l_v}).$$

$$i_v \neq j_v$$

Wprowadzam oznaczenia:

$$(15) \quad \underline{x}_v = \sum_{k_v=1}^{i_v} b_{k_v} ; \quad \underline{y}_v = \sum_{k_v=i_v+1}^{j_v} b_{k_v} ; \quad \underline{z}_v = \sum_{k_v=j_v+1}^{N_v} b_{k_v} .$$

Niech $I_1^{i_v, j_v}(\hat{R})$ oznacza składową sumy całek danej wzorem (14).
Spełniony jest warunek:

$$(16) \quad I_1^{i_v, j_v}(\hat{R}) = \sum_{i_v=1}^{N_v} \sum_{j_v=1}^{N_v} I_1^{i_v, j_v}(\hat{R}) .$$

$i \neq j$

Całkę $I_1^{i_v, j_v}(\hat{R})$, zgodnie z oznaczeniem (15), można zapisać w postaci:

$$(17) \quad I_1^{i_v, j_v}(\hat{R}) = C(4\pi b^2)^{-N_v} \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{x} \prod_{\alpha=1}^4 P_{N_\alpha}^0(\underline{R}_\alpha - \underline{x}) \prod_{i_v=1}^{N_v} \int_{-\infty}^{\infty} db_{i_v} \delta(|b_{i_v}| - b) \times$$

$$\times \delta(\underline{R}_v - \underline{x} - \sum_{k_v=1}^{i_v} b_{k_v}) (1/2) f(\sum_{k_v=1}^{i_v} b_{k_v} - \sum_{l_v=1}^{j_v} b_{l_v}) .$$

Ponieważ całkowanie wyrażenia (17) jest przemienne oraz z uwagi na fakt, że transformacje (15) są liniowe można wycałkować wyrażenie (17) po wszystkich zmiennych, oprócz \underline{x} , \underline{x}_v , \underline{y}_v , \underline{z}_v i przepisać je w postaci:

$$(18) \quad I_1^{i_v, j_v}(\hat{R}) = C \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{x} d\underline{x}_v d\underline{y}_v d\underline{z}_v \prod_{\alpha=1}^4 P_{N_\alpha}^0(\underline{R}_\alpha - \underline{x}) P_{i_v}^0(\underline{x}_v) P_{j_v - i_v}^0(\underline{y}_v) \times$$

$$(18) \quad \times P_{N_V - j_V}^0(z_V) (1/2) f(y_V) \delta(\underline{R}_V - \underline{r} - \underline{x}_V - \underline{y}_V - \underline{z}_V) .$$

Zastosowanie transformacji Fouriera ułatwia całkowanie wyrażenia (18) po $\underline{x}_V, \underline{y}_V, \underline{z}_V$. Przez transformaty Fouriera odpowiednie funkcje podcałkowe można zapisać w postaci:

$$(19) \quad \begin{aligned} P_{i_V}^0(\underline{x}_V) &= (2\pi)^{-3} \int_{-\infty}^{\infty} S^{i_V}(\underline{k}_V) \exp(i\underline{k}_V \underline{x}_V) d\underline{k}_V \\ P_{j_V - i_V}^0(\underline{y}_V) &= (2\pi)^{-3} \int_{-\infty}^{\infty} S^{j_V - i_V}(\underline{k}_V) \exp(i\underline{k}_V \underline{y}_V) d\underline{k}_V \\ P_{N_V - j_V}^0(\underline{z}_V) &= (2\pi)^{-3} \int_{-\infty}^{\infty} S^{N_V - j_V}(\underline{k}'_V) \exp(i\underline{k}'_V \underline{z}_V) d\underline{k}'_V \\ f(\underline{y}) &= (2\pi)^{-3} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{F}(\underline{k}'_V) \exp(i\underline{k}'_V \underline{y}) \exp(i\underline{k}'_V \underline{y}_V) d\underline{k}'_V \\ \delta(\underline{R}_V - \underline{r} - \underline{x}_V - \underline{y}_V - \underline{z}_V) &= (2\pi)^{-3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i\underline{k}''_V (\underline{R}_V - \underline{r} - \underline{x}_V - \underline{y}_V - \underline{z}_V)] d\underline{k}''_V \end{aligned}$$

gdzie dla dowolnego argumentu \underline{w} symbol $S(\underline{w}) = \sin|\underline{w}|b/|\underline{w}|b$, zaś $\tilde{F}(\underline{k}_V)$ oznacza transformatę fourierowską funkcji Mayera. Podstawiając wyrażenia (19) do całki (18) a następnie całkując uzyskane wyrażenie po $\underline{x}_V, \underline{y}_V, \underline{z}_V$, otrzymuje:

$$(20) \quad \begin{aligned} I_{i_V, j_V}(\hat{R}) &= (C/2)(2\pi)^{-6} \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{r} d\underline{k}_V d\underline{k}'_V \prod_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq V}}^4 P_{N_\alpha}^0(\underline{R}_\alpha - \underline{r}) e^{i\underline{k}_V(\underline{R}_V - \underline{r})} S^{N_V}(\underline{k}_V) \times \\ &\times [S(\underline{k}_V)/S(\underline{k}'_V)]^{j_V - i_V} \tilde{F}(\underline{k}_V - \underline{k}'_V) \end{aligned}$$

oraz warunek:

$$(21) \quad \underline{k}_V = \underline{k}'_V$$

Z kolei podstawiając całkę (20) do wyrażenia (16) otrzymujemy wzór na $I_1(\hat{R})$:

$$I_1(\hat{R}) = C(2\pi)^{-6} \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{r} \prod_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \nu}}^4 P_{N_\alpha}^0(\underline{R}_\alpha - \underline{r}) e^{i\underline{k}_\nu(\underline{R}_\nu - \underline{r})} S^{N_\nu}(\underline{K}_\nu) \times \\ (22) \quad \times E(\underline{K}_\nu, \underline{k}_\nu) \tilde{F}(\underline{K}_\nu - \underline{k}_\nu)$$

gdzie wyrażenie $E(\underline{K}_\nu, \underline{k}_\nu)$ jest określone wzorem:

$$E(\underline{K}_\nu, \underline{k}_\nu) = (1/2) \sum_{\substack{i_\nu=1 \\ i_\nu \neq j_\nu}}^{N_\nu} \sum_{j_\nu=1}^{N_\nu} [s(\underline{k}_\nu)/s(\underline{K}_\nu)]^{j_\nu - i_\nu} = \\ (23)$$

$$= S^2(\underline{k}_\nu) [S^{N_\nu}(\underline{K}_\nu) - N_\nu S^{N_\nu-1}(\underline{k}_\nu) + (N_\nu - 1) S^{N_\nu}(\underline{K}_\nu)] / S^{N_\nu}(\underline{K}_\nu) \times \\ \times [S(\underline{k}_\nu) - S(\underline{K}_\nu)]^2$$

Wprowadźmy liniową zamianę zmiennych z jakobianem równym jedności:

$$(24) \quad \underline{K}_\nu = \underline{K}'_\nu, \quad \underline{K}_\nu - \underline{k}_\nu = \underline{\epsilon}_\nu$$

Z nowych zmiennych wyrażenie (21) przybiera postać:

$$I_1(\hat{R}) = C(2\pi)^{-6} \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{r} \prod_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \nu}}^4 P_{N_\alpha}^0(\underline{R}_\alpha - \underline{r}) e^{i(\underline{k}_\nu + \underline{\epsilon}_\nu)(\underline{R}_\nu - \underline{r})} \\ (25) \quad \times G(\underline{k}_\nu, \underline{\epsilon}_\nu) \tilde{F}(\underline{\epsilon}_\nu)$$

gdzie:

$$G(\underline{k}_v, \underline{\varepsilon}_v) = S^2(\underline{k}_v) [S^{N_v}(\underline{k}_v) - N_v S(\underline{k}_v) S^{N_v-1}(\underline{k}_v + \underline{\varepsilon}_v) + (26) \\ + (N_v - 1) S^{N_v}(\underline{k}_v + \underline{\varepsilon}_v)] [S(\underline{k}_v) - S(\underline{k}_v + \underline{\varepsilon}_v)]^{-2} .$$

Analityczne obliczenie całki (24) nie jest możliwe, zaś numeryczne obliczenia są bardzo utrudnione ze względu na praktycznie nie określony przedział całkowania, dużą liczbę zmiennych i fizycznych parametrów określających funkcję Mayera oraz prawdopodobieństwo $P_{N_\alpha}^0$, zmieniające się w szerokim przedziale.

Z warunku (21) i postaci transformacji (19) wynika, że typ statystyki początkowego i końcowego odcinka łańcucha określonego odpowiednio przez wektory odległości końców \underline{x}_v i \underline{z}_v jest ten sam. Wydaje się sensowne założenie, że słabe oddziaływanie cząstek wyznaczających początek i koniec środkowej części łańcucha określonego przez wektor odległości końców \underline{y}_v , tylko w nieznacznym stopniu zmienia typ statystyki transformacji tej części łańcucha. W kategoriach transformacji Fouriera odpowiednich prawdopodobieństw (wzór 19), założenie to sprowadza się do porównywalności parametrów $\underline{K}_v = \underline{K}_v = \underline{k}_v$ co zgodne ze wzorem (24) daje wartość parametru ε_v bliską zeru. Zgodnie z tym założeniem można przyjąć że:

$$(27) \quad G(\underline{k}_v, \underline{\varepsilon}_v) \approx G(\underline{k}_v, 0) = (N_v - 1) N_v S^{N_v}(\underline{k}_v) / 2 .$$

Wykorzystanie wyrażeń (27) i (19) pozwala obliczyć całkę (25)

$$(28) \quad \hat{I}_1^v(\hat{R}) = (C/2) (N_v - 1) N_v \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{r} \prod_{\alpha=1}^4 P_{N_\alpha}^0(\underline{R}_\alpha - \underline{r}) f(\underline{R}_v - \underline{r})$$

Składnik $\hat{I}_1^v(\hat{R})$ sumy całek (12), odpowiadający oddziaływaniu dowolnych dwóch łańcuchów tetraedru, o numerach v i x ma następującą postać:

$$I_1^{i_V, j_X}(\hat{R}) = C(4\Gamma b^2) \int_{-b}^b d\underline{r} \prod_{\alpha=1}^4 \prod_{i_\alpha=1}^{N_\alpha} db_{i_\alpha} \delta(|b_{i_\alpha}| - b) \times$$

(29)

$$\delta(\underline{R}_\alpha - \underline{r} - \sum_{k_\alpha=1}^{N_\alpha} \underline{b}_{k_\alpha}) \sum_{i_V=1}^{N_V} \sum_{j_X=1}^{N_X} f\left(\sum_{k_V=1}^{i_V} \underline{b}_{k_V} - \sum_{l_X=1}^{j_X} \underline{b}_{l_X}\right)$$

Całkę tę liczy się analogicznie jak całkę $I_1^Y(\hat{R})$, z tą różnicą, że sumowanie oddziaływań odbywa się teraz po cząstkach rozmieszczonych wzdłuż konturów dwóch różnych łańcuchów. Sumę całek (29) można również rozłożyć na składniki $I_1^{i_V, j_X}(\hat{R})$, które mają następującą postać:

$$I_1^{i_V, j_X}(\hat{R}) = C(4\Gamma b^2) \int_{-b}^b d\underline{r} \prod_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq V, X}}^4 P_{N_\alpha}^0(\underline{R}_\alpha - \underline{r}) \prod_{i_V=1}^{N_V} db_{i_V} \times$$

(30)

$$\times \delta(|b_{i_V}| - b) \delta(\underline{R}_V - \underline{r} - \sum_{k_V=1}^{N_V} \underline{b}_{k_V}) \prod_{j_X=1}^{N_X} db_{j_X} \delta(|b_{j_X}| - b) \times$$

$$\times \delta(\underline{R}_X - \underline{r} - \sum_{l_X=1}^{N_X} \underline{b}_{l_X}) f\left(\sum_{k_V=1}^{i_V} \underline{b}_{k_V} - \sum_{l_X=1}^{j_X} \underline{b}_{l_X}\right)$$

Spełniony jest oczywiście warunek

$$(31) \quad I_1^{i_V, j_X}(\hat{R}) = \sum_{i_V=1}^{N_V} \sum_{j_X=1}^{N_X} I_1^{i_V, j_X}(\hat{R})$$

Wprowadzam następujące oznaczenia:

$$(32) \quad \begin{aligned} \underline{x}_V &= \sum_{k_V=1}^{i_V} \underline{b}_{k_V} ; & \underline{y}_V &= \sum_{k_V=i_V+1}^{N_V} \underline{b}_{k_V} \\ \underline{x}_X &= \sum_{l_X=1}^{j_X} \underline{b}_{l_X} ; & \underline{y}_X &= \sum_{l_X=j_X+1}^{N_X} \underline{b}_{l_X} \end{aligned}$$

Wykorzystując fakt, że transformacje (32) są liniowe, o jacobianie równym jedności, oraz całkując wyrażenie (30) po wszystkich zmiennych z wyjątkiem $\underline{x}_V, \underline{y}_V, \underline{x}_X, \underline{y}_X$, otrzymujemy jego nową postać:

$$(33) \quad I_1^{i_V, j_X}(\hat{R}) = C \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{r} d\underline{x}_V d\underline{y}_V d\underline{x}_X d\underline{y}_X \prod_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq V, X}}^4 P_{i_V}^0(\underline{x}_V) P_{N_V - i_V}^0(\underline{y}_V) \times$$

$$\times P_{j_X}^0(\underline{x}_X) P_{N_X - j_X}^0(\underline{y}_X) \delta(\underline{R}_V - \underline{r} - \underline{x}_V - \underline{y}_V) \delta(\underline{R}_X - \underline{r} - \underline{x}_X - \underline{y}_X) f(\underline{x}_V - \underline{x}_X)$$

Transformaty Fouriera odpowiednich funkcji podcałkowych można zapisać w następującej postaci:

$$(34) \quad \begin{aligned} P_{i_V}^0(\underline{x}_V) &= (2\pi)^{-3} \int_{-\infty}^{\infty} S^{i_V}(\underline{K}_V) \exp(i\underline{x}_V \underline{K}_V) d\underline{K}_V \\ P_{N_V - i_V}^0(\underline{y}_V) &= (2\pi)^{-3} \int_{-\infty}^{\infty} S^{N_V - i_V}(\underline{K}_V) \exp(i\underline{y}_V \underline{K}_V) d\underline{K}_V \\ P_{j_X}^0(\underline{x}_X) &= (2\pi)^{-3} \int_{-\infty}^{\infty} S^{j_X}(\underline{K}_X) \exp(i\underline{x}_X \underline{K}_X) d\underline{K}_X \end{aligned}$$

$$P_{N_x - j_x}^0(\underline{y}_x) = (2\pi)^{-3} \int_{-\infty}^{\infty} S_{N_x - j_x}(\underline{k}_x) \exp(i\underline{y}_x \underline{k}_x) d\underline{k}_x$$

$$f(\underline{x}_v - \underline{x}_x) = (2\pi)^{-3} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(\underline{k}') \exp[i\underline{k}'(\underline{x}_v - \underline{x}_x)] d\underline{k}'$$

(34)

$$\delta(\underline{R}_v - \underline{x}_v - \underline{y}_v) = (2\pi)^{-3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i\underline{k}_v''(\underline{R}_v - \underline{x}_v - \underline{y}_v)] d\underline{k}_v''$$

$$\delta(\underline{R}_x - \underline{x}_x - \underline{y}_x) = (2\pi)^{-3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i\underline{k}_x''(\underline{R}_x - \underline{x}_x - \underline{y}_x)] d\underline{k}_x''$$

Podstawienie transformat (34) do wyrażenia (33) pozwala je w łatwy sposób scałkować po zmiennych \underline{x}_v , \underline{y}_v , \underline{x}_x , \underline{y}_x , zaś podstawienie wyniku całkowania do wzoru (31) daje:

$$I_1(\hat{R}) = C(2\pi)^{-9} \int d\underline{r} d\underline{k}_v d\underline{k}_x d\underline{k}_v \prod_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq v, x}}^4 P_{N_\alpha}^0(\underline{R}_\alpha - \underline{r}) S_{N_v}(\underline{k}_v) S_{N_x}(\underline{k}_x) \times$$

(35)

$$\times E(\underline{k}_v, \underline{k}_x, \underline{k}_v') f(\underline{k}_v' - \underline{k}_v) \exp[i(\underline{R}_v - \underline{r})\underline{k}_v' + (\underline{R}_x - \underline{r})(\underline{k}_x + \underline{k}_v - \underline{k}_v')]$$

gdzie:

$$(36) E(\underline{k}_v, \underline{k}_x, \underline{k}_v') = \sum_{i_v=1}^{N_v} [S(\underline{k}_v')/S(\underline{k}_v)]^{N_v - i_v} \sum_{i_x=1}^{N_x} [S(\underline{k}_v + \underline{k}_x - \underline{k}_v')/S(\underline{k}_x)]^{N_x - j_x}$$

Z założenia, że słabe oddziaływania tylko w nieznacznym stopniu zmieniają statystykę łańcuchów sieci, można przyjąć:

$$(37) \quad \underline{k}_v' - \underline{k}_v = \underline{\epsilon}_v \cong 0$$

Z warunku (37) można w pierwszym przybliżeniu przyjąć:

$$(38) \quad E(\underline{k}_v, \underline{k}_x, \underline{\epsilon}_v) \cong E(\underline{k}_v, \underline{k}_x, 0) = N_v \cdot N_x$$

Liniowa transformacja (37) łącznie z warunkiem (38) pozwala wyznaczyć całkę ${}^{\nu, \kappa} I_1(\hat{R})$:

$$(39) \quad {}^{\nu, \kappa} I_1(\hat{R}) = CN_{\nu} N_{\kappa} f(\underline{R}_{\nu} - \underline{R}_{\kappa}) \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{r} \prod_{\alpha=1}^4 P_{N_{\alpha}}^0(\underline{R}_{\alpha} - \underline{r})$$

Całkowitzą poprawkę pierwszego rzędu, $I_1(\hat{R})$, występującą w całce statystycznej (patrz wzór 7), zgodnie z wyrażeniem (12) można zapisać w postaci:

$$(40) \quad I_1(\hat{R}) = \sum_{\nu=1}^4 {}^{\nu} I_1(\hat{R}) + \sum_{\nu > \kappa=1}^4 {}^{\nu, \kappa} I_1(\hat{R})$$

Wyrażenia (40), (39), (29) pozwalają wyznaczyć całkowitą poprawkę pierwszego rzędu całki statystycznej układu fizycznego jakim jest tetraedr Flory'ego Rehnera.

Poprawki wyższych rzędów całki statystycznej, niż $I_1(\hat{R})$, są składnikami sumy całek (6), w których występują wyrażenia zawierające iloczyny dwóch, trzech i więcej funkcji Mayera. Obliczenia numeryczne i analityczne, dla przybliżeń wyższych rzędów, są bardzo skomplikowane i nie dają, dla słabych oddziaływań, znaczącego wkładu do sumy. Jednak w przypadku bardziej intensywnych oddziaływań wkład ten może się zwiększyć. Z tego względu, pomimo, że teoria w tej pracy jest ograniczona do przybliżeń liniowych, autor ma zamiar rozszerzyć, w dalszych pracach, stopień przybliżeń na wyższe rzędy.

Energia swobodna układu

Niech funkcja g posiada rozwinięcie potęgowe, które można zapisać w postaci:

$$(41) \quad g = \sum_{l=0}^{\infty} \epsilon^l g_l / l!$$

Jest faktem ogólnie znanym i łatwym do udowodnienia, że rozwinięcie logarytmu tej funkcji, $G = \ln g$, można zapisać

w postaci:

$$(42) \quad G = \sum_{l=0}^{\infty} \epsilon^l G_l / l!$$

gdzie:

$$(43) \quad \begin{aligned} G_0 &= \ln \epsilon_0 & G_3 &= \epsilon_3 / \epsilon_0 - 3\epsilon_1 \epsilon_2 / \epsilon_0^2 + 2(\epsilon_1 / \epsilon_0)^3 \\ G_1 &= \epsilon_1 / \epsilon_0 & & \dots \dots \dots \\ G_2 &= \epsilon_2 / \epsilon_0 - (\epsilon_1 / \epsilon_0)^2 & & \end{aligned}$$

Prawdopodobieństwo stanu układu $I(\hat{R})$ można zapisać, zgodnie ze wzorem (7), w postaci:

$$(44) \quad I(\hat{R}) = \sum_{l=0}^{\infty} \epsilon^l I_l(R) |_{\epsilon=1}$$

Na podstawie wzorów (9), (40) i (42) oraz definicji energii swobodnej dla rozpatrywanego układu przyjmuje ona postać:

$$(45) \quad \begin{aligned} -F(\hat{R})/kT = \ln \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{\alpha=1}^4 P_{N_{\alpha}}^0(\underline{R}_{\alpha}-\underline{r}) d\underline{r} &+ \sum_{\beta=1}^4 (N_{\beta}^2/2) \langle f(\underline{R}_{\beta}-\underline{r}) \rangle + \\ &+ \sum_{\alpha>\beta=1}^4 \sum_{\alpha=1}^4 N_{\alpha} N_{\beta} f(\underline{R}_{\alpha}-\underline{R}_{\beta}) + \dots \dots \dots + \text{const.} \end{aligned}$$

gdzie:

$$(46) \quad \langle f(\underline{R}_{\beta}-\underline{r}) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{\alpha=1}^4 P_{N_{\alpha}}^0(\underline{R}_{\alpha}-\underline{r}) f(\underline{R}_{\beta}-\underline{r}) d\underline{r} / \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{\alpha=1}^4 P_{N_{\alpha}}^0(\underline{R}_{\alpha}-\underline{r}) d\underline{r}$$

jest średnią z funkcji Mayera liczoną z zerowym przybliżeniem rozkładu prawdopodobieństwa, zaś kropki oznaczają sumę poprawek wyższych rzędów. Jak już wspomniano, wyniki teorii prezentowanej w pracy są ograniczone do przybliżeń pierwszego rzędu (liniowych).

Stan równowagi układu, minimum energii swobodnej

Ze wzoru (45) wynika, że energia swobodna $F(\hat{R})$ jest funkcją makrostanu układu, danego przez wielowektor $\hat{R} = [\underline{R}_1, \underline{R}_2, \underline{R}_3, \underline{R}_4]$ określający położenie węzłów brzegowych tetraedru. Z fizycznego punktu widzenia, bardzo istotne jest wyznaczenie stanu odniesienia układu swobodnego, bez nałożonych więzów zewnętrznych. Stan odniesienia odpowiada takiemu wielowektorowi \hat{R} , przy którym funkcja energii swobodnej przyjmuje wartość minimalną. W dalszym postępowaniu wprowadzimy nowy układ zmiennych $\hat{h} = [h_1, h_2, h_3, h_4]$ przez następujące przekształcenia liniowe:

$$(46) \quad h_\alpha - \underline{u} = \underline{R}_\alpha - \underline{r} \quad ; \quad \alpha = 1, 2, 3, 4.$$

gdzie wektory h_α są wektorami odległości końców poszczególnych łańcuchów, w jednym wybranym stanie, zaś \underline{u} jest odchyleniem trwałego węzła od tego stanu (rys.2). Jak się okaże w dalszej części pracy, układ taki jest bardzo wygodny do charakterystyki parametrów stanu minimum energii swobodnej. Dalsze obliczenia będą przeprowadzone z gaussowskim rozkładem prawdopodobieństwa konformacji łańcuchów. Z transformacji zmiennych (46) i wzoru (45) oraz definicji rozkładu Gaussa (10), energią swobodną układu $F(\hat{h})$ można zapisać w postaci:

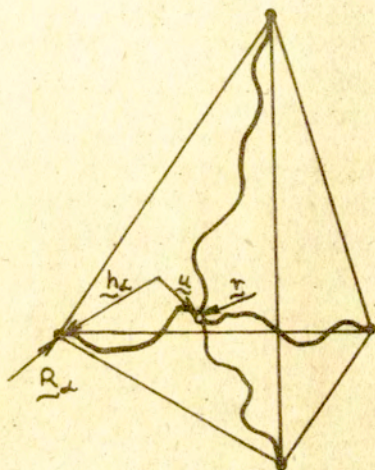
$$(47) \quad -F(\hat{h})/kT = \ln \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(3/2b^2) \sum_{\alpha=1}^4 (1/N_\alpha)(h_\alpha - \underline{u})^2] d\underline{u} + \underline{f}(\hat{h})$$

gdzie

$$(48) \quad \underline{f}(\hat{h}) = \sum_{\alpha=1}^4 (N_\alpha^2/2) \langle f(h_\alpha - \underline{u}) \rangle_{\underline{u}} + \sum_{\alpha>\beta=1}^4 \sum_{\alpha} N_\alpha N_\beta f(h_\alpha - h_\beta) + \text{const}$$

Symbol $\langle \rangle_{\underline{u}}$ oznacza średnią liczoną z gaussowską funkcją, rozkładu prawdopodobieństwa konformacji łańcuchów. Całkowanie funkcji pod logarytmem we wzorze (47) oraz wprowadzenie zmiennych zredukowanych:

$$(49) \quad h_\alpha - \underline{R}_\alpha = h_\alpha \sqrt{N_\alpha} b$$



Rys.2. Opis tetraedru Flory'ego-Rehnera
we współrzędnych wewnętrznych \underline{h}_α

pozwała zapisać energię swobodną układu w postaci:

$$(50) \quad -F(\hat{H})/kT = -(3/2) \sum_{\alpha=1}^4 \underline{H}_{\alpha}^2 + (3/2) \left[\sum_{\alpha=1}^4 (1/\sqrt{N_{\alpha}b}) \right]^2 \times \\ \times \left[\sum_{\alpha=1}^4 (1/N_{\alpha}b^2) \right]^{-1} \left(\sum_{\alpha=1}^4 \underline{H}_{\alpha} \right)^2 + \underline{f}(\hat{H}) + \text{const}$$

gdzie $\hat{H} = [\underline{H}_1, \underline{H}_2, \underline{H}_3, \underline{H}_4]$ jest wielowektorem, którego składowymi są wektory \underline{H}_{α} ; $\alpha = 1, 2, 3, 4$.

Stan odniesienia, $\hat{H}_0 = [\underline{H}_{01}, \underline{H}_{02}, \underline{H}_{03}, \underline{H}_{04}]$, odpowiadający minimum energii swobodnej układu określa warunek minimalizacji:

$$(51) \quad \partial F(\hat{H}) / \partial \hat{H} = 0 \implies \hat{H}_0$$

Podstawiając wyrażenie (50) do warunku (51) otrzymujemy następujący układ równań:

$$(52) \quad 3\underline{H}_{0\alpha} - 3 \left[\sum_{\alpha=1}^4 (1/\sqrt{N_{\alpha}b}) \right]^2 \left[\sum_{\alpha=1}^4 (1/N_{\alpha}b^2) \right]^{-1} \sum_{\alpha=1}^4 \underline{H}_{0\alpha} = \partial \underline{f}(\hat{H}_0) / \partial \underline{H}_{0\alpha} \\ \alpha = 1, 2, 3, 4.$$

Sumowanie powyższego układu równań stronami daje:

$$(53) \quad \sum_{\alpha=1}^4 \underline{H}_{0\alpha} = \underline{W}$$

gdzie

$$(54) \quad \underline{W} = (1/3) \left[1 - 4 \left(\sum_{\alpha=1}^4 1/\sqrt{N_{\alpha}b} \right)^2 \left(\sum_{\alpha=1}^4 1/N_{\alpha}b^2 \right)^{-1} \right]^{-1} \sum_{\alpha=1}^4 \partial \underline{f}(\hat{H}_0) / \partial \underline{H}_{0\alpha}$$

Zgodnie ze wzorem (11), w przypadku istnienia tylko słabych oddziaływań scharakteryzowanych przez parametr λ , funkcja Mayera jest rzędu λ . Ponieważ, z założenia, funkcja ta nie

posiada punktów osobliwych, to jak widać ze wzoru (54), suma wektorów $\underline{H}_{0\alpha}$, odpowiadających stanowi minimum energii swobodnej jest także rzędu λ . Fakt ten pozwala rozwinąć wyrażenie na energię swobodną (47) po parametrze λ , co w liniowym przybliżeniu daje wynik:

$$(55) \quad F(\hat{H}_0)/kT = (3/2) \sum_{\alpha=1}^4 \underline{H}_{0\alpha}^2 - \underline{f}(\hat{H}_0) + \text{const}$$

gdzie:

$$(56) \quad \underline{f}(\hat{H}_0) = \underline{f}_1(\hat{H}_0) + \underline{f}_2(\hat{H}_0)$$

Jeśli wprowadzić oznaczenia: $\underline{u}_\alpha = \underline{u} / b(N_\alpha)^{1/2}$ i $(3/2)N_\beta \sum_{\alpha=1}^4 (1/N_\alpha) = \mu_\beta$

to część energii swobodnej, $\underline{f}_1(\hat{H}_0)$ odpowiadająca oddziaływaniom wewnątrzłańcuchowym dalszego zasięgu można zapisać w następującej postaci:

$$(57) \quad \underline{f}_1(\hat{H}_0) = \sum_{\beta=1}^4 \underline{f}_1(\underline{H}_{0\beta})$$

gdzie

$$(58) \quad \underline{f}_1(\underline{H}_{0\beta}) = (N_\beta^2/2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\mu_\beta \underline{u}_\beta^2) f(\underline{H}_{0\beta} - \underline{u}_\beta) d\underline{u}_\beta / \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\mu_\beta \underline{u}_\beta^2) d\underline{u}_\beta$$

Analogiczna część energii swobodnej $\underline{f}_2(\hat{H}_0)$ odpowiadająca oddziaływaniom pomiędzy łańcuchami ma postać:

$$(59) \quad \underline{f}_2(\hat{H}_0) = \sum_{\alpha > \beta}^4 \sum_{\alpha > \beta}^4 N_\alpha N_\beta \underline{f}_{2\alpha, \beta}(\underline{H}_{0\alpha}, \underline{H}_{0\beta})$$

Jeśli wprowadzić dodatkowe oznaczenia: $\epsilon_{\alpha, \beta} = (N_\alpha/N_\beta)^{1/4}$, $\epsilon_{\beta, \alpha} = (N_\beta/N_\alpha)^{1/4}$, to symbol $\underline{f}_{2\alpha, \beta}(\underline{H}_{0\alpha}, \underline{H}_{0\beta})$ oznacza następującą funkcję Mayera:

$$(60) \quad f_{2\alpha, \beta}(\underline{H}_{0\alpha}, \underline{H}_{0\beta}) = f(\underline{H}_{0\alpha}, \epsilon_{\alpha, \beta} - \underline{H}_{0\beta} \epsilon_{\beta, \alpha})$$

Jak wynika ze wzorów (55) i (56), energia swobodna układu została opisana przez jeden wybrany stan \hat{H}_0 , który odpowiada równowadze termodynamicznej układu. Dla sieci bez oddziaływań wyrażenie na energię swobodną, (55) sprowadza się do przypadku klasycznego¹⁻¹⁶. Wynika to z faktu, że dla braku oddziaływań funkcja Mayera jest równa zeru.

Energia swobodna układu dla szczególnych potencjałów

Potencjał van der Waalsa

Postać tego potencjału jest następująca:

$$(61) \quad \phi(\underline{r}) = \begin{cases} \infty & \text{dla } 0 < |\underline{r}| < |\underline{a}| \\ -D(\underline{a}/\underline{r})^6 & \text{dla } |\underline{r}| \geq |\underline{a}| \end{cases}$$

gdzie \underline{a} oznacza wektor najmniejszej odległości na jaką mogą się zbliżyć dwie oddziałujące ze sobą cząstki, przedstawiane jako twarde kule, zaś stała D jest energią dysocjacji tzn. energią potrzebną do odsunięcia oddziałujących ze sobą siłą przyciągająca cząstek z odległości $|\underline{a}|$ do nieskończoności. Jest oczywiste, że dla takiego typu symetrycznych oddziaływań $|\underline{a}| = a = \text{const.}$ Odpowiednia funkcja Mayera ma postać:

$$(62) \quad f(\underline{r}) = \begin{cases} -1 & \text{dla } 0 < |\underline{r}| < a \\ \exp[D(\underline{a}/\underline{r})^6] - 1 & \text{dla } |\underline{r}| \geq a \end{cases}$$

Z postaci funkcji $f(\underline{r})$, (62) widać, że całkę z funkcji Mayera, występującą we wzorze (58), jest wygodnie podzielić na sumę całek po dwóch rozłącznych obszarach tzn. wewnątrz kuli $K(\underline{H}_{0\beta}, \underline{a}_\beta)$, której środkiem jest wektor $\underline{H}_{0\beta}$ zaś powierzchnia jest wyznaczona przez wektor wodzący $\underline{a}_\beta = \underline{a}/b(N_\beta)^{1/2}$,

o początku w środku kuli i całkę po obszarze dopełniającym do całej przestrzeni Ω , tzn. $\Theta = \Omega - K(\underline{H}_{0\beta}, \underline{a}_\beta)$. Można więc zapisać następującą zależność:

$$(65) \quad \underline{f}_{1\beta}(\underline{H}_{0\beta}) = \underline{f}_{1\beta}^{(1)}(\underline{H}_{0\beta}) + \underline{f}_1^{(2)}(\underline{H}_{0\beta})$$

gdzie:

$$(64) \quad \underline{f}_{1\beta}^{(1)} = -(N_\beta^2/2) \int_{K(\underline{H}_{0\beta}, \underline{a}_\beta)} \exp(-\mu_\beta \underline{u}_\beta^2) d\underline{u}_\beta / \int \exp(-\mu_\beta \underline{u}_\beta^2) d\underline{u}_\beta$$

oraz:

$$(65) \quad \underline{f}_1^{(2)} = (N_\beta^2/2) \int \left\{ \exp[(D/kT) (\underline{a}_\beta / (\underline{H}_{0\beta} - \underline{u}_\beta))^6] - 1 \right\} \times \\ \times \exp(-\mu_\beta \underline{u}_\beta^2) d\underline{u}_\beta / \int \exp(-\mu_\beta \underline{u}_\beta^2) d\underline{u}_\beta$$

Po wycałkowaniu wyrażenie (64) przybiera postać:

$$(66) \quad \underline{f}_{1\beta}^{(1)} = -(2/3) N_\beta^2 (\mu_\beta)^{3/2} (1/\Gamma^{1/2}) a_\beta^3 \exp(-\mu_\beta \underline{H}_{0\beta}^2)$$

gdzie: $a_\beta = |\underline{a}_\beta|$.

Jeśli wprowadzić liniową zamianę zmiennych, $\underline{w}_\beta = \underline{u}_\beta - \underline{H}_{0\beta}$, to wyrażenie $\underline{f}_1^{(2)}(\underline{H}_{0\beta})$ można zapisać w następującej postaci:

$$(67) \quad \underline{f}_1^{(2)}(\underline{H}_{0\beta}) = (\mu_\beta/\Gamma)^{3/2} (N_\beta^2/2) \sum_{n=1}^{\infty} (D/kT)^n I_{n\beta} / n!$$

gdzie:

$$(68) \quad I_{n\beta} = a_\beta^{6n} \int_0^\infty \exp[-\mu_\beta (\underline{w}_\beta + \underline{H}_{0\beta})^2] / \underline{w}_\beta^{6n} d\underline{w}_\beta$$

Jest oczywista następująca zależność:

$$(69) \quad 0 < \int_a^{\infty} \exp[-\mu(x \pm B)^2] / x^\gamma dx < \int_a^{\infty} dx / x^\gamma = 1/(\gamma-1)a^{\gamma-1}$$

gdzie wielkości a, μ, B , są dodatnie zaś γ jest większe od jedności. Z wyrażenia (69) wynika związek:

$$(70) \quad \int_a^{\infty} \exp[-\mu(x \pm B)^2] / x^\gamma dx = \eta / (\gamma-1)a^{\gamma-1}; \quad 0 < \eta < 1$$

Przechodząc do współrzędnych sferycznych i całkując wyrażenie (68) kolejno przez części oraz korzystając ze związku (70) można $I_{n\beta}$ przedstawić w postaci:

$$(71) \quad I_{n\beta} = 4\pi a_\beta^3 \exp(-\mu_\beta H_{0\beta}^2) / (6n-3) + \delta(1/N_\beta)$$

gdzie symbol $\delta(1/N_\beta)$ oznacza wielkość małą, rzędu $1/N_\beta$, w stosunku do pierwszego wyrazu. Ponieważ liczba segmentów statystycznych łańcucha sieci jest z reguły rzędu nie niższego niż 10^2 można, w oparciu o wzory (67) i (71), z dużą dokładnością napisać:

$$(72) \quad f_{1\beta}^{(2)} = (2/3) N_\beta^2 (\mu_\beta)^{3/2} (1/\pi^{1/2}) a_\beta^3 \exp(-\mu_\beta H_{0\beta}^2) \times \\ \times \sum_{n=1}^{\infty} (D/kT)^n / (2n-1)n!$$

Z wyrażeń (63), (66), (72) oraz oznaczenia $a_\beta = a/bN_\beta^{1/2}$ wynika, że wzór na $f_{1\beta}(H_{0\beta})$ ma następującą postać:

$$(73) \quad f_{1\beta}(H_{0\beta}) = -(2/3)(a/b)^3 (\mu_\beta)^{3/2} N_\beta^{1/2} (1/\pi^{1/2}) \times \\ \times [1 - \sum_{n=1}^{\infty} (D/kT)^n / (2n-1)n!] \exp(-\mu_\beta H_{0\beta}^2)$$

Zgodnie z wyrażeniem (60) oraz odpowiednią postacią funkcji Mayera (62), dla oddziaływań van der Waalsa można napisać:

$$\begin{aligned} \bar{f}_{2\alpha, \beta}(\underline{H}_{0\alpha}, \underline{H}_{0\beta}) = N_{\alpha} N_{\beta} \{ \exp[(D/kT)(a/b)^6 / (\sqrt{N_{\alpha}} \underline{H}_{0\alpha} - \\ (74) \quad - \sqrt{N_{\beta}} \underline{H}_{0\beta})^6] - 1 \} \end{aligned}$$

Ze wzorów (57), (59), (56) i wzoru (55) można wyprowadzić wyrażenie na energię swobodną układu z oddziaływaniami van der Waalsa:

$$\begin{aligned} F(\hat{H}_0)/kT = (3/2) \sum_{\beta=1}^4 \underline{H}_{0\beta}^2 + (2/3)(1/\pi^{1/2})(a/b)^3 \quad \times \\ (75) \quad \times \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} (D/kT)^n / (2n-1)n! \right] \sum_{\beta=1}^4 \mu_{\beta}^{3/2} N_{\beta}^{1/2} \exp(-\mu_{\beta} \underline{H}_{0\beta}^2) \\ - \sum_{\alpha > \beta}^4 \sum_{\alpha > \beta}^4 N_{\alpha} N_{\beta} \{ \exp[(D/kT)(a/b)^6 / (\sqrt{N_{\alpha}} \underline{H}_{0\alpha} - \sqrt{N_{\beta}} \underline{H}_{0\beta})^6] - 1 \} + \text{const.} \end{aligned}$$

Z definicji oddziaływań (61), (62) wynika, że $|\sqrt{N_{\alpha}} \underline{H}_{0\alpha} - \sqrt{N_{\beta}} \underline{H}_{0\beta}| > a > 0$. Stała występująca we wzorze (75) nie zależy od wielowektora \hat{H}_0 .

Potencjał "objętości wyłączonej"

W przypadku gdy molekuly są uważane za doskonale twarde kule, nie oddziałujące ze sobą przyciągającym oddziaływaniem dalszego zasięgu, to odpowiedni potencjał można zapisać w postaci:

$$(76) \quad \phi(\underline{r}) = \begin{cases} \infty & \text{dla } 0 < |\underline{r}| < |a| \\ 0 & \text{dla } |\underline{r}| \geq |a| \end{cases}$$

gdzie wielkość $|a| = \text{const}$ jest minimalną odległością na jaką mogą się zbliżyć doskonale twarde kule i charakteryzuje tzw. "objętość wyłączonej". Odpowiednia funkcja Mayera ma wówczas

postać:

$$(77) \quad f(\underline{r}) = \begin{cases} -1 & \text{dla } 0 < |\underline{r}| < |\underline{a}| \\ 0 & \text{dla } |\underline{r}| \geq |\underline{a}| \end{cases}$$

Widać więc, że przypadek oddziaływań na zasadzie "objętości wyłączzonej" jest granicznym przypadkiem oddziaływań van der Waalsa, gdy energia dysocjacji jest równa zero ($D=0$). W takim sensie będzie on rozważany w dalszej części pracy, nie zaś jako przykład fizycznie realny.

Jak wynika ze wzoru (75) wyrażenie na energię swobodną układu przybiera postać:

$$(78) \quad F(\hat{H}_0)/kT = (3/2) \sum_{\beta=1}^4 H_{0\beta}^2 + (2/3)(a/b)^3 (1/\pi^{1/2}) \times \\ \times \sum_{\beta=1}^4 \mu_{\beta}^{3/2} N_{\beta}^{1/2} \exp(-\mu_{\beta} H_{0\beta}^2) + \text{const.}$$

Jak widać przy braku oddziaływań przyciągających dalszego zasięgu znika człon odpowiadający oddziaływaniom pomiędzy łańcuchami ($f_2(H_{0\alpha}, H_{0\beta})$).

Wymiary układu w stanie równowagi

Jednym z ważniejszych parametrów charakteryzujących wymiary sieci polimerowej w stanie równowagi jest średni stosunek kwadratu odległości końców łańcucha w sieci w stanie minimum energii swobodnej $h_{0\alpha}^2$, do średniej z kwadratu odległości końców łańcucha swobodnego, $N_{\alpha} b^2$, zdefiniowany przez wyrażenie:

$$(79) \quad A = (1/N_c) \sum_{\alpha=1}^{N_c} (h_{0\alpha}^2 / N_{\alpha} b^2)$$

gdzie N_c jest liczbą łańcuchów w sieci.

Przechodząc ze zmiennych $h_{0\alpha}$ na zmienne zredukowane $\underline{H}_{0\alpha}$ zgodnie z wzorem (49), dla tetraedru Flory'ego-Rehnera

można zapisać współczynnik A w następującej postaci:

$$(80) \quad A = (1/4) \sum_{\alpha=1}^4 \bar{H}_{0\alpha}^2$$

Wartość $\bar{H}_{0\alpha}$ znajdujemy z warunku minimalizacji energii swobodnej $F(\bar{H}_0)$ tzn. z układu równań:

$$(81) \quad \partial F(\bar{H}_0) / \partial \bar{H}_{0\alpha} = 0 \quad ; \quad \alpha=1, \dots, 4.$$

Jako przykład zostały wyznaczone wartości "współczynnika wymiaru" A , dla wulkanizowanego kauczuku naturalnego z oddziaływaniami van der Waalsa. Jako przypadek graniczny zostały rozpatrzone również oddziaływania typu "wyłączonej objętości".

Długość segmentu statystycznego, dla łańcucha kauczuku naturalnego, została określona na podstawie wzoru Christorazuma²⁰. Liczba N_{β} segmentów statystycznych została wyznaczona na podstawie układu równań na średnią kwadratu odległości oraz maksymalna odległość pomiędzy końcami łańcucha zaproponowanych przez Volkensteina²¹. Wartość energii dysocjacji, D , przypadająca na segment statystyczny obliczone na podstawie danych dotyczących energii kohezji, dla 5 \AA długości łańcucha kauczuku, zaczerpniętych z książki Marka i Tobolskiego²². Wartość parametru, a , określającego odległość pomiędzy molekulami w stanie minimum energii, została przyjęta jako średnia podwójnego promienia van der Waalsa dla grup $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_3$. Odpowiednie dane można znaleźć w książce Wunderlicha²³. Z powyższych danych wynika, że $b=3.67 \text{ l}$, $N_{\beta}=0.22 Z_{\beta}$, $D/kT=0.515$ dla temperatury pokojowej (295 K), zaś $a=3.3 \text{ \AA}$. Symbole l i Z_{β} oznaczają odpowiednio średnią długość wiązań C-C i C=C w łańcuchu kauczuku naturalnego, równą około $1,5 \text{ \AA}$, zaś Z_{β} liczbę takich wiązań w łańcuchu sieci.

Korzystając z układu równań (81) definicji (80) oraz wzorów na energię swobodną, (75) i (78) można wyznaczyć wartość parametru A w zależności od Z_{β} . Obliczenia zostały wykonane dla przypadku sieci monodispersyjnej tzn. o równej długości łańcuchów, co odpowiada warunkowi $Z_{\beta}=Z$ dla $\beta=1, \dots, 4$. Tabele

TABELA I

"van der Waals"

Z	10^2	$5 \cdot 10^2$	10^3	10^4
A	0.371	0.505	0.563	0.755

Wartości "parametru wymiaru" A , w zależności od gęstości usieciowania Z dla oddziaływań Van der Waalsa.

TABELA II

"objętość wyłączona"

Z	10^2	$5 \cdot 10^2$	10^3	10^4
A	0.510	0.644	0.702	0.894

Wartości "parametru wymiaru" A , w zależności od gęstości usieciowania Z dla oddziaływań typu "objętości wyłączonej".

I i II przedstawiają wartości A odpowiednio dla oddziaływań van der Waalsa i "objętości wyłączanej". Jak widać, wartość parametru A wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcuchów. Jest to oczywisty fakt fizyczny, że wzrost liczby zajmujących pewną objętość cząsteczek wpływa na zwiększenie wymiarów zewnętrznych układu w stanie równowagi. Z porównania tabel I i II wynika, że dla danej wartości Z odpowiednia wartość A jest mniejsza dla oddziaływań van der Waalsa niż dla oddziaływań typu "wyłączanej objętości". Ten fakt jest także zrozumiały, ponieważ oddziaływania van der Waalsa są oddziaływaniami przyciągającymi.

Jednym z ważniejszych wyników tej części pracy jest wykazanie, że oddziaływania dalszego zasięgu prowadzą do niezerowych wymiarów układu w stanie minimum energii swobodnej. W klasycznym przypadku sieci bez oddziaływań, stan ten charakteryzował się zerowymi wymiarami. Prowadziło to do zupełnie sprzecznych wyników teorii z doświadczeniem. W celu wyeliminowania tej sprzeczności zakładano, że wymiary układu w stanie równowagi są określone przez wartości średnie z kwadratu tych wymiarów. Założenie to sprowadzało się do przyjmowania za wartość kwadratu odległości końców łańcucha w sieci, w stanie minimum energii swobodnej, średniej z kwadratu końców łańcucha¹⁻⁵. Fakt ten, nieuzasadniony fizycznie, prowadził do powstania teorii parametru analogicznego do A i zwanego często "współczynnikiem kontrakcji", w zależności od struktury sieci, rozkładu mas łańcuchów i innych parametrów fizycznych⁶. Wartości "współczynnika kontrakcji" wynikające z tych teorii były ułamkowe lub co najwyżej równe jedności. Rząd tych wielkości został w pewnym sensie potwierdzony przez doświadczenie²⁴⁻²⁷. Warto zauważyć, że wartości "parametru wymiaru" A są tego samego rzędu co wartości "współczynnika kontrakcji". Jednak nie można ich porównywać ponieważ są to wielkości jakościowo zupełnie różne, choć pełnią podobną rolę w teorii elastyczności sieci. Wyższość opisu przez "parametr wymiaru" A w stosunku do opisu przez "współczynnik kontrakcji" polega na tym, że jest on konsekwentnym wynikiem teorii fizycznej a nie został wprowadzony na drodze sztucznej, w sposób fizycznie nieuzasadniony.

Energia deformacji

Energia deformacji, $W(\underline{\Delta}; \hat{H}_0)$, sieci polimerowej, gdzie \hat{H}_0 jest parametrem, stanowi różnicę energii swobodnej sieci odpowiednio w stanie zdeformowanym i przy braku deformacji. Jeśli przez $\underline{\Delta}$ oznaczyć gradient deformacji układu, to w stanie odkształconym zredukowany wektor odległości końców łańcucha $\underline{H}_{0\beta}$ przejdzie w wektor \underline{H}_β zgodnie z równaniem:

$$(82) \quad \underline{H}_\beta = \underline{\Delta} \underline{H}_{0\beta}$$

Energie deformacji można więc zapisać w postaci:

$$(83) \quad W(\underline{\Delta}; \hat{H}_0) = \langle F(\underline{\Delta}\hat{H}_0) - F(\hat{H}_0) \rangle_{\text{rot}} = \langle F(\underline{\Delta}\hat{H}_0) \rangle_{\text{rot}} - F(H_0)$$

gdzie symbol $\langle \rangle_{\text{rot}}$ oznacza średnią z energii układu liczoną po obrotach. Operacji tej dokonuje się ze względu na fakt, że w czterofunkcyjna sieć polimerowa składa się z tetraedrów o wszystkich możliwych orientacjach w przestrzeni. Aby rozpatrywany pojedynczy tetraedr był reprezentatywny dla całej sieci, trzeba wyniki uzyskane dla wybranej orientacji uśrednić po wszystkich możliwych orientacjach.

W przypadku rozpatrywanego tetraedru Flory'ego-Rehnera wartości energii dane są przez wyrażenie (55) odpowiednio dla argumentu \hat{H}_0 oraz $\underline{\Delta}\hat{H}_0$. Dalsze rozważania będą prowadzone dla konkretnych oddziaływań w przypadku wulkanizowanego kauczuku naturalnego.

Jak wynika z wyrażenia na energię swobodną układu z oddziaływaniami van der Waalsa (75), w przypadku kauczuku naturalnego wyrażenie $f_2(\underline{\Delta}\hat{H}_0)$ jest, z dokładnością nie mniejszą niż 1%, stałe ze względu na deformację tzn.:

$$(84) \quad f_2(\underline{\Delta}\hat{H}_0) \approx \text{const} ,$$

a w przypadku oddziaływań typu "objętości wyłączonej" zawsze $f_2(\underline{\Delta}; H_0) = 0$.

Jak wynika ze wzorów (83), (84) i (75), średnia energia deformacji przypadająca na jeden łańcuch tetraedru Flory'ego-

-Rehnera jest równa:

$$(85) \quad w(\underline{\Delta}; \hat{H}_0)/kT = W(\underline{\Delta}; \hat{H}_0)/4kT = (1/2)A(I_1-3)q(I_1, I_2, I_3; \hat{H}_0)$$

gdzie czynnik $q(I_1, I_2, I_3; \hat{H}_0)$ ma następującą postać:

$$(86) \quad q(I_1, I_2, I_3; \hat{H}_0) = 1 + C \sum_{\beta=1}^4 \mu_{\beta}^{1.5} N_{\beta}^{0.5} [\langle \exp(-\mu_{\beta}(\underline{\Delta} \underline{H}_{0\beta})^2) \rangle_{\text{rot}} - \exp(-\mu_{\beta} H_{0\beta}^2)]$$

$$\text{zaś: } C = (4/3)(a/b)^3 (1/\pi^{0.5}) [1 - \sum_{n=1}^{\infty} (D/kT)^n / (2n-1)n!]$$

$\underline{\Gamma}$ jest symetrycznym tensorem deformacji Cauchy-Greena tzn. $\underline{\Delta} \underline{\Delta}^T = \underline{\Gamma}$ zaś I_1, I_2, I_3 - trzema niezmiennikami tego tensora: $I_1 = \text{tr} \underline{\Gamma}$, $I_2 = (1/2)[(\text{tr} \underline{\Gamma})^2 - \text{tr} \underline{\Gamma}^2]$, $I_3 = (1/6)[(\text{tr} \underline{\Gamma})^3 + 2 \text{tr} \underline{\Gamma}^3 - 3 \text{tr} \underline{\Gamma}^2 \text{tr} \underline{\Gamma}]$.
Na ogół, analityczne obliczenie wyrazu $q(I_1, I_2, I_3; \hat{H}_0)$ jest możliwe, choć wyraża się dość skomplikowanymi funkcjami niezmienników. Jako przykład rozważmy przypadek izochorycznej deformacji ($I_3=1$), dla tensora deformacji w postaci:

$$\underline{\Gamma} = \begin{pmatrix} \lambda_x^2 & & 0 \\ & \lambda_y^2 & \\ 0 & & \lambda_z^2 \end{pmatrix}$$

przy założeniu $\lambda_y = \lambda_z$.

Wyrażenie (86) przybiera teraz następującą postać:

$$(87) \quad q(I_1, I_2; \hat{H}_0) = 1 + [C/(I_1-3)] \sum_{\beta=1}^4 \mu_{\beta}^{1.5} N_{\beta}^{0.5} \times \\ \times [\exp\{- (\mu_{\beta}/3) [I_1 - (I_1^2 - 3I_2)^{0.5}] H_{0\beta}^2\} (\pi)^{0.5} P(\sqrt{\mu_{\beta} H_{0\beta}^2 (I_1^2 - 3I_2)^{0.5}})$$

$$\times \left\{ 2\sqrt{\mu_{\beta} H_{0\beta}^2 (I_1^2 - 3I_2)^{0.5}} \right\}^{-1} - \exp(-\mu_{\beta} H_{0\beta}^2)]$$

gdzie $P(x) = \int_0^x (2/\pi) \exp(-t^2) dt$ jest funkcją błędu.

Z punktu widzenia pomiarowego istotna jest znajomość wyrażenia na siłę jednoosiowej, izochorycznej deformacji. Dla jednostki objętości ($I_3=1$) średnia siła przypadająca na jeden łańcuch jest równa:

$$(88) \quad \sigma_{xx}(\hat{\Lambda}; \hat{H}_0) = \lambda_y \lambda_z [T^{xx} \lambda_x - 0.5(T^{yy} \lambda_y + T^{zz} \lambda_z)]$$

gdzie T^{xx} , T^{yy} , T^{zz} są odpowiednio pochodnymi cząstkowymi energii deformacji $w(\hat{\Lambda}; \hat{H}_0)$ po współrzędnych gradientu deformacji λ_x , λ_y , λ_z .

Energia deformacji łańcucha, uśrednionego po obrotach tetraedru, jest równa energii deformacji łańcucha w sieci jeśli odkształcenie, od położeń w stanie równowagi, węzłów na powierzchni próbki, pociąga za sobą identyczne odkształcenie położeń węzłów wewnątrz sieci. Jest to tzw. afiniczność odkształcenia. Taki przypadek zachodzi dla sieci bez oddziaływań ze statystyką gaussowską łańcuchów¹⁻³.

W przypadku oddziaływań dalszego zasięgu, słabych w porównaniu do oddziaływań wzdłuż konturu łańcucha, które determinują zasadniczo statystykę konformacji oraz przy oddziaływaniach szybko zanikających, założenie o afiniczności wydaje się uzasadnione. Dlatego energię deformacji sieci można zapisać w postaci:

$$(89) \quad w(\hat{\Lambda}; \hat{H}_0) = N_c e_f w(\hat{\Lambda}; \hat{H}_0)$$

gdzie $N_c e_f$ jest liczbą elastycznie efektywnych łańcuchów sieci polimerowej. Za elastycznie efektywny łańcuch sieci uważany jest łańcuch przyłączony swoimi dwoma końcami do dwóch elastycznie efektywnych węzłów. Elastycznie efektywnym węzłem

nazywami taki, z którego co najmniej trzy, nie pokrywające się drogi, prowadzą wzdłuż łańcuchów sieci, do brzegów próbki. Liczba tych łańcuchów, w zależności od liczby wszystkich możliwych, w danej klasie topologicznej defektów sieci, została wyznaczona przez Ziabickiego i autora^{7, 19}.

Jak wynika z warunku (81) oraz definicji (80), wielowektor \hat{H}_0 opisujący stan równowagi termodynamicznej układu można wyrazić przez parametr wymiaru A , który jest z kolei funkcją energii dysocjacji D , długości promienia van der Waalsa, r_0 , oraz masy łańcuchów sieci Z_β . Zgodnie ze wzorami (85) i (86) można energię deformacji łańcucha sieci, określoną przez parametr \hat{H}_0 , przedstawić w postaci:

$$(90) \quad w(\underline{\Lambda}; \hat{H}_0) = \bar{w}(\underline{\Lambda}; D, r_0, Z_\beta)$$

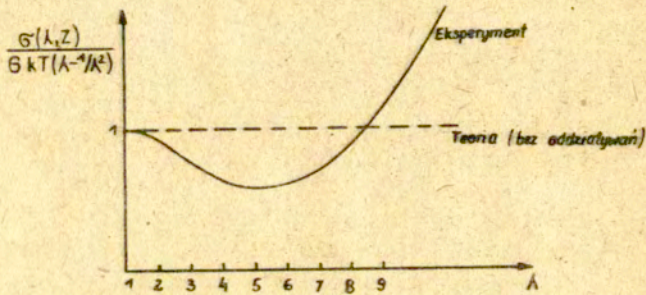
Fakt ten, zgodnie ze wzorami (89) i (88) prowadzi do odpowiedniego wzoru na energię i siłę deformacji sieci:

$$(91) \quad \bar{W}(\underline{\Lambda}; D, r_0, Z_\beta) = N_c \text{ef} \bar{w}(\underline{\Lambda}; D, r_0, Z_\beta)$$

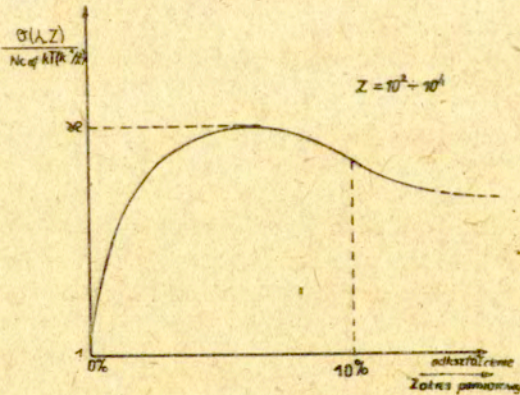
$$(92) \quad \bar{\sigma}_{xx}(\underline{\Lambda}; D, r_0, Z_\beta) = N_c \text{ef} \sigma_{xx}(\underline{\Lambda}; D, r_0, Z_\beta)$$

Przykładowe obliczenia zostały wykonane dla monodispersyjnej ($Z_\beta = Z$) sieci wulkanizowanego kauczuku naturalnego przy założeniu oddziaływań van der Waalsa oraz, w drugim przypadku, przy założeniu typu "objętości wyłączonej" ($D=0$). Wyznaczono zależność pomiędzy siłą a deformacją, w przypadku izochorycznego jednoosiowego rozciągania ($\lambda_x = \lambda$, $\lambda_y = \lambda_z = 1/\lambda^{1/2}$). Dla uproszczenia zapisu wprowadzono oznaczenie $\sigma_{xx}(\underline{\Lambda}; D, r_0, Z_\beta) = \sigma(\lambda; Z)$.

Jak wykazuje doświadczenie²⁴⁻²⁸, typowy przebieg funkcji $\sigma(\lambda; Z)$ pokrywa się z teoretycznym przebiegiem krzywej dla przypadku sieci bez oddziaływań tylko dla małego stopnia odkształcenia próbki ($\lambda = 1+1,5$, rys.3). Dla wartości w przedziale od $1,5 + 5$, następuje dość znaczny spadek sztywności sieci w stosunku do klasycznych przewidywań teoretycznych. Powyżej



Rys.3. Typowy wykres zależności pomiędzy odkształceniem i naprężeniem w przypadku jednoosiowego izochorycznego rozciągania sieci kauczuku.



Rys.4. Teoretyczna zależność naprężenia od odkształcenia w zakresie bardzo małych odkształceń.

tego przedziału następuje gwałtowny wzrost sztywności próbki, przekraczający znacznie przewidywania teoretyczne.

Za wzrost sztywności, przy dużych odkształceniach próbki, czyni się zazwyczaj odpowiedzialnym proces orientowanej krystalizacji łańcuchów sieci pod wpływem odkształcenia. Wydaje się to rozsądne, ponieważ łańcuch skryształizowany posiada znacznie większą, ze względu na duże ograniczenie liczby stopni swobody, energię deformacji niż łańcuch w stanie amorficznym.

Niezgodne z klasycznymi przewidywaniami teoretycznymi wyniki doświadczalne dotyczące deformacji w zakresie $\lambda = 1.5 + 5$ są najczęściej, obecnie, tłumaczone przez istnienie w realnych sieciach tzw. "splątania w pułapkach" ("entrapped entanglements") czyli łańcuchów nie związanych ze sobą na konturze trwałym węzłem a przekazujących energię deformacji na skutek braku możliwości wzajemnego przenikania się łańcuchów. W przybliżeniu warunek ten można zobrazować przez dwa nieprzenikające się "sznurki" wzajemnie przeplecione i ciągnięte za końce w przeciwnych kierunkach. Ze względu na większą liczbę stopni swobody splątania niż trwałego węzła energia deformacji układu splątanego powinna być niższa niż dla układu bez splątań. Analityczna forma wyników dotyczących splątania jest trudna do uzyskania. Również uzyskanie wyników numerycznych, ze względu na dużą liczbę zmiennych i parametrów nie jest proste. W celu uzyskania konkretnych wyników np. dla energii deformacji trzeba uczynić wiele upraszczających założeń. Ziabicki¹¹ przy upraszczających założeniach, (rozpatrywane zagadnienie było ograniczone do małych deformacji i obszaru bliskiego minimum energii), uzyskał wynik na energię deformacji splątania. Jest on w swojej tendencji spadku poniżej wartości uzyskiwanych z rozważań klasycznych, prawidłowy, lecz ograniczenie do bardzo małych deformacji praktycznie nic nie wnosi do klasycznej teorii sieci. Także analiza ilościowa zdaje się wskazywać na to, że procentowy wzrost elastyczności sieci dla splątań jest dużo mniejszy niż to wynika z danych doświadczalnych.

Jak wynika z analizy wyrażenia na siłę deformacji (92) dla staru nie podlegajacemu odkształceniu wartość tej siły jest równa zeru. Warunek taki powinna spełniać dobrze zdefiniowana energia deformacji. Wraz z odkształceniem wartość tej siły

wzrasta, przyjmuje maksimum a następnie maleje. W zakresie $Z = 10^2 - 10^4$ maksimum to występuje w zakresie 0-10% deformacji od stanu nieodkształconego, przy czym położenie maksimum przesuwają się w kierunku mniejszych deformacji ze wzrostem Z . Typowy przebieg jest pokazany na rysunku 4. Ma on proste uzasadnienie fizyczne.

W wyprowadzonym ze stanu równowagi przez odkształcenie układzie fizycznym szybko narastają siły przyciągające, spowodowane wzrostem średnich odległości pomiędzy cząsteczkami. Dalszy wzrost odległości powoduje osiągnięcie przez siły międzycząsteczkowe pewnego maksimum a następnie prowadzi do ich spadku.

W praktyce doświadczalnej, siłę deformacji mierzy się przy odkształceniach powyżej 10% stanu wyjściowego. Dlatego za teoretyczną wartość modułu elastyczności, G , przyjęto wyrażenie:

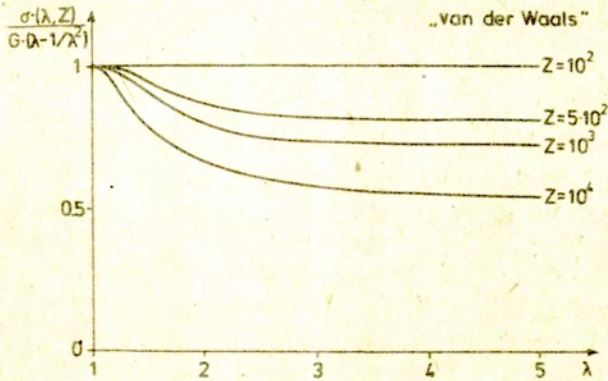
$$(93) \quad G = N_c \cdot e^{A \cdot kT}$$

gdzie κ jest równe maksymalnej wartości stosunku $\sigma(\lambda, Z)/(\lambda-1/\lambda^2)$.

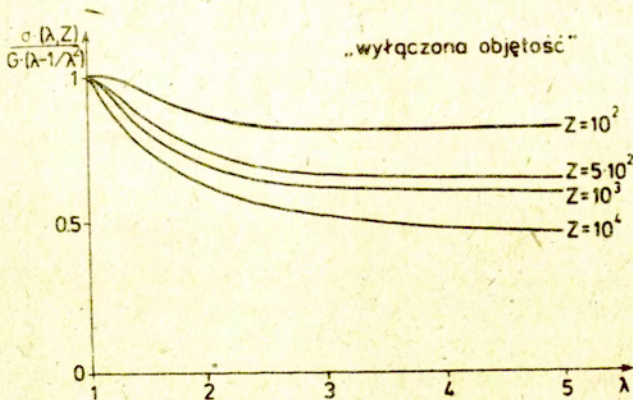
Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono zależność stosunku siły deformacji $\sigma(\lambda, Z)$ do $(\lambda-1/\lambda^2)$ dla parametru Z zmieniającego się w zakresie $10^2 - 10^4$, odpowiednio dla oddziaływań van der Waalsa i "objętości wyłączonej". Jak wynika z wykresów teoria prezentowana w pracy przewiduje wzrost podatności sieci zgodny z obserwacjami teoretycznymi²⁴⁻²⁸. Procentowy wzrost podatności rośnie gdy gęstość usieciowania maleje. Fakt ten jest także potwierdzony przez doświadczenie.

Porównanie przebiegów krzywych na wykresach 5 i 6 pozwala stwierdzić, że ekranowanie oddziaływań dalszego zasięgu, którego skrajnym przypadkiem jest oddziaływanie typu "objętości wyłączonej", prowadzi do wzrostu podatności.

Wyniki prezentowanej teorii są, ze względu na stosowany aparat matematyczny, słuszne w zakresie odkształceń nie przekraczających 500% deformacji od stanu równowagi. Zakres ten wydaje się wystarczający, przy uwzględnieniu faktu, że z założenia, teoria nie tłumaczy wzrostu sztywności usieciowanego polimeru dla bardzo dużych deformacji.



Rys.5. Teoretyczna zależność naprężenia od odkształcenia dla sieci kauczuku naturalnego z oddziaływaniami van der Waalsa.



Rys.6. Teoretyczna zależność naprężenia od odkształcenia dla sieci kauczuku naturalnego z oddziaływaniami typu "objętości wyłączonej".

Dyskusja

W pracy rozważano modelową sieć polimerową z oddziaływaniami wewnątrz- i między-łańcuchowymi. Szczegółowe wyniki uzyskano dla kauczuku wulkanizowanego. Ogólne wyniki, uzyskane w pracy, są słuszne dla dowolnego typu potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych. Główne wyniki pracy sprowadzają się do wyznaczenia energii swobodnej, parametrów określających stan minimum energii swobodnej i energii deformacji układu. Szczególne rozważania pracy zostały przeprowadzone przy założeniu potencjału oddziaływań dalszego zasięgu, pomiędzy cząsteczkami składowymi łańcucha, małego w stosunku do jego energii elastycznej w przypadku braku oddziaływań. Fakt ten prowadzi do ograniczenia wszystkich rozwiązań, do liniowych przybliżeń ze względu na oddziaływania.

Rozwiązania uzyskane w pracy, w sposobie ich uzyskania i końcowej formie, różnią się w znacznym stopniu od wyników uzyskanych dla sieci bez oddziaływań, choć sprowadzają się do nich w przypadku klasycznym. Wzór na prawdopodobieństwo stanu układu, (5), jest sumą prawdopodobieństwa $I_0(\hat{R})$, danego wzorem (9) odpowiadającemu przypadkowi bez oddziaływań, oraz członów $I_1(\hat{R})$, $I_2(\hat{R})$, stanowiących kolejne poprawki ze względu na oddziaływania. Przy założeniu małych oddziaływań przyjmuje się, że całkowite prawdopodobieństwo $I(\hat{R}) = I_0(\hat{R}) + I_1(\hat{R})$, gdzie $I_1(\hat{R})$ jest dane wzorem (40). Uzyskanie takiego wyniku pozwala wyznaczyć energię swobodną układu $F(\hat{H})$, która, podobnie jak prawdopodobieństwo, jest sumą przybliżenia zerowego i liniowego ze względu na oddziaływania (50). Zastosowanie metody minimalizacji energii swobodnej pozwala wyznaczyć te energie jako funkcje parametrów stanu (55). Obydwa wyrażenia na energię swobodną, (50), (55), różnią się od wyrażień uzyskanych dla sieci bez oddziaływań dodatkowym członem $f(\hat{H})$, który jest funkcją potencjału oddziaływań pomiędzy cząstkami. Znajomość wyrażenia na energię swobodną (55), pozwala wyznaczyć "parametr wymiaru" A , który jest podstawowym parametrem określającym stan minimum energii swobodnej (61). Do parametru A jest proporcjonalny moduł elastyczności dla sieci polimerowych. Ze względu na fakt, że do tej pory nie istniała konsekwentna teoria sieci polimerowych z oddziaływaniami, był on wprowadzony

na zasadzie niezbyt uzasadnionych założeń omówionych w rozdziale "Wymiary układu w stanie równowagi". Dlatego porównanie wyników uzyskanych w pracy i zamieszczonych w tabeli I i II z wynikami na "współczynnik kontrakcji" pomimo pozornej zbieżności, nie jest celowe. Można zauważyć, że "parametr wymiaru", charakteryzujący wielkość układu w stanie minimum energii swobodnej, zachowuje się sensownie ze zmianami mas cząstkowych łańcuchów składowych układu, określonych przez liczbę Z wiązań C-C lub C=C w łańcuchu głównym.

Wzrasta on ze wzrostem mas cząsteczkowych i maleje gdy te masy maleją. Porównanie wyników zamieszczonych w tabeli I, obowiązujących dla sieci z oddziaływaniem van der Waalsa ($D > 0$), z wynikami dla oddziaływań typu "objętości wyłączzonej" ($D = 0$) prowadzi do wniosku, że osłabienie przyciągającego oddziaływania powinno zwiększyć wymiary układu w stanie równowagi. Wyniki tabel I i II dotyczą obliczeń dla sieci wulkanizowanego kauczuku naturalnego, w których jest określona długość promienia van der Waalsa (r_0) i długość segmentu statystycznego (b). Można łatwo udowodnić, na podstawie wzorów (80) i (81), że wartość parametru A wzrasta przy wzroście stosunku (r_0/b). Jest to zupełnie oczywiste, ponieważ wzrost poprzecznych wymiarów łańcucha charakteryzowanych przez ten stosunek, powinien prowadzić do wzrostu wymiarów całego układu w stanie minimum energii swobodnej. Warto podkreślić, że stan ten charakteryzuje się wymiarami różnymi od zera, co jest zgodne z doświadczeniem, w odróżnieniu od wyników klasycznych teorii sieci bez oddziaływań.

Energia swobodna deformacji układu jest na ogół funkcją trzech niezmienników-tensora deformacji (85). W klasycznej teorii energia jest liniową funkcją tylko pierwszego niezmiennika. W przypadku izochorycznej i jednoosiowej deformacji sprowadza się ona do funkcji dwóch pierwszych niezmienników (87). Parametrem określającym energię deformacji są wymiary układu w stanie równowagi, które z kolei są funkcją promienia van der Waalsa, energii dysocjacji i mas składowych łańcuchów układu.

W celu porównania wyników teorii z doświadczeniem wyznaczono zależność siły od deformacji dla izochorycznego jednoosiowego rozciągania próbki wulkanizowanego kauczuku naturalnego. Prze-

widywania teoretyczne są zgodne z wynikami doświadczalnymi i potwierdzają tendencję do wzrostu elastyczności usieciowanego polimeru wraz ze wzrostem odkształcenia, w stosunku do przewidywanej przez teorię sieci bez oddziaływań. Procentowy wzrost elastyczności maleje ze wzrostem gęstości usieciowania oraz wartości energii dysocjacji. Elastyczność sieci rośnie ze wzrostem promienia van der Waalsa.

Oprócz omówionych wyżej wyników, teoria zawarta w pracy może być podstawą do rozważań na temat własności układów polimerowych również o innych typach oddziaływań.

Literatura

- [1] H.M.James, E.Guth, J.Chem.Phys., 11,455,(1943).
- [2] H.M.James, ibid.,9,651,(1947).
- [3] H.M.James, E.Guth, J.Polymer Sci., 4,153,(1949).
- [4] F.T.Wall, J.Chem.Phys., 10,132,458,(1942).
- [5] P.J.Flory, J.Rehner Jr., ibid.11,512,(1974).
- [6] A.Ziabicki, Colloid and Polymer Sci.,252,767,(1974).
- [7] A.Ziabicki, J.Walasek, Macromolecules, 11, 471,(1978).
- [8] N.R.Langley, Macromolecules, 1, 348,(1968).
- [9] N.R.Langley, K.E.Polmanteer, J.Polymer Sci., 12, 1023,(1974).
- [10] S.F.Edwards, Proc.Phys.Soc., 91,513,(1967).
- [11] A.Ziabicki, Colloid Polymer Sci., 254, 1,(1976).
- [12] E.Guth, J.Polymer Sci., 12, 89,(1966).
- [13] C.W.Pyun, M.Fixman, J.Chem.Phys., 11, 3838,(1965).
- [14] H.P.Gillis, K.F.Freed, ibid.,2, 852,(1975).
- [15] R.T.Deam, S.F.Edwards, Proc.Roy.Soc.A, 1296, 317,(1976).
- [16] A.Isihara, Statistical Physics, Academic Press, New-York, London (1971).
- [17] A.Isihara, Adv.Polymer Sci., 7, 449,(1971).
- [18] J.Walasek, 9th Europhysics Conference on Macromolecular Physics, Jablonna, Poland, Europhysics Conference Abstracts, Vol.3, C,(1979).
- [19] J.Walasek, Prace IPPT 66/1977.
- [20] A.A.Christorazum, Doklady Akad.Nauk ZSRR, 29, 999,(1953).
- [21] M.V.Volkenstein, "Configurational Statistics of Polymeric Chains", Interscience, New York - London, 1963, str.198.

[22] H.Mark, A.V.Tobolsky, "Chemia fizyczna polimerów", PWN Warszawa 1957, str.154.

[23] E.Wunderlich, "Macromolecular Physics", t.I, Academic Press, New York - London 1973.

[24] L.R.G.Treloar, "Physics of Rubber Elasticity", Oxford, 1949.

[25] L.R.G.Treloar, Trans.Paraday Soc., 40, 59,(1944).

[26] G.Gee, Trans.Paraday Soc., 42, 585,(1946).

[27] P.J.Flory, E.Rabjohn, M.C.Schaffer, J.Polymer Sci., 4, 225, (1941).

[28] R.Pasternak, W.Kuhn, Helv.Chim.Acta, 31, 340,(1948).