

聚合物链的平均电偶矩及 平均长度的一般算法*

何 福 城

(成都科学技术大学化学系)

摘 要

本文在独立内旋转条件下,对聚合物链的平均电偶矩问题,作了比较彻底的处理。所得到的一般公式既可用于计算聚合物链的平均电偶矩,也可用来计算其平均长度。

应用文中的一般公式,对于 $(-\text{CR}_2-\text{CR}_2-)_n$, $(-\text{CH}_2-\text{CR}_2-)_n$ 和 $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ 等链型分别作了具体计算,得到了一组有意义的结果。

聚合物链上任一化学键两端所联系的各个化学键,都可绕这个键旋转(内旋转)。由于各个化学键旋转到不同的位置,聚合物链的电偶矩和末端距都可能发生变化,故应考虑它们的统计平均值才有实际意义。

聚合物链的构象统计学已有丰富的内容^[1,2],旋转异构态理论现已成为理论计算的工具。不久前,Flory^[3]对此曾作了一般的讨论,并和其他作者^[4-6]进行了有成效的计算;Mark等人^[7,8]应用这种理论处理了一些聚合物链的平均长度和平均电偶矩问题,也得到了较好的结果。但是,在应用旋转异构态理论来计算聚合物的构象特性时,通常得到的只是数值结果而不是解析表示式。在独立内旋转条件下,无须使用旋转异构态模型,即可求得某些聚合物链的平均长度和平均电偶矩的简单表示式^[1,2],但因缺乏统一的一般算法,故这类结果显得零碎烦杂。我国唐敖庆^[9]曾计算过直链分子的平均长度,孙家钟等^[10]也作过一般处理。本文作者^[11]将这种处理方法加以改进之后,曾用来计算过聚合物链的平均电偶矩。本文在此基础上进一步使计算公式普遍化,同时改善一般算法使之更便于应用。将一般公式用于 $(-\text{CR}_2-\text{CR}_2-)_n$, $(-\text{CH}_2-\text{CR}_2-)_n$ 和 $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ 等链型时,所得的结果在特殊情况下即还原为前人的公式,因而其适用范围应比现有的同类结果为广。

计算方法和一般公式的推导

设在聚合物链上取 n 个前后相邻的化学键,与链上的原子 C_i 直接联系的各个化学键($\text{C}_{i-1}-\text{C}_i$ 键除外)的电偶矩向量和为 μ_i (如图1所示),按电偶矩的向量加和规则,聚合

* 1978年5月31日收到,1979年7月2日修改毕。

物链的电偶矩为

$$\mu = \sum_{i=1}^n \mu_i \quad (1)$$

设在 C_i 处(通常以 C_i 为原点)按某种规定引进一个随 C_i-C_{i+1} 键旋转的坐标系(称为第 i 个坐标系), T_{i-1} 为从第 i 个坐标系到第 $i-1$ 个坐标系的向量变换矩阵, 则从(1)式可得

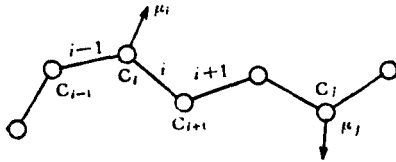


图1 聚合物链及电偶矩示意图

上式中

$$\mu_i = \mu_i^0 \begin{bmatrix} v_{i1} \\ v_{i2} \\ v_{i3} \end{bmatrix} \quad (v_{i1}^2 + v_{i2}^2 + v_{i3}^2 = 1) \quad (3)$$

$$\mu_i' = \mu_i^0(v_{i1}, v_{i2}, v_{i3}), \quad E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4)$$

即 μ_i^0 为 μ_i 的绝对值, v_{i1} 、 v_{i2} 和 v_{i3} 为 μ_i 在第 i 个坐标系的三个方向余弦, μ_i' 为 μ_i 的转置, E 为单位矩阵。

若用符号 $\langle X \rangle$ 表示某量 X 对聚合物链的内旋转求平均, 并假定绕任一化学键的内旋转, 都只与此键及其两端直接联系的各化学键有关(即独立内旋转), 由(2)式即得

$$\langle \mu^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \mu_i' E \mu_i + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \mu_i' \prod_{l=i}^{j-1} \langle T_l \rangle \mu_j \quad (5)$$

其中

$$\langle T_l \rangle = \frac{\int_{-\pi}^{\pi} T_l e^{-V_l(\phi)/kT} d\phi}{\int_{-\pi}^{\pi} e^{-V_l(\phi)/kT} d\phi} \quad (6)$$

$V_l(\phi)$ 为绕第 l 个键旋转的势函数, ϕ 为内旋转角, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度。

我们主要讨论具有规则结构的链, 因为无规结构的链, 一般可采取在变换矩阵中适当引入连接概率的方法来处理。具有规则结构的聚合物链, 是由某种结构单元按一定的规律连接起来的, 即沿主链在结构上应具有周期性, 因而矩阵序列 $\langle T_i \rangle (i = 1, 2, \dots, n-1)$ 也必将反映某种周期性。对于给定的聚合物链, 显然可确定最小正整数 m (称为链的变换周期), 使得

$$\mu_i = \mu_{i+km}, \quad \langle T_i \rangle = \langle T_{i+km} \rangle \quad \left(k = 1, 2, \dots, \left[\frac{n-i}{m} \right] \right) \quad (7)$$

上式中前一等式表示列向量 μ_i 和 μ_{i+km} 在各自所在的坐标系中的表示相同, $\left[\frac{n-i}{m} \right]$ 表示 $\frac{n-i}{m}$ 的整数部分。

通常 $m \leq 4$, 故当 $n < m$ 时可直接用(5)式计算 $\langle \mu^2 \rangle$ 。当 $n \geq m$ 时, 利用(7)式则可

将(5)式改写成以下的形式:

$$\begin{aligned} \langle \mu^2 \rangle = & \left[\frac{n}{m} \right] \sum_{i=1}^m \mu'_i E \mu_i + \sum_{i=1}^{n - \left[\frac{n}{m} \right] m} \mu'_i E \mu_i + 2 \sum_{i=1}^m \mu'_i \left[\left(\sum_{\substack{j=i, m+i, \dots \\ Sm+i \leq n-1}} \sum_{k=0}^{\left[\frac{n-j-1}{m} \right]} B_{j,m}^k \right) \langle T_i \rangle \mu_{i+1} \right. \\ & + \left(\sum_{\substack{j=i, m+i, \dots \\ Sm+i \leq n-2}} \sum_{k=0}^{\left[\frac{n-j-2}{m} \right]} B_{j,m}^k \right) \langle T_i \rangle \langle T_{i+1} \rangle \mu_{i+2} + \dots \\ & \left. + \left(\sum_{\substack{j=i, m+i, \dots \\ Sm+i \leq n-m}} \sum_{k=0}^{\left[\frac{n-j-m}{m} \right]} B_{j,m}^k \right) B_{i,m} \mu_{i+m} \right] \end{aligned} \quad (8)$$

上式中

$$B_{j,m} = \langle T_j \rangle \langle T_{j+1} \rangle \dots \langle T_{j+m-1} \rangle \quad (9)$$

$\left[\frac{x}{y} \right]$ 仍表示 $\frac{x}{y}$ 的整数部分。在得到(8)式时, 应注意到

$$\sum_{\substack{j=i, m+i, \dots \\ Sm+i \leq n-1}} \mu'_j \sum_{k=0}^{\left[\frac{n-j-1}{m} \right]} B_{j,m}^k \langle T_{j+km} \rangle \mu_{j+km+1} = \mu'_i \left(\sum_{\substack{j=i, m+i, \dots \\ Sm+i \leq n-1}} \sum_{k=0}^{\left[\frac{n-j-1}{m} \right]} B_{j,m}^k \right) \langle T_i \rangle \mu_{i+1}$$

对其它的二重求和也有类似的等式。根据 $B_{i,m} = B_{m+i,m} = \dots = B_{Sm+i,m}$, 还可求得

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{j=i, m+i, \dots \\ Sm+i \leq n-1}} \sum_{k=0}^{\left[\frac{n-j-1}{m} \right]} B_{j,m}^k &= \left[\frac{n+m-i-1}{m} \right] (E - B_{i,m})^{-1} \\ &- (E - B_{i,m})^{-2} B_{i,m} (E - B_{i,m}^{\left[\frac{n+m-i-1}{m} \right]}) \quad (t = 1, 2, \dots, m) \end{aligned} \quad (10)$$

将(10)式代入(8)式, 则得

$$\begin{aligned} \langle \mu^2 \rangle = & \left[\frac{n}{m} \right] \sum_{i=1}^m \mu'_i E \mu_i + \sum_{i=1}^{n - \left[\frac{n}{m} \right] m} \mu'_i E \mu_i \\ & + 2 \sum_{i=1}^m \mu'_i (E - B_{i,m})^{-1} \sum_{t=1}^m \left[\frac{n+m-i-t}{m} \right] \langle T_i \rangle \langle T_{i+1} \rangle \dots \langle T_{i+t-1} \rangle \mu_{i+t} \\ & - 2 \sum_{i=1}^m \mu'_i (E - B_{i,m})^{-2} B_{i,m} \sum_{t=1}^m (E - B_{i,m}^{\left[\frac{n+m-i-t}{m} \right]}) \\ & \cdot \langle T_i \rangle \langle T_{i+1} \rangle \dots \langle T_{i+t-1} \rangle \mu_{i+t} \end{aligned} \quad (11)$$

这就是计算 $\langle \mu^2 \rangle$ 的一般公式。

当 $m = 1$ 时, $\mu_i = \mu$, $B_{i,m} = \langle T \rangle$, 这时(11)式则简化为常见的结果^[2]:

$$\langle \mu^2 \rangle = n \mu' [(E - \langle T \rangle)^{-1} (E + \langle T \rangle) - \frac{2}{n} (E - \langle T \rangle)^{-2} \langle T \rangle (E - \langle T \rangle^n)] \mu$$

当 $n \gg m$ 时, $\left[\frac{n}{m} \right]$, $\left[\frac{n+m-i-t}{m} \right]$ 均可用 $\frac{n}{m}$ 来代替, 这时若略去一些较小的项, 从(11)式则得

$$\begin{aligned} \langle \mu^2 \rangle = & \frac{n}{m} \sum_{i=1}^m \mu'_i E \mu_i + \frac{2n}{m} \sum_{i=1}^m \mu'_i (E - B_{i,m})^{-1} \langle T_i \rangle \mu_{i+1} \\ & + \langle T_i \rangle \langle T_{i+1} \rangle \mu_{i+2} + \dots + B_{i,m} \mu_{i+m} \end{aligned} \quad (12)$$

孙家钟^[12]在研究直链分子的平均长度时,也得到过类似上式的结果。

(12) 式还可简化为更便于应用的形式,为此先研究 $B_{i,m}$ 的本征值。对于阻碍内旋转,不难验证 $\langle T_{i-1} \rangle$ 存在逆矩阵,故有

$$\begin{aligned} B_{i,m} &= \langle T_{i-1} \rangle^{-1} \langle T_{i-1} \rangle \langle T_i \rangle \langle T_{i+1} \rangle \cdots \langle T_{i+m-1} \rangle \\ &= \langle T_{i-1} \rangle^{-1} (\langle T_{i-1} \rangle \langle T_i \rangle \cdots \langle T_{i+m-2} \rangle) \langle T_{i+m-1} \rangle \\ &= \langle T_{i-1} \rangle^{-1} B_{i-1,m} \langle T_{i-1} \rangle \end{aligned}$$

这说明 $B_{i,m}$ 与 $B_{i-1,m}$ 相似,因而它们有相同的本征值。因 i 是任意的,故 $B_{i,m}$ 的本征值 λ_1 、 λ_2 和 λ_3 与 i 无关。设矩阵 $C_{i,m}$ 使得

$$B_{i,m} = C_{i,m} \Lambda C_{i,m}^{-1}$$

其中

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}$$

因而 $(E - B_{i,m})$ 的行列式

$$|E - B_{i,m}| = |E - \Lambda| = (1 - \lambda_1)(1 - \lambda_2)(1 - \lambda_3)$$

可见 $|E - B_{i,m}|$ 也与 i 无关。

根据逆矩阵的计算法^[13], $(E - B_{i,m})$ 的逆矩阵可表为

$$(E - B_{i,m})^{-1} = \frac{\text{adj}(E - B_{i,m})}{|E - B_{i,m}|} \quad (13)$$

上式中 $\text{adj}(E - B_{i,m})$ 表示 $(E - B_{i,m})$ 的伴随矩阵 (adjoint matrix), 即 $\text{adj}(E - B_{i,m})$ 的第 k 行第 l 列元素等于 $(E - B_{i,m})$ 中第 l 行第 k 列元素的代数余子式。此外, 我们还有

$$(E - B_{i,m})^{-1} B_{i,m} = (E - B_{i,m})^{-1} [E - (E - B_{i,m})] = (E - B_{i,m})^{-1} - E \quad (14)$$

将 (13) 和 (14) 代入 (12) 式, 并注意到 $|E - B_{i,m}|$ 与 i 无关, 则得

$$\begin{aligned} \langle \mu^2 \rangle &= \frac{2n}{m|E - B_{i,m}|} \sum_{i=1}^m \mu'_i \text{adj}(E - B_{i,m}) [\mu_i + \langle T_i \rangle \mu_{i+1} \\ &\quad + \cdots + \langle T_i \rangle \langle T_{i+1} \rangle \cdots \langle T_{i+m-2} \rangle \mu_{i+m-1}] - \frac{n}{m} \sum_{i=1}^m \mu'_i E \mu_i \end{aligned} \quad (15)$$

用 (15) 式作具体计算要比用 (12) 式简便得多。

(11) 或 (15) 式显然也可用来计算聚合物链的平均长度。若取 C_i 为第 i 个坐标系的原点, x_i 轴与 $C_i - C_{i+1}$ 键重合, 则对应于第 i 个化学键的列向量和行向量可表为

$$R_i = l_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad R'_i = l_i (1 \ 0 \ 0) \quad (16)$$

其中 l_i 为第 i 个化学键的键长。将 (15) 式中的 μ_i 和 μ'_i 分别用 R_i 和 R'_i 替换后, 则得 $n \gg m$ 时计算聚合物链的均方长度 $\langle R^2 \rangle$ 的一般公式, 即

$$\langle R^2 \rangle = \frac{2n}{m|E - B_{i,m}|} \sum_{i=1}^m \{ [\text{adj}(E - B_{i,m})]_{11} l_i^2$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{j=1}^3 [\text{adj}(E - B_{i,m})]_{1j} \langle T_i \rangle_{j1} l_{i+1} + \cdots \\
& + \sum_{j=1}^3 [\text{adj}(E - B_{i,m})]_{1j} [\langle T_i \rangle \langle T_{i+1} \rangle \cdots \langle T_{i+m-2} \rangle]_{j1} l_{i+m-1} \} \\
& - \frac{n}{m} \sum_{i=1}^m l_i^2
\end{aligned} \quad (17)$$

用上式计算 $\langle R^2 \rangle$ 时, 只需计算 $\text{adj}(E - B_{i,m})$ 的第 1 行和 $\langle T_i \rangle$, $\langle T_i \rangle \langle T_{i+1} \rangle$ 等的第 1 列元素就够了。

链型 $(-\text{CR}_2-\text{CR}_2-)_{n/2}$

现将(15)式首先用于最简单的链型 $(-\text{CR}_2-\text{CR}_2-)_{n/2}$ 。坐标系的安置如下(图 2):

(1) 第 i 个坐标系的原点取在主链上的原子 C_i 上, x_i 轴与 C_i-C_{i+1} 键重合, 方向由 C_i 指向 C_{i+1} 。

(2) y_i 轴位于 C_i-C_{i+1} 与 $C_{i-1}-C_i$ 两键所组成的平面内, 与 x_{i-1} 轴的负方向夹成锐角。

(3) z_i 轴的安置使第 i 个坐标系成为左手坐标系。此外, 规定 C_i-C_{i+1} 与 $C_{i-2}-C_{i-1}$ 成反式时的内旋转角 $\phi = 0$ 。

在上述规定下, 通过绕坐标轴的转动, 则可求得变换矩阵 T_{i-1} 或 $\langle T_{i-1} \rangle$, 即

$$\langle T_{i-1} \rangle = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ -\langle \cos \phi \rangle \sin \theta & -\langle \cos \phi \rangle \cos \theta & -\langle \sin \phi \rangle \\ \langle \sin \phi \rangle \sin \theta & \langle \sin \phi \rangle \cos \theta & -\langle \cos \phi \rangle \end{pmatrix} \quad (i = 2, 3, \dots, n)$$

因为绕主链上任一化学键旋转的势函数 $V(\phi)$ 均相同, 而且 $V(\phi) = V(-\phi)$, 所以矩阵序列 $\langle T_{i-1} \rangle (i = 2, 3, \dots, n)$ 由完全相同的矩阵组成, 并有 $a = \langle \cos \phi \rangle$, $b = \langle \sin \phi \rangle = 0$, 加之 $\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n$, 故链的变换周期 $m = 1$ 。于是得

$$E - B_{i,1} = \begin{pmatrix} 1 - \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ a \sin \theta & 1 + a \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 + a \end{pmatrix}$$

$$|E - B_{i,1}| = (1 - a^2)(1 - \cos \theta)$$

$$\text{adj}(E - B_{i,1}) = \begin{pmatrix} (1+a)(1+a\cos\theta) & -(1+a)\sin\theta & 0 \\ -a(1+a)\sin\theta & (1+a)(1-\cos\theta) & 0 \\ 0 & 0 & (1-a)(1-\cos\theta) \end{pmatrix}$$

将这些结果代入(15)式, 并令

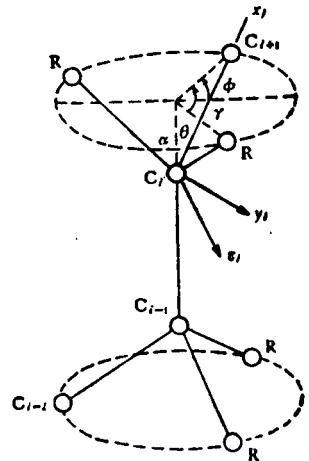


图 2 坐标系的安置

$$\mu_i = \mu_T^0 \begin{pmatrix} \nu_1 \\ \nu_2 \\ \nu_3 \end{pmatrix}$$

则得

$$\begin{aligned} \langle \mu^2 \rangle = & \frac{2\pi(\mu_T^0)^2}{(1-a^2)(1-\cos\theta)} \left[(1+a)(1+a\cos\theta)\nu_1^2 \right. \\ & + (1+a)(1-\cos\theta)\nu_2^2 + (1-a)(1-\cos\theta)\nu_3^2 \\ & \left. - (1+a)^2 \sin\theta \cdot \nu_1\nu_2 - \frac{1}{2}(1-a^2)(1-\cos\theta) \right] \end{aligned} \quad (18)$$

若认为 μ_i 等于两个极性键 C_i-R 的电偶矩和, 则

$$\mu_T^0 \begin{pmatrix} \nu_1 \\ \nu_2 \\ \nu_3 \end{pmatrix} = \mu_0 \begin{pmatrix} \nu'_1 \\ \nu'_2 \\ \nu'_3 \end{pmatrix} + \mu_0 \begin{pmatrix} \nu''_1 \\ \nu''_2 \\ \nu''_3 \end{pmatrix}$$

根据两个 C_i-R 键在空间的排布 (如图 2), 可得

$$\left. \begin{aligned} \nu'_1 &= \cos\alpha\cos\theta + \cos\gamma\sin\alpha\sin\theta, & \nu''_1 &= \nu'_1 \\ \nu'_2 &= \cos\gamma\sin\alpha\cos\theta - \cos\alpha\sin\theta, & \nu''_2 &= \nu'_2 \\ \nu'_3 &= \sin\alpha\sin\gamma, & \nu''_3 &= -\nu'_3 \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

因而

$$\left. \begin{aligned} \mu_T^0 &= \mu_0 \sqrt{(\nu'_1 + \nu''_1)^2 + (\nu'_2 + \nu''_2)^2} = 2\mu_0 \sqrt{\nu_1'^2 + \nu_2'^2} \\ \nu_1 &= \frac{\nu'_1 + \nu''_1}{\sqrt{(\nu'_1 + \nu''_1)^2 + (\nu'_2 + \nu''_2)^2}} = \frac{\nu'_1}{\sqrt{\nu_1'^2 + \nu_2'^2}} \\ \nu_2 &= \frac{\nu'_2 + \nu''_2}{\sqrt{(\nu'_1 + \nu''_1)^2 + (\nu'_2 + \nu''_2)^2}} = \frac{\nu'_2}{\sqrt{\nu_1'^2 + \nu_2'^2}} \\ \nu_3 &= \frac{\nu'_3 + \nu''_3}{\sqrt{(\nu'_1 + \nu''_1)^2 + (\nu'_2 + \nu''_2)^2}} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

将 (20) 式代入 (18) 式并用 (19) 式将 ν'_1 和 ν'_2 代换后, 则得

$$\begin{aligned} \langle \mu^2 \rangle = & 4\pi\mu_0^2 \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \cdot \frac{1+a}{1-a} \left[\cos\alpha\cos\theta + \cos\gamma\sin\alpha\sin\theta \right. \\ & \left. - (\cos\gamma\sin\alpha\cos\theta - \cos\alpha\sin\theta) \frac{\sin\theta}{1+\cos\theta} \right]^2 \end{aligned} \quad (21)$$

由 (21) 式可知, 当 $\langle \mu^2 \rangle = 0$ 时应有

$$\frac{\cos\alpha\cos\theta + \cos\gamma\sin\alpha\sin\theta}{\cos\gamma\sin\alpha\cos\theta - \cos\alpha\sin\theta} - \frac{\sin\theta}{1+\cos\theta} = 0 \quad (22)$$

满足 (22) 式的一组 θ 、 α 和 γ 就是链中各化学键的排布取正四面体型。这时 $\alpha = \theta = 180^\circ - 109^\circ 28' = 70^\circ 32'$, $\gamma = 120^\circ$, $\cos\alpha = \cos\theta = 1/3$, $\sin\alpha = \sin\theta = 2\sqrt{2}/3$, $\cos\gamma = -1/2$ 。实际上由于两个 $C-R$ 键之间的排斥 γ 应小于 120° , 这时聚合物链中各化学键的排布则不能保持正四面体型, 但当 $\langle \mu^2 \rangle = 0$ 时, θ 、 α 和 γ 之间的关系式仍然是 (22) 式。

至于链的平均长度, 只要在 (21) 式中令 $\gamma = 0$ 和 $\alpha = \theta$, 同时将 $(2\mu_0)^2$ 换为 l^2 (l 为

C—C 键的键长), 即得

$$\langle R^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{1 + a}{1 - a} \quad (23)$$

这即是著名的 Taylor 公式^[14]。

链型 $(-\text{CH}_2-\text{CR}_2-)_n/2$

因为对于这种链型仍然有 $V(\phi) = V(-\phi)$, 故当坐标系的安置和前节相同时, 则变换矩阵 T_{i-1} 及 $\langle T_{i-1} \rangle$ 在形式上都和前节的相同, 而且 C—R 键的电偶矩的列向量表示式也相同。当忽略 C—H 键和 C—C 键对电偶矩的贡献时, 则有

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= \mu_3 = \cdots = 0 \\ \mu_2 &= \mu_4 = \cdots \neq 0 \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

所以变换周期 $m = 2$, 于是

$$B_{i,2} = \langle T \rangle^2 = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta + a \sin^2 \theta & -(1-a) \cos \theta \sin \theta & 0 \\ -a(1-a) \cos \theta \sin \theta & a(\sin^2 \theta + a \cos^2 \theta) & 0 \\ 0 & 0 & a^2 \end{pmatrix} \quad (i = 1, 2) \quad (25)$$

将 (24) 式代入 (15) 式, 得

$$\langle \mu^2 \rangle = \frac{n}{|E - B_{i,2}|} \mu'_2 \text{adj}(E - B_{i,2}) \mu_2 - \frac{n}{2} \mu'_2 E \mu_2 \quad (26)$$

在算出 $|E - B_{i,2}|$ 和 $\text{adj}(E - B_{i,2})$ 后代入 (26) 式, 同时利用 (19) 和 (20) 式写出 μ_2 的列向量表示, 则可求得

$$\langle \mu^2 \rangle = \frac{2n\mu_0^2}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{1+a}{1-a} [\cos^2 \alpha + (\cos \alpha \cos \theta + \cos \gamma \sin \alpha \sin \theta)^2] \quad (27)$$

当假定链中各化学键的排布为正四面体型时, $\cos \alpha = \cos \theta = 1/3$, $\sin \alpha = \sin \theta = 2\sqrt{2}/3$, $\cos \gamma = -1/2$, 这时 (27) 式则简化为

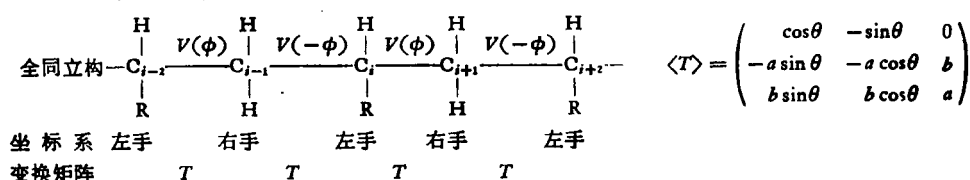
$$\langle \mu^2 \rangle = \frac{n}{2} \mu_0^2 \frac{1+a}{1-a} \quad (28)$$

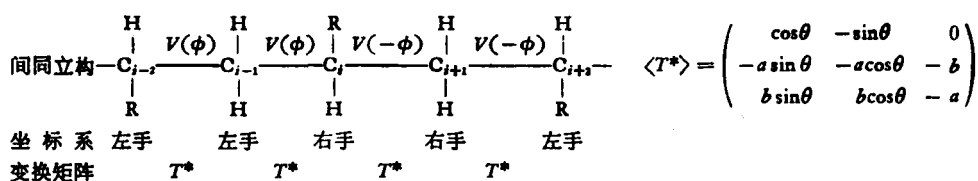
这是 Биштейн 等人^[15]所得的结果。

对于链型 $(-\text{CH}_2-\text{CR}_2-)_n/2$, 可认为各 C—C 键的键长相等, 因其变换矩阵序列在形式上和前节的相同, 所以这类链的均方长度 $\langle R^2 \rangle$ 的表示式仍然是 (23) 式。

链型 $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n/2$

这类链有两种空间有规结构, 即全同立构 (isotactic) 和间同立构 (syndiotactic)。无规立构 (atactic) 为混乱连接。设坐标系的安置和第三节的规定基本相同, 但 z_i 轴的安置可使之成为左手或右手坐标系。坐标系的安置及相应的变换矩阵可表示如下:





现在直接计算无规立构的平均长度。上述两套坐标系只有 z 轴的安置稍有不同，故在计算链的平均长度时，可将两套变换矩阵合在一起考虑。设 p 为出现间同立构连接的概率，则 $(1-p)$ 为出现全同立构连接的概率。对应于无规立构的变换矩阵序列，则可认为是

$$T, pT^* + (1-p)T, T, pT^* + (1-p)T, \dots$$

由于变换矩阵序列有两个不同的矩阵交替出现，故 $m = 2$ 。令

$$B_{i,2} = \begin{cases} \langle T \rangle [p\langle T^* \rangle + (1-p)\langle T \rangle] & (i = 1) \\ [p\langle T^* \rangle + (1-p)\langle T \rangle] \langle T \rangle & (i = 2) \end{cases}$$

由此即可算出

$$|E - B_{i,2}| = [(1-a)^2 - (1-2p)(a-a^2-b^2)] \sin^2\theta \quad (29)$$

$$\sum_{i=1}^2 \left\{ [\text{adj}(E - B_{i,2})]_{11} + \sum_{j=1}^3 [\text{adj}(E - B_{i,2})]_{1j} \langle T_i \rangle_{1j} \right\} \\ = (1 + \cos\theta)^2 (1 - a^2 - b^2) [1 - (1-2p)(a^2 + b^2)] + |E - B_{i,2}| \quad (30)$$

在(17)式中令 $m = 2$, $l_1 = l_2 = l$, 则得

$$\langle R^2 \rangle = \frac{nl^2}{|E - B_{i,2}|} \sum_{i=1}^2 \left\{ [\text{adj}(E - B_{i,2})]_{11} + \sum_{j=1}^3 [\text{adj}(E - B_{i,2})]_{1j} \langle T_i \rangle_{1j} \right\} - nl^2$$

将(29)和(30)式代入上式，得

$$\langle R^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \cdot \frac{(1 - a^2 - b^2)[1 - (1-2p)(a^2 + b^2)]}{(1-a)^2 - (1-2p)(a-a^2-b^2)^2} \quad (31)$$

在(31)式中分别令 $p = 0$ 和 $p = 1$ 时，则得聚合物链为全同立构和间同立构的均方长度。Бирштейн 和 Птицын^[6] 也得到过类似(31)式的结果，但计算较烦。

这种链型取全同立构和间同立构的平均电偶矩，作者曾经讨论过^[11]；至于取无规立构的平均电偶矩，由于计算较复杂，不拟在此讨论。

参 考 文 献

- [1] Volkenstein, M. V., "Configurational Statistics of Polymeric Chains", Interscience New York, 1963.
- [2] Flory, P. J., "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience, New York, 1969.
- [3] Flory, P. J., *Macromolecules*, 7, 381 (1974).
- [4] Suter, U. W. and Flory, P. J., *ibid.*, 8, 765 (1975).
- [5] Yoon, D. Y., Sundararajan, P. R. and Flory, P. J., *ibid.*, 8, 776 (1975).
- [6] Yoon, D. Y., Suter, U. W., Sundararajan, P. R. and Flory, P. J., *ibid.*, 8, 784 (1975).
- [7] Mark, J. E., *Polymer*, 14, 553 (1973).
- [8] Mark, J. E. and Ko, J. H., *Macromolecules*, 8, 875 (1975).

- [9] 唐敖庆, 中国化学会志, **18**, 103 (1951).
 [10] 孙家锺、何福城, 东北人民大学学报, **1956** (2), 203.
 [11] 何福城, 成都工学院学报, **1964** (15), 1.
 [12] 孙家锺, 东北人民大学学报, **1956** (1), 189.
 [13] 复旦大学数学系编著, 线性代数, 上海科技出版社, 1960, p. 72—78.
 [14] Taylor, W. J., *J. Chem. Phys.*, **15**, 412 (1947).
 [15] Бириштейн, Т. М. и Птицын, О. Б., *ЖТФ*, **24**, 1998 (1954).
 [16] Бириштейн, Т. М. и Птицын, О. Б., *Ж. Физ. Химии*, **28**, 213 (1954).

A GENERAL METHOD FOR CALCULATING THE MEAN SQUARE ELECTRIC DIPOLE MOMENTS AND THE MEAN SQUARE LENGTHS OF POLYMERIC CHAINS

He Fucheng

(Department of Chemistry, Chengdu University
of Science and Technology)

ABSTRACT

By generalizing the method adopted by the authors (Sun and Ho⁽¹⁰⁾), a general equation for calculating the mean square electric dipole moments and the mean square lengths of polymeric chains has been derived on the basis of restricted, but independent internal rotations. This equation is as follows:

$$\begin{aligned} \langle \mu^2 \rangle = & \left[\frac{n}{m} \right] \sum_{i=1}^m \mu'_i E \mu_i + \sum_{i=1}^{n - \left[\frac{n}{m} \right] m} \mu'_i E \mu_i \\ & + 2 \sum_{i=1}^m \mu'_i (E - B_{i,m})^{-1} \sum_{t=1}^m \left[\frac{n + m - i - t}{m} \right] \langle T_i \rangle \langle T_{i+1} \rangle \cdots \langle T_{i+t-1} \rangle \mu_{i+t} \\ & - 2 \sum_{i=1}^m \mu'_i (E - B_{i,m})^{-2} B_{i,m} \sum_{t=1}^m (E - B_{i,m}^{\left[\frac{n+m-i-t}{m} \right]}) \langle T_i \rangle \langle T_{i+1} \rangle \cdots \langle T_{i+t-1} \rangle \mu_{i+t} \end{aligned}$$

where $B_{i,m} = \langle T_i \rangle \langle T_{i+1} \rangle \cdots \langle T_{i+m-1} \rangle$, T_i is the axis transformation matrix relating coordinate systems of consecutive skeletal bonds, $[x/y]$ represents the integral part of x/y , m is the period of transformation.

The general equation holds for $n \geq m$ as n is sufficiently large it may be transformed into the following form:

$$\begin{aligned} \langle \mu^2 \rangle = & \frac{2n}{m |E - B_{i,m}|} \sum_{i=1}^m \mu'_i \text{adj}(E - B_{i,m}) [\mu_i + \langle T_i \rangle \mu_{i+1} + \cdots \\ & + \langle T_i \rangle \langle T_{i+1} \rangle \cdots \langle T_{i+m-2} \rangle \mu_{i+m-1}] - \frac{n}{m} \sum_{i=1}^m \mu'_i E \mu_i \end{aligned}$$

where $|E - B_{i,m}|$ and $\text{adj}(E - B_{i,m})$ are the determinant and the adjoint matrix of $E - B_{i,m}$ respectively.

It is interesting to note that the results of some previous investigators are the special cases of this generalized one.