

## Polimerek statisztikus tulajdonságai II.

### Analógia a kritikus jelenségekkel

TÉL TAMÁS\*  
ZRINYI MIKLÓS\*\*

#### Bevezetés

A dolgozat első részében [1] röviden összefoglaltuk a hajlékonyláncú polimerek konformációjára vonatkozó legfontosabb ismereteket. Láttuk, hogy az egyetlen elszigetelt láncon belül ható rövid- és hosszútávú kölcsönhatások hogyan módosítják az ideális (Gauss)-lánc statisztikus láncvégtávolságára vonatkozó összefüggéseket. A továbbiakban bemutatjuk, hogy a kizárt térfogat probléma megoldásához hogyan járult hozzá a fizika más területein, elsősorban a kritikus jelenségek vizsgálata kapcsán összegyűlt ismeretanyag.

#### Analógia a másodrendű fázisátalakulásokkal, a kritikus jelenségek általános vonásai

A másodrendű fázisátalakulást mutató anyagok kritikus pont körüli viselkedése volt az elsőként vizsgált olyan jelenség, amelyben univerzális tulajdonságok léptek fel. (A legegyszerűbb példa a ferromágnes a Curie-hőmérséklet közelében.)

Mind a kísérleti tapasztalatok, mind pedig a néhány megoldható elméleti modell szerint különböző fizikai mennyiségek (pl. a fajhő, a szuszceptibilitás) a kritikus pont körül jellegetes, hatványfüggvény-szerű viselkedést mutatnak [2, 3]. A hatványfüggvények vezető tagjára vonatkozó exponensek függetlenek a rendszer anyagi minőségétől, sokszor egészen különböző rendszerek, pl. ötvözetek és gázok kritikus exponensei megegyezők. Ha eltávolodunk a kritikus pont közvetlen környezetétől, de még elég közel vagyunk hozzá, akkor a kritikus exponensek értéke átvált az ún. Landau-exponensekre.

A kritikus jelenségek elméletének ismertetéséről itt le kell mondanunk, mindössze néhány alapgondolat bemutatásával szeretnénk érzékeltetni az elmélet főbb vonásait és megközelítési módját.

A kritikus pont körül a legtöbb fizikai mennyiség szinguláris viselkedése annak a következménye,

hogy az atomi tartományoknál jóval nagyobb méretű tartományok jelennek meg, amelyeken belül *korrelált viselkedés* tapasztalható.

Az ilyen kölcsönható rendszerek leírásában alapvető szerepet játszik a korrelációs függvény,  $G(r)$ , amely pl. mágnesek esetén megadja, hogy egy kiszemelt spintől  $r$  távolságra lévő másik spin mekkora valószínűséggel vesz fel hasonló irányt. Könnyen belátható, hogy  $G(r)$  a távolság monoton csökkenő függvénye. A kritikus pont közelében, a korrelált viselkedést mutató  $\xi$  kiterjedésű tartományban  $G(r)$  jelentősen különbözik zérustól. A  $G(r)$  távolság-skáláját megadó  $\xi$  hosszúságot nevezzük korrelációs hosszúnak. A kritikus ponthoz ponthoz közeledve a korreláció nagyobb tartományokra terjed ki, a kritikus pontban végtelen hatótávolságúvá válik ( $\xi = \infty$ ). A korrelált tartományok lineáris méretének, a korrelációs hosszúnak a divergenciája a tapasztalat szerint a következő hatványfüggéssel írható le:

$$\xi = \xi_0 |\tau|^{-\nu} \quad (1)$$

ahol  $\xi_0$  a rendszer szerkezetére jellemző paraméter,  $\tau = (T - T_c)/T_c$  a redukált hőmérséklet ( $T_c$  a kritikus ponthoz tartozó hőmérséklet), és  $\nu$  a molekuláris szerkezettől *független* kritikus exponens. (Értéke mágneseknél három dimenzióban  $\nu = 0,666$ .) A korrelációs hossz végtelenné válása különböző anyagi állandók divergálását vonja maga után. Például a mágneses válaszfüggvény, a szuszceptibilitás ( $\chi$ ) divergálása is ennek következménye.

$$\chi = \chi_0 |\tau|^{-\gamma}. \quad (2)$$

A molekuláris paramérektől való függés itt  $\chi_0$ -ban jelenik meg,  $\gamma$  pedig egy másik, univerzális kritikus exponens, amelynek értéke három dimenzióban  $\gamma = 1,33$ . A többi szingulárisan viselkedő fizikai mennyiség exponensét már nem kell külön meghatározni, mivel ezek mind kifejezhetők  $\gamma$ -val és  $\nu$ -vel. Ezek az összefüggések az ún. *skálátörvények*, amelyek a független exponensek számát kétfőre csökkentik. Például a  $\nu$  és  $\gamma$  közti skálátörvény levezethető abból a tényből, hogy a szusz-

\*ELTE Elméleti Fizikai Tanszék, Budapest

\*\*ELTE Kolloidkémiai és Koloidtechnológiai Tanszék, Budapest

ceptibilitás lényeges járulékat — a fluktuáció-disszipáció tétel alapján — éppen  $G(r)$  integrálja adja [3].

$$\kappa \sim \int G(r) d^3r \sim \xi^{2-\eta} \sim |\tau|^{-\nu(2-\eta)}. \quad (3)$$

(A korrelációs függvény három dimenzióban mindig  $G(r) \propto \xi^{-1-\eta} g\left(\frac{r}{\xi}\right)$  alakú [2]).

A (2) és a (3) összefüggés összehasonlításából rögtön következik az alábbi skálatörvény:

$$\gamma = \nu(2 - \eta), \quad (4)$$

ahol  $\eta$  a korrelációs függvény lefutására jellemző exponens.

A fázisátalakulások és a kritikus jelenségek elméletében alapvető szerepe van az *univerzalitásnak* és az *univerzalitási osztályoknak*. Míg a kritikus hőmérséklet értéke az anyag minden molekuláris jellemzőjétől függ, addig az *exponensek független a kritikus rendszer anyagi minőségétől*. Így lehetséges, hogy kémiai szempontból teljesen különböző rendszerek — kritikus viselkedésük alapján — ugyanabba az univerzalitási osztályba kerülnek.

Az univerzalitási osztályokat lényegében két paraméter határozza meg, azaz a kritikus exponensek két változó függvényei. Az egyik a rendszer dimenziószáma ( $d$ ), a másik mennyiség pedig a rendparaméter — mágneses rendszerekben például a mágnesezettség vektor — komponenseinek a száma ( $n$ ).

Reális rendszerek esetén  $n$  természetesen csak pozitív egész értékeket vehet fel, az elméletet azonban célszerűnek bizonyult folytonosan változtatható  $n$  értékekre kiépíteni. Az exponensek egzakt meghatározása is csak az  $n = -2$  és  $n = \infty$  határesetekben lehetséges. A közti esetekben úgy járnak el, hogy a korrekciókat  $1/n$  növekvő hatványaiként véve érnek el a fizikai esetnek megfelelő  $n$  közelébe ( $1/n$  sorfejtés) [4]. Egy másik lehetőség abból adódik, hogy négy dimenzióban visszakapjuk a klasszikus Landau-exponenseket (l. alább). Ha a dimenziószámot is folytonos paraméternek tekintjük, akkor a négy dimenziótól való eltérés, vagyis  $\varepsilon = 4 - d$  hatványai szerint állíthatjuk elő a rendszernek megfelelő dimenzióban az exponenseket ( $\varepsilon$  sorfejtés). Ezen extrapolációk használhatósága mellett szól az a tény, hogy mind az  $1/n$ , mind az  $\varepsilon$  sorok konvergensek [3, 4].

Ha eltávolodunk a kritikus hőmérséklettől, de  $|\tau| \ll 1$ , akkor a kritikus exponensek értéke *átvált a dimenziószámtól és a rendparaméter komponensei számától független*, ún. Landau-exponensekre. Ebben a tartományban  $\nu = 1/2$  és  $\gamma = 1$ .

#### A kizárt térfogat probléma mint kritikus jelenség

A polimerek konformációja és a kritikus jelenségek közötti eddig csak kvalitatíve érzékeltetett analógiát (gondoljunk az univerzalitásra, a kizárt térfogat hatásra jellemző exponens molekuláris

jellemzőktől független értékére) *P. G. de Gennes* 1972-ben egzaktul megfogalmazta [5, 6]. Felismerte, hogy a *polimer probléma exponensei megegyeznek egy olyan (nem létező) fázisátalakulás exponenseivel, amelynek a rendparamétere nulla komponensű*. E felismerés mögött a reális polimer láncok eloszlásfüggvényének és a kritikus rendszer (pl. a mágnes) korrelációs függvényének az izomorfizmusa áll.

A két probléma közötti megfeleltetés, amely alapját képezi *de Gennes* elméletének, a következő:

$$G(r) \Big|_{n=0} = \sum_N \Omega(r) e^{-rN}. \quad (5)$$

A fenti összefüggés az  $r$  láncvégektorú polimer  $N$  lépéses *önelkerülő* bolyongás  $\Omega(r)$  állapotszáma és az  $n=0$  rendparaméter komponensű kritikus rendszer korrelációs függvénye között teremt kapcsolatot. Ezen felismerés gyakorlati haszna abban rejlik, hogy a korrelációs függvény ismert tulajdonságai alapján írhatjuk le a polimerlánc statisztikus viselkedését. Belátható ugyanis, hogy (5)-ből az következik, hogy az  $n$  lépéses bolyongások teljes számának  $\Omega = \int \Omega(r) d^3r$ -nek, és  $N$ -nek a szorzata ugyanúgy viselkedik  $1/N$  függvényében, mint az  $n=0$ -hoz tartozó szuszceptibilitás a relatív hőmérsékletkülönbség függvényében. Mivel (2) szerint  $\kappa \sim |\tau|^{-\gamma}$ , az  $N\Omega$  mennyiségnek  $N$   $\gamma$ -dik hatványával kell arányosnak lennie, azaz  $\Omega \sim N^{-\gamma-1}$  ahol a  $\gamma$  kitevő az  $n$  komponensű kritikus rendszerre jellemző (pontosan ismert) szuszceptibilitás-exponens  $n \rightarrow 0$  határátmenetben kapott értéke.

Az eddigiek alapján azt mondhatjuk, hogy — a kizárt térfogat hatás miatt — a teljes gombolyag korrelált tartománynak tekinthető, s a statisztikus láncvégtávolság ( $R$ ) a korrelációs hosszának felel meg. Ebből pedig az következik, hogy a redukált hőmérséklet a polimerizációfok reciprokával analóg mennyiség:

$$\xi \longleftrightarrow R \sim N^\nu, \quad |\tau| \longleftrightarrow \frac{1}{N}. \quad (6)$$

A láncvégtávolság polimerizációfoktól való függését megadó  $R \sim N^\nu$  összefüggésben szereplő  $\nu$  kizárt térfogat exponens tehát a kritikus rendszerek korrelációs hosszának  $n=0$  értékéhez tartozó exponensével egyezik meg. A  $|\tau| \longleftrightarrow 1/N$  megfeleltetés annyira szoros, hogy még a kritikus pont megközelítése is azonos mértékű a két esetben, ugyanis a gyakorlatban elérhető legjobb hőmérséklet-stabilizáció  $1/|\tau| \sim 10^5$  értéket tesz lehetővé, s mint láttuk, a legnagyobb polimerizációfokok is  $10^5$  körüliek.

A fázisátalakulások modern elmélete, a *K. G. Wilson* által bevezetett renormálási transzformáció, lehetővé tette a kritikus exponensek meghatározását tetszőleges  $n$ -re olyan sor alakjában, amely  $\varepsilon = 4 - d$  hatványai szerint halad. Ezen sor újraösszegezésével igen pontos adatokat sikerült kapni a három dimenzióbeli  $\nu$  és  $\gamma$  exponensekre, melyek az  $n=0$  speciális esetben a polimerekre jellemző kitevőket adják. Ezek konkrét értékei [7]:

$$\gamma = 1,1615 \pm 0,002 \cong 7/6, \quad (7)$$

$$\nu = 0,588 \pm 0,0015 \cong 3/5.$$

A legújabb kísérletek a mérési hibán belül összhangban vannak ezekkel az exponensekkel [8].

### A reális polimerlánc láncvégtávolságának eloszlásfüggvénye

A reális láncokra jellemző  $\Omega(r)$  és  $\Omega$  segítségével meghatározható a makromolekula  $r$  láncvégvektorának az eloszlásfüggvénye, a  $p(r)$  valószínűsűrűség:

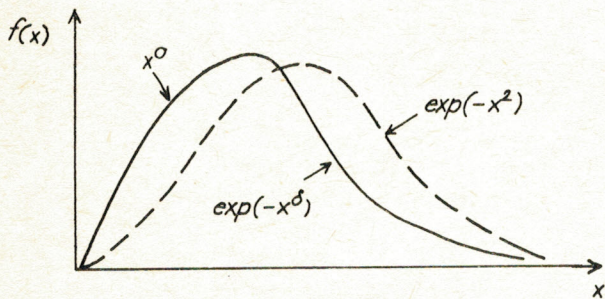
$$p(r) = \frac{\Omega(r)}{\Omega} \sim \frac{1}{R^3} f(x), \quad (8)$$

ahol  $f(x)$  az  $x = |r|/R$  változó dimenziótlán függvénye, amely a vizsgálatok szerint a következő tulajdonságokkal rendelkezik:  $f(x)$  nagy  $x$ -ekre úgy tart zérushoz, mint  $\exp(-x^\delta)$ , kis  $x$ -ekre viszont mint  $x^\sigma$  [9]. A  $\delta$  és  $\sigma$  exponensek kifejezhetők  $\gamma$ -val és  $\nu$ -vel:

$$\delta = \frac{1}{1-\nu}, \quad (9)$$

$$\sigma = \frac{\gamma-1}{\nu}. \quad (10)$$

Három dimenzióban tehát  $\delta = 5/2$   $\sigma = 5/18$ . A reális polimerlánc eloszlásfüggvénye az 1. ábrán látható. Ideális lánc esetében ( $\nu = 1/2$  és  $\gamma = 1$ ) a (9) és (10) skálatörvények segítségével visszkapjuk a  $\delta = 2$  és  $\sigma = 0$  exponenseknek megfelelő Gauss-függvényt.



1. ábra. Az ideális (---) és a reális (—) polimerlánc láncvégvektorainak valószínűségi eloszlásfüggvénye. Az  $f(x)$  valószínűség-sűrűség az  $x = |r|/R$  változó dimenziótlán függvénye ( $\sigma = 5/18$ ;  $\delta = 5/2$ ).

A továbbiakban a polimerlánc statisztikus viselkedésének leírására a kritikus jelenségeknél igen eredményesen használt fenomenológiát, az ún. skálamegfontolásokat alkalmazzuk. Ezek a dimenzióanalízis alkalmazásai olyan mennyiségekre, melyek változóikban hatványfüggvény szerint viselkednek. A (10) skálatörvény levezetése jó lehetőség az egyszerű skálamegfontolásokkal való ismerkedésre.

Vizsgáljuk az olyan önelkerülő bolyongásokat, melyek a kiindulási ponttól  $\rho \ll R$  távolságra érnek vissza  $N$  lépés után. Az ilyen  $\Omega(r = \rho)$  lehetőségek száma nyilván arányos  $q^N$ -nel éppen úgy, ahogyan  $\Omega$  is arányos ezzel a faktorial.\* A lánc végpontjai általában az  $R$  sugarú gömb belsejében helyezked-

\*  $q$  a rács koordinációs számával arányos mennyiség. Bővebben az első rész [1] „Polimerlánc rácson” című fejezetében.

nek el. Mivel most azt az esetet vizsgáljuk, amikor a láncvégtávolság az átlagosnál kisebb,  $q^N$  megszorozandó a  $(\rho/R)^3$  arányossági faktorial. Tehát

$$\Omega(r = \rho) \sim q^N \left( \frac{\rho}{R} \right)^3. \quad (11)$$

A  $p(r = \rho)$  valószínűsűrűség és az  $\Omega(r = \rho)$  állapotszám között a következő kapcsolat áll fenn:

$$p(r = \rho) = \frac{\Omega(r = \rho)}{\Omega} \sim \frac{1}{R^3} N^{1-\nu} \quad (12)$$

Másrészt viszont mint láttuk,  $\rho \ll R$  ( $x \ll 1$ ) esetben  $\rho(r)$  a következő alakban írható:

$$p(r = \rho) = \frac{1}{R^3} \left( \frac{\rho}{R} \right)^\sigma \sim \frac{1}{R^3} N^{-\nu\sigma}. \quad (13)$$

A (12) és (13) kifejezés összehasonlításából következik a (10) skálatörvény.

Az eddigiekben röviden összefoglaltuk egyetlen polimerlánc statisztikus tulajdonságait. A következő részekben megmutatjuk azt, hogy az itt tárgyaltak hogyan használhatók fel polimerrendszerek (polimeroldatok és - gélek) termodinamikai tulajdonságainak leírására és hogy az így kapott eredmények milyen viszonyban állnak a kísérleti adatokkal.

A kézirat beérkezett: 1984. jún. 12.

### IRODALOM

- [1] Zrínyi M.: Magyar Kémikusok Lapja 39 464 (1984)
- [2] Stanley H. E.: Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena, Oxford, University Press, New York (1971).
- [3] Kondor I.—Szépfalussy P.: Fizika 75', Gondolat Könyvkiadó, Budapest (1975).
- [4] Pfeuty, P.—Toulouse, G.: Introduction to the Renormalization Group and to Critical Phenomena, J. Wiley, London (1977).
- [5] de Gennes, P. G.: Phys. Lett. 38A, 339 (1972).
- [6] de Gennes, P. G.: Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, Ithaca and London (1979).
- [7] Le Guillon, J. C.—Zinn-Justin, J.: Phys. Rev. B21, 3976 (1980).
- [8] Cotton, J. P.: J. Phys. Lett. 41, L—231 (1980).
- [9] Baumgärtner, A.: Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Vol. 2, Springer, Heidelberg (1983).
- [10] Kondor, I.: Természet világa, 12, 530 (1983).

### SUMMARY

In the second part of this series the most important results of critical phenomena are summarized. On the basis of rigorous analogy found between the conformation of flexible macromolecules and critical phenomena, the probability distribution function of end — to — end distance of a real polymer chain is derived.

### РЕЗЮМЕ

Во второй части этой серии кратко резюмируются важнейшие знания, касающиеся критических явлений. Показывается, как можно определить функцию распределения вероятностей вектора окончания реальной полимерной цепи на основе аналогии между конформацией полимеров с упругими цепями и критическими явлениями.