

УДК 541.64:539.199

**ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ УПРУГОСТИ
НЕМАТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРНОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА
ОТ ЖЕСТКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ**

Гросберг А. Ю., Жестков А. В.

Исследован вклад в упругую энергию полимерного нематика, обусловленный изгибной жесткостью макромолекул. Для модели с точечным взаимодействием между короткими участками полимерных цепей найдены все три соответствующих коэффициента упругости. Взаимное соотношение этих коэффициентов сильно зависит от длины одной цепи (в эффективных сегментах) и от распределения жесткости вдоль контура макромолекулы. Для длинных персистентных молекул очень велик модуль поперечного изгиба, для стержней и свободносочлененных цепей велик модуль продольного изгиба.

Феноменологическая теория упругости нематического жидкого кристалла хорошо разработана. Согласно этой теории, всякая деформация нематика представляется в виде суперпозиции трех основных деформаций (рис. 1). Однако вопрос о связи соответствующих коэффициентов упругости K_1 , K_2 , K_3 с микроскопическими свойствами вещества значительно более сложен и исследован только для некоторых случаев [1–3].

В последнее время большое внимание привлекают полимерные жидкие кристаллы. Известно, что хорошей моделью мезогенной полимерной молекулы является персистентная цепь (линейная цепь, гибкость которой равномерно распределена вдоль контура)¹. В связи с этим в настоящей работе поставили задачу вычислить коэффициенты упругости полимерного жидкого кристалла, состоящего из персистентных молекул. Отметим, что частные случаи этой задачи (для раствора твердых стержней и сильно упорядоченного расплава персистентных цепей) были рассмотрены в работах [2, 3].

Возможность теоретического подхода к этой проблеме обусловлена тем, что система характеризуется безразмерным малым параметром: отношением толщины цепи d к длине эффективного сегмента l (или к общей контурной длине L , если она меньше l). Малость этого отношения означает, что межмолекулярные взаимодействия локальны, т. е. осуществляются, как правило, короткими кусочками цепей.

Рассмотрим раствор, каждая единица объема которого содержит с полимерных цепей длиной N эффективных сегментов каждая. При увеличении концентрации система переходит в жидкокристаллическое состояние [4]. Свободную энергию жидкого кристалла из персистентных молекул находят [4–6] следующим образом. Во-первых, локальные взаимодействия можно описать в терминах самосогласованного поля $U\{\Phi(t, u, r)\}$, действующего на сегменты макромолекул; здесь t — номер сегмента от начала цепочки; u — единичный вектор его ориентации; r — пространственная координата; $\Phi(t, u, r)$ — вспомогательная функция, которая определяется так, что $\Phi(t, u, r)\Phi(N-t, -u, r)$ — это функция распределения по ориентациям u сегментов, расположенных вблизи точки r . Во-вторых,

¹ Твердые стержни могут рассматриваться как предельный случай персистентной молекулы, когда длина эффективного сегмента гораздо больше полной контурной длины.

выражение для конформационной энтропии раствора персистентных цепей получается несложным обобщением результатов работ [4–6].

Нас интересует деформированное состояние жидкого кристалла. Соответственно будем считать поле директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ слабо неоднородным и разложим свободную энергию, найденную описанным выше способом, по степеням производных этого поля. При этом функцию Φ надлежит записать в виде

$$\Phi(t, \mathbf{u}, \mathbf{r}) \approx \Phi_0(t, \mathbf{u}\mathbf{n}) + \sum_{\alpha, \beta} l \frac{\partial n_\alpha}{\partial r_\beta} \sigma_{\alpha\beta}(t, \mathbf{u}),$$

где индексы α, β нумеруют декартовы компоненты векторов и тензоров, причем ось $\alpha=1$ направлена вдоль вектора \mathbf{n} , т. е. $\mathbf{u}\mathbf{n}=u_1$. Обратим внимание на то, что поле $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ предполагается мало меняющимся на длине сегмента l , т. е. величины $l\partial n/\partial r$ малые.

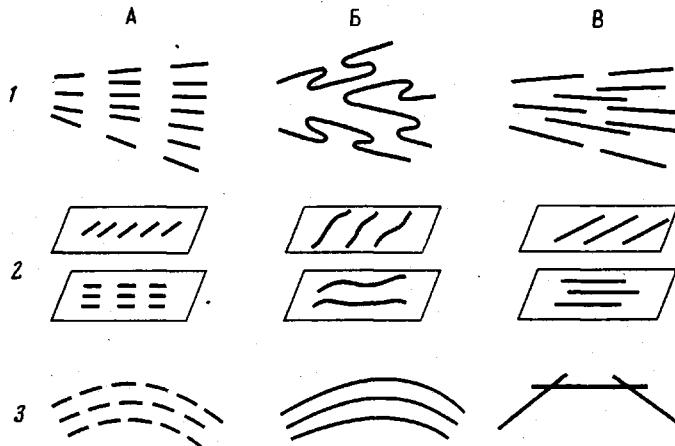


Рис. 1. Основные типы деформаций: 1 – поперечный изгиб, 2 – кручение, 3 – продольный изгиб; А – короткие стержни, Б – длинные персистентные цепи, В – длинные стержни

Равновесная (при заданном поле $\mathbf{n}(\mathbf{r})$) функция Φ определяется путем минимизации свободной энергии. Для функции нулевого приближения получается такое же уравнение, какое было найдено в работе [4] для однородного жидкого кристалла.

$$\frac{\partial \Phi_0}{\partial t} - \Delta_u \Phi_0 + U\{\Phi_0\} \Phi_0 = 0 \quad (1)$$

(Δ_u – оператор Лапласа). Для тензора $\sigma_{\alpha\beta}$ получается уравнение вида

$$u_\alpha u_\beta \frac{\partial \Phi_0}{\partial u_1} + \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial t} - \Delta_u \sigma_{\alpha\beta} + U\{\Phi_0\} \sigma_{\alpha\beta} = 0 \quad (2)$$

Начальные условия для уравнений (1) и (2) имеют вид $\Phi_0(t=0, \mathbf{u}\mathbf{n}) = C$, $\sigma_{\alpha\beta}(t=0, \mathbf{u}) = 0$, где число C определяется условием нормировки ориентационной функции распределения [4].

Из соображений симметрии ясно, что в итоговое выражение для свободной энергии деформации войдут те и только те комбинации производных поля $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, которые рассматриваются в макроскопической теории упругости жидких кристаллов [7]. Коэффициенты при этих комбинациях производных представляют собой искомые модули упругости

$$K_i = -TLLc \frac{2}{N} \int_0^N dt \int d^2u u_\alpha u_\beta \frac{\partial \Phi_0(N-t, u_1)}{\partial u_1} \sigma_{\alpha\beta} \quad (3)$$

(суммирования по α, β нет), где $\alpha=\beta=2$ для $i=1$; $\alpha=2, \beta=3$ для $i=2$; $\alpha=1, \beta=2$ для $i=3$.

Раствор предельно длинных персистентных молекул. Если $L/l \gg 1$, то на большей части длины решения уравнений (1) и (2) можно заменить асимптотикой, достигаемой при $t \geq 1$; эта асимптотика имеет вид

$$\Phi_0 = C \exp[-\lambda_0 t] \tilde{\Phi}_0(u_1), \quad \sigma_{\alpha\beta} = C \exp[-\lambda_0 t] \tilde{\Phi}_0 \delta_{\alpha\beta},$$

где C — нормировочная константа; λ_0 — наименьшее собственное значение оператора $(-\Delta_u + U)$, $\tilde{\Phi}_0$ — соответствующая собственная функция этого оператора, такая, что $\int d'u \tilde{\Phi}_0^2 = 1$. $\delta_{\alpha\beta}$ — решение уравнения

$$u_\alpha u_\beta \frac{d\tilde{\Phi}_0}{du_1} - \tilde{\Phi}_0 \Delta_u \delta_{\alpha\beta} - 2(\nabla_u \tilde{\Phi}_0 \nabla_u \delta_{\alpha\beta}) = 0 \quad (4)$$

Весьма важно, что в это уравнение потенциал U явно не входит. Вследствие этого упругие модули зависят от характера межмолекулярных взаимодействий только через ориентационную функцию распределения. Однако характер этой зависимости для разных модулей K_i существенно разный.

Физически ясно, что модули продольного изгиба K_3 и кручения K_2 определяются в основном тем большинством сегментов, которые по направлениям близки к директору и формируют максимумы функций $\tilde{\Phi}_0$ вблизи полюсов единичной сферы. Отсюда следует, что модули K_2 и K_3 можно выразить через параметр порядка $\eta = \langle (3u_1^2 - 1)/2 \rangle$. Соответствующие вычисления приведены в приложении, их результат имеет вид

$$K_3^\infty \cong T L l c \eta / 2 \quad (5)$$

$$K_2^\infty \cong T L l c \left\{ \frac{1-\eta}{12} - \frac{\pi}{4} \int_{-1}^0 (1+u_1)^2 \tilde{\Phi}_0^2 du_1 \right\} \quad (6)$$

Значок ∞ призван напомнить, что речь идет о предельно длинных молекулах, т. е. $L \gg l$. Из текста приложения ясно, что относительная ошибка этих формул не превышает $2(1-\eta)/3$.

Как видно, с ростом параметра порядка η модуль кручения K_2 уменьшается, а модуль продольного изгиба K_3 стремится к константе. Качественное объяснение этого результата очевидно. В высокоупорядоченном жидкокристаллическом кристалле молекулы не проходят из одной плоскости в другую, что дает возможность соседним плоскостям беспрепятственно поворачиваться друг относительно друга ($K_2 \rightarrow 0$); в то же время продольный изгиб с необходимостью требует изгиба молекул, поэтому $K_3 \rightarrow \text{const}$ (рис. 1).

Формулы (5), (6) справедливы для любых короткодействующих межмолекулярных сил независимо от вида потенциала U .

Существенно иная физическая картина наблюдается при деформации типа поперечного изгиба (рис. 1). В этом случае для создания $\text{div } n$ при сохранении постоянной концентрации (т. е. плотности) цепям необходимо часто складываться, поскольку в системе длинных цепей очень мало концов. Другими словами, модуль поперечного изгиба определяется теми немногими сегментами, которые повернуты на большие углы относительно директора. Соответственно для вычисления K_1 необходимо знание ориентационной функции распределения вблизи минимума на экваторе единичной сферы. Поэтому K_1 невозможно вычислить без конкретизации вида потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Ясное представление о характере получающихся результатов можно получить из рассмотрения атермического раствора (в котором взаимодействия сводятся к взаимной непроницаемости молекул) при большой концентрации, когда параметр порядка близок к единице. В этом предельном случае искомый модуль пропорционален восприимчивости раствора в нулевом внешнем поле дипольной симметрии. Поэтому можно непосредственно использовать результаты работы [8]

$$K_1^\infty = (T/4d) x^{1/4} \exp\{3.82x^{1/2} - 7.1x^{1/6}\}, \quad x = cLld$$

Напомним, что параметр порядка при заданной концентрации определяется в равновесной атермической системе соотношением [8]

$$x = \text{const} (1-\eta)^{-1/2}$$

Таким образом, с ростом концентрации, т. е. при стремлении параметра порядка к единице, модуль поперечного изгиба экспоненциально возрастает. Это объясняется, конечно, резкой энергетической невыгодностью складывания цепей.

Деформацию типа поперечного изгиба можно создать и без складывания цепей: путем изменения концентрации, т. е. плотности упаковки цепей. Модуль упругости такой деформации был вычислен в работе [3] и оказался пропорционален L^2 . Поэтому для длинных цепей в условиях полной релаксации к неоднородности энергетически значительно выгоднее складываться, а не менять плотности упаковки.

Раствор персистентных молекул конечной длины. Результаты предыдущего раздела легко обобщить на случай $L/l \sim 1$. Молекулы с $L \sim l$ имеют вид слегка извивающихся «червяков», но их длина недостаточна для запутывания в настоящий клубок.

Модуль поперечного изгиба K_1 для атермической системы по-прежнему связан с восприимчивостью в дипольном поле, вычисленной в работе [9]. Из результатов этой работы находим

$$K_1(L/l) = K_1^\infty \left[\frac{1 - \exp\left\{-\frac{TL^2c}{2K_1^\infty}\right\}}{1 - \frac{(TL^2c/2K_1^\infty)}{(TL^2c/2K_1^\infty)}} \right]$$

Как видно, по мере укорочения молекул величина модуля K_1 резко уменьшается от экспоненциально большого значения K_1 до величин, по порядку близких к значениям других модулей ($\sim TLl c$). Это отражает рост плотности концов молекул при уменьшении L/l , благодаря чему формирование $\text{div } \mathbf{n}$ не требует образования цепями петель.

Что касается модулей продольного изгиба K_3 и кручения K_2 , то анализ показывает, что они практически не меняются при укорочении цепей от $L/l \rightarrow \infty$ до $L/l \sim 1$. Более точно можно показать, что во всяком случае первые члены разложения этих модулей по степеням l/L даются формулами (5); (6), в которых под η нужно понимать параметр порядка системы конечных молекул (в работе [4] показано, что η весьма медленно зависит от L/l при $L/l \geq 1$).

Раствор твердых стержней или свободносочлененных цепей из стержней. Обратимся теперь к противоположному предельному случаю жестких стержней, когда $L/l \rightarrow 0$. Для него значения коэффициентов упругости были найдены в работе [2, таблица]. Ниже мы покажем, как они получаются из общего выражения (3) и при этом в более удобном «формульном» виде. В этом случае в уравнениях (1) и (2) можно пренебречь оператором Δ_u , описывающим блуждание молекулы по ориентациям. Следовательно, решение уравнений (1) и (2) имеет вид

$$\Phi_0(t, u_1) = C \exp\{t\varphi(u_1)L/L\}, \quad \sigma_{ab} = -C \exp\{t\varphi(u_1)L/L\} t^2 u_a u_b \frac{d\varphi}{du_1} \cdot \frac{l}{L},$$

где вспомогательная функция φ есть решение уравнения

$$\frac{l}{L} \varphi(u_1) + U\{\varphi\} = 0$$

Для модулей упругости получаем, согласно уравнению (3),

$$K_i = \frac{TcL^2}{24} \int d^2u C^2 \exp\{\varphi(u_1)\} \left[\frac{d\varphi}{du_1} \right]^2 L_i(u_1),$$

где $L_1 = \frac{3}{4}(1-u_1^2)$, $L_2 = L_1/3$, $L_3 = u_1^2(1-u_1^2)$.

Таким образом, для жестких длинных стержней всегда $K_2 = K_1/3$.

Дальнейшие вычисления произведем для атермического предела, когда потенциал U описывает только силы стерического отталкивания между молекулами. Учтем также, что в системе стержней параметр порядка всегда достаточно велик ($\eta \geq 0,85$), и выпишем только асимптотические значения упругих модулей при $\eta \rightarrow 1$

$$K_1 = \frac{TcL^2}{4}, \quad K_2 = K_1/3, \quad K_3 \cong \text{const} \frac{T}{d} (cL^2 d)^3 = K, \frac{1,1}{1-\eta}$$

(последнее выражение получено с использованием вместо ϕ пробной функции Онзагера [10]).

Как видим, модуль продольного изгиба для системы стержней существенно больше других модулей. Разумеется, это отражает жесткость и большую длину самих стержневидных молекул (рис. 1). Результаты настоящего раздела полностью применимы к раствору свободносочлененных цепей из стержней.

Резюмируя сказанное, можно сделать следующий основной вывод: соотношение модулей упругости нематического жидкого кристалла существенно различно для растворов персистентных и свободносочлененных макромолекул с одинаковым эффективным сегментом.

Характерной особенностью растворов длинных (содержащих много сегментов) макромолекул является очень большая величина модуля поперечного изгиба для раствора персистентных цепей: поскольку осуществить такую деформацию нематика можно только путем создания изломов или шпилек на макромолекулах, модуль K_1 экспоненциально растет с концентрацией раствора. Модуль же кручения для персистентных цепей с ростом концентрации уменьшается.

В противоположном случае относительно коротких молекул, содержащих всего по одному эффективному сегменту, наиболее своеобразно ведет себя модуль продольного изгиба: определяясь гибкостью самих макромолекул, он близок по порядку к другим модулям для червеобразных персистентных молекул, но резко возрастает с ростом концентрации для жестких стержней.

По-видимому, соотношение измеряемых модулей упругости полимерного жидкого кристалла несет богатую информацию о механизме гибкости макромолекул.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Здесь мы приведем только вычисление коэффициента K_3 , так как K_2 вычисляется аналогично.

Для этого случая в уравнении (4) $u_\alpha u_\beta = u_1 \sqrt{1-u_1^2} \cos \varphi$, где φ – азимутальный угол в плоскости осей 2 и 3. Тогда $\tilde{\sigma}_{\alpha\beta} = z(u_1) \cos \varphi$, причем

$$\frac{u_1 \sqrt{1-u_1^2}}{2} \frac{d(\ln \tilde{\Phi}_0^2)}{du_1} = \frac{d(\ln \tilde{\Phi}_0^2)}{du_1} (1-u_1^2) \frac{dz}{du_1} + \left\{ \frac{d}{du_1} \left[(1-u_1^2) \frac{dz}{du_1} \right] - \frac{z}{1-u_1^2} \right\} \quad (7)$$

$$Z(u_1 = \pm 1) = 0 \quad (8)$$

Для достаточно большого параметра порядка (а он, например, в системе с чисто стерическим взаимодействием уже в точке жидкокристаллического перехода равен 0,5 [4]) функция $\tilde{\Phi}_0^2$ достаточно быстро уменьшается при удалении от полюсов единичной сферы ориентаций (если принять экспоненциальную зависимость от u_1 , то коэффициент в показателе экспоненты равен $3/(1-\eta)$) и на экваторе очень мала. Поэтому будем рассматривать только одну полусферу, соответствующую $u_1 < 0$. Покажем, что вид функции Z в интересующей области возле $u_1 = -1$ с определенной степенью точности не зависит от деталей поведения функции $\tilde{\Phi}_0^2$. Действительно, пусть $\tilde{\Phi}_0^2$ такова (рис. 2, штриховая линия), что во всей этой области

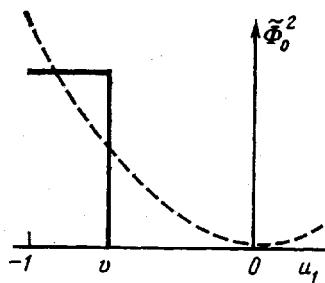


Рис. 2. Характерные типы ориентационных функций распределения

$d(\ln \tilde{\Phi}_0^2)/du_1$ велико и в правой части уравнения (7) доминирует первое слагаемое. Тогда можно записать $u_1\sqrt{1-u_1^2}/2 = (1-u_1^2)\frac{dZ}{du_1}$ и с учетом выражения (8)

получим $z = -\sqrt{1-u_1^2}/2$. Рассмотрим теперь противоположный случай, когда в правой части уравнения (7) доминирует второе слагаемое, т. е. можно считать $d\tilde{\Phi}_0^2/du_1=0$ при $-1 \leq u_1 \leq v$ (рис. 2, сплошная линия). Тогда задача для Z примет вид

$$\begin{aligned} \frac{d}{du_1} \left[(1-u_1^2) \frac{dZ}{du_1} \right] - \frac{Z}{1-u_1^2} &= 0 \quad (-1 \leq u_1 < v) \\ Z(u_1=-1) = 0, \quad \frac{dZ}{du_1}(u_1=v) &= \frac{1}{2} \frac{v}{\sqrt{1-v^2}} \end{aligned}$$

Решение имеет вид $Z = (-\sqrt{1-u_1^2}/2)(v(v-1)/(1-u_1))$. Учитывая, что величина v связана с η соотношением $v = -(2\eta+1)/3$, максимальное относительное отклонение этой функции от полученной ранее и разница соответствующих значений K_3 не превышают $2(1-\eta)/3$. Логично ожидать, что в «промежуточном» случае, когда оба слагаемых в правой части уравнения (7) сравнимы, отклонение будет еще меньше. Поэтому подставляем $Z = -\sqrt{1-u_1^2}/2$ в выражение для коэффициента продольного изгиба и получаем формулу (5), верную с относительной погрешностью $2(1-\eta)/3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gruler H. Z. Naturforsch. A, 1975, v. 30, № 2, p. 230.
2. Straley J. P. Phys. Rev. A, 1973, v. 8, № 4, p. 2181.
3. De Gennes P. G. Molec. Cryst. Liquid Cryst. Letters, 1977, v. 34, № 8, p. 177.
4. Khokhlov A. R., Semenov A. N. Physica A, 1982, v. 112, № 3, p. 605.
5. Либшиц И. М. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1968, т. 55, № 6, с. 2408.
6. Гросберг А. Ю. Биофизика, 1979, т. 24, № 1, с. 32.
7. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
8. Khokhlov A. R., Semenov A. N. J. Phys. A: Math. Gen., 1982, v. 15, № 4, p. 1361.
9. Семенов А. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1984.
10. Onsager L. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1949, v. 51, № 4, p. 627.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19.V.1984

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

DEPENDENCE OF COEFFICIENTS OF ELASTICITY OF NEMATIC POLYMER LIQUID CRYSTAL ON RIGIDITY OF MACROMOLECULES

Grosberg A. Yu., Zhestkov A. V.

Summary

The contribution of the bend rigidity of macromolecules into the elastic energy of polymer nematics has been studied. For the model with pointwise interaction between short parts of polymer chains all three coefficients of elasticity are found. The ratio of these coefficients depends essentially on the length of the chain (in effective segments) and on the rigidity distribution along the macromolecule contour. For long persistent molecules the modulus of elasticity in cross-wise flexure is very high, while for the rods and freely jointed chains the modulus of elasticity in longitudinal flexure is rather high.