

УДК 541.64:539(2+199)

**СТАТИСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТЯЖЕННЫХ
ОРИЕНТАЦИОННО УПОРЯДОЧЕННЫХ ТРЕХМЕРНЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ
(МОДЕЛЬ ПЛАНАРНЫХ ЦЕПЕЙ).
ТРАНСЛЯЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ЦЕПЕЙ**

Максимов А. В., Готлиб Ю. Я.

Рассмотрены конформационные и диффузионные свойства динамической модели протяженных трехмерных систем из ориентационно упорядоченных планарных цепей, каждая из которых состоит из жестких сегментов, меньших статистического сегмента цепи. Модель, являясь низкотемпературным полимерным вариантом классической анизотропной модели Гейзенберга, обладает дальним ориентационным порядком. Наличие дальнего порядка приводит к анизотропии среднеквадратичных размеров и трансляционной подвижности цепей относительно оси этого порядка. Увеличение анизотропии среднеквадратичных размеров цепи относительно направления оси дальнего порядка с ростом упорядоченности в системе может проявиться в увеличении анизотропии коэффициента поступательной диффузии цепи как целого вдоль и по-перек этого направления.

В предыдущих работах [1, 2] была рассмотрена динамическая модель трехмерной протяженной упорядоченной полимерной системы. Полученные результаты относились к случаю столь сильной ее упорядоченности, когда $\{\delta d_n\}_z \approx \{\delta d_n\}_x^2 + \{\delta d_n\}_y^2$, и, следовательно, $\{\delta d_n\}_z \ll \{\delta d_n\}_x, \{\delta d_n\}_y$, где $\{\delta d_n\}_x$ и $\{\delta d_n\}_y$ — отклонения проекций сегментов цепей на оси x, y , нормальные к директору, а $\{\delta d_n\}_z$ — отклонения проекций на ось директора z от 1 [1].

Для этой модели в работе [2] были рассмотрены релаксационные свойства линейных и квадратичных комбинаций поперечных проекций. При больших отклонениях от полной упорядоченности соотношение $\{\delta d_n\}_z \approx \{\delta d_n\}_x^2 + \{\delta d_n\}_y^2$ вообще неверно, и соответствующая динамическая модель, рассмотренная в работе [1], становится неприменимой.

В данной работе предложен специальный вариант трехмерной модели, позволяющий рассмотреть как статистические, так и в дальнейшем релаксационные свойства поперечных и продольных (относительно директора) релаксационных процессов в конечных и протяженных полимерных системах с различной степенью упорядоченности цепей.

Предполагается, что энергия взаимодействия любых жестких сегментов в данной модели, как и в работах [1, 3], зависит только от их взаимной пространственной ориентации. При $T=0$ сегменты всех цепей ориентированы в одном направлении, а при достаточно низких температурах в эффективной потенциальной энергии взаимодействия цепей можно ограничиться гармоническим приближением. При учете взаимодействий между ближайшими сегментами соседних цепей в указанном приближении потенциальная энергия V_{eff} имеет следующий вид:

$$V_{\text{eff}} \{ \vartheta_n, \varphi_n \} = \frac{1}{2} K_1 \left[\sum_n (\vartheta_{n_1, n_2, n_3} - \vartheta_{n_1-1, n_2, n_3})^2 + \right. \\ \left. + \sum_n \sin^2 \vartheta_n (\varphi_{n_1, n_2, n_3} - \varphi_{n_1-1, n_2, n_3})^2 \right] + \frac{1}{2} K_2 \left[\sum_n (\vartheta_{n_1, n_2, n_3} - \vartheta_{n_1, n_2-1, n_3})^2 + \right.$$

$$+ \sum_n \sin^2 \vartheta_n (\varphi_{n_1, n_2, n_3} - \varphi_{n_1, n_2-1, n_3})^2 + \sum_n (\vartheta_{n_1, n_2, n_3} - \vartheta_{n_1, n_2, n_3-1})^2 + \\ + \sum_n \sin^2 \vartheta_n (\varphi_{n_1, n_2, n_3} - \varphi_{n_1, n_2, n_3-1})^2 \Big], \quad (1)$$

где ϑ_n , φ_n — сферические угловые координаты сегмента цепи, расположенного в узле $n = (n_1, n_2, n_3)$ «сетки» цепей [3] ($n_1 = 1, \dots, N_1$; $n_2 = 1, \dots, N_2$; $n_3 = 1, \dots, N_3$, рис. 1). В формуле (1) K_1 и K_2 — упругие константы внутри- и межцепенных взаимодействий соответственно, характеризующие «жесткость на изгиб» системы $N_2 N_3$ цепей, изображенной на рис. 1, в трех вза-

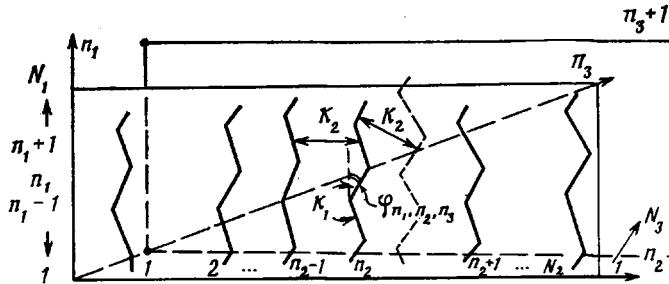


Рис. 1. Модель трехмерной ориентационно упорядоченной системы $N_2 N_3$ планарных цепей из N_1 жестких сегментов длиной l (N_2 и N_3 — количество цепей вдоль каждого из направлений поперечного сечения системы)

имно перпендикулярных направлениях «сетки» узлов n (их определение дается в работе [3]). В общем случае предполагается, что $K_1 \gg K_2$, т. е. предполагается наличие преимущественного действия ориентационных сил — вдоль осей цепных молекул.

Из-за некоммутативности группы вращений в трехмерном пространстве распределение Гиббса, соответствующее формуле (1), в отличие от двумерной модели [3], не сводится в «разумном приближении» [4] к гауссовому (сумме квадратов соответствующих координат). Модель, в которой ориентация каждого сегмента определяется двумя углами, трудно решается в аналитической форме даже в гармоническом приближении.

Это заставляет рассматривать более простые решаемые варианты модели: трехмерную систему цепей вблизи состояния полного ориентационного порядка ($\vartheta_n \approx 0$), исследованную в предыдущих работах [1, 2], или трехмерную систему из планарных цепей (полярный угол $\vartheta_n = \pi/2$ для любого сегмента в «сетке» n , рис. 1).

В модели планарных цепей, рассматриваемой в данной работе, структурный элемент (жесткий сегмент каждой цепи) ориентирован в плоскости (n_1, n_2) и характеризуется одним углом ориентации φ_n . Сегменты планарных цепей в любой выделенной плоскости (n_1, n_2) взаимодействуют с эффективной потенциальной энергией, подобной энергии в двумерной модели [3]. Однако в отличие от работы [3], в данной работе межцепное ориентационное взаимодействие вводится также между цепями, расположеными в разных плоскостях, т. е. вдоль направления n_3 (рис. 1). Хотя взаимодействие цепей в этом направлении может быть другим, чем в плоскостях (n_1, n_2) , для простоты дальнейших расчетов предполагается, что соответствующая силовая константа равна константе K_2 , хотя в общем случае эти константы могут и различаться.

Эффективная потенциальная энергия трехмерной системы планарных цепей (формула (1) при $\vartheta_n = \pi/2$) имеет вид

$$V_{\text{зф}}(\varphi_n) = \frac{1}{2} K_1 \sum_n (\varphi_{n_1, n_2, n_3} - \varphi_{n_1-1, n_2, n_3})^2 + \\ + \frac{1}{2} K_2 \left[\sum_n (\varphi_{n_1, n_2, n_3} - \varphi_{n_1, n_2-1, n_3})^2 + \sum_n (\varphi_{n_1, n_2, n_3} - \varphi_{n_1, n_2, n_3-1})^2 \right] \quad (2)$$

В этой модели сохраняются черты порядка и динамики, присущие трехмерной системе цепей, но становится возможным более строгое математическое рассмотрение. Такая модель может найти применение в связи с существованием реальных лестничных полимерных структур, в которых жесткость цепи на закручивание увеличена по сравнению с жесткостью цепи на изгиб, например, из-за ее циклизации и соответствующего уменьшения возможности крутильных колебаний вокруг валентных связей [5]. Возможно применение модели к описанию конформационных свойств и подвижности в ленточных структурах некоторых ароматических полиэфиров [6], а также в ЖК-структуратах, образуемых полимерными цепями в конформации плоского зигзага, в которых цепи не являются аксиально-симметричными относительно вращений сегментов в разных плоскостях.

Для диагонализации квадратичной формы потенциальной энергии (2), как и в работах [1–3], производится переход от углов φ_n к нормальным координатам [7] $Q_\Psi = Q(\psi_1, \psi_2, \psi_3)$. В этих координатах потенциальная энергия (2) диагональна

$$V_{\text{eff}}\{Q_\Psi\} = \frac{1}{2} \sum_{q_1, q_2, q_3} \lambda(\psi_1^{(q_1)}, \psi_2^{(q_2)}, \psi_3^{(q_3)}) Q^2(\psi_1^{(q_1)}, \psi_2^{(q_2)}, \psi_3^{(q_3)}) \equiv \frac{1}{2} \sum_{\Psi} \lambda_{\Psi} Q_{\Psi}^2, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \lambda_{\Psi} &= 2K_1(1 - \cos \psi_1^{(q_1)}) + 2K_2(1 - \cos \psi_2^{(q_2)}) + 2K_2(1 - \cos \psi_3^{(q_3)}) \equiv \\ &\equiv \lambda(\psi_1^{(q_1)}, \psi_2^{(q_2)}, \psi_3^{(q_3)}), \end{aligned} \quad (4)$$

где λ_{Ψ} – собственные числа квадратичной формы (2), которые совпадают по форме с собственными числами потенциальной энергии в динамической модели в работе [1].

Предложенная модель с эффективной потенциальной энергией (1) или (2) является низкотемпературным (ниже $T_c \sim \sqrt{K_1 K_2}/k_B$ [8], где k_B – постоянная Больцмана) классическим вариантом анизотропной модели Гейзенберга с гамильтонианом взаимодействия магнитных dipoleй σ_n и σ_m $V_{n, m} \sim K_i(\sigma_n, \sigma_m) \sim K_i \cos(\varphi_n - \varphi_m)$, ($i=1, 2$) при $\gamma \sim k_B T / \sqrt{K_1 K_2} \ll 1$, когда $\cos(\varphi_n - \varphi_m) \sim 1 - (\varphi_n - \varphi_m)^2/2$. Как следует из общей теории [8, 9], в трехмерной модели Гейзенберга, действительно, существует критическая температура T_c , ниже которой система является упорядоченной, что и соответствует данной модели.

Таким образом, целесообразность введения трехмерной модели планарных цепей заключается в том, что эта модель описывает систему, в которой существует дальний ориентационный порядок. Вследствие этого в трехмерной системе планарных цепей оказывается возможным введение директора, направленного вдоль оси симметрии дальнего порядка, как и в низкомолекулярных ЖК-системах [10]. Параметр дальнего порядка относительно оси директора в этой системе можно определить как

$$S \equiv S(K_1, K_2) \equiv \lim_{N_1, N_2, N_3 \rightarrow \infty} \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_n (2 \langle \cos^2 \varphi_n \rangle - 1) = e^{-2\Delta} \quad (5)$$

Для данной системы цепей, как и в двумерной модели [3], можновести и параметр бокового ближнего (или локального) ориентационного порядка (между цепями)

$$\begin{aligned} S_n^{(\perp)} \equiv S_{\pi}^{(\perp)}(K_1, K_2) &\equiv 2 \langle \cos^2(\varphi_{n_1, n_2, n_3} - \varphi_{n_1, n_2-1, n_3}) \rangle - 1 = \\ &= \exp[-4\Delta] \cdot \exp[4\Delta(0, 1, 0)], \end{aligned} \quad (6)$$

и параметр внутрицепного (вдоль цепей) ближнего ориентационного порядка

$$\begin{aligned} S_n^{(\parallel)} \equiv S_{\pi}^{(\parallel)}(K_1, K_2) &\equiv 2 \langle \cos^2(\varphi_{n_1, n_2, n_3} - \varphi_{n_1-1, n_2, n_3}) \rangle - 1 = \\ &= \exp[-4\Delta] \cdot \exp[4\Delta(1, 0, 0)] \end{aligned} \quad (7)$$

В формулах (5)–(7) φ_n – угол между осью сегмента и направлением

директора (рис. 1), а параметр Δ и функция $\Delta(\mathbf{p})$ являются сложными функциями от энергетических констант K_1 и K_2 [11].

Один и тот же дальний порядок для более жестких цепей (т. е. при больших K_1) достигается при меньшем боковом ближнем ориентационном порядке (т. е. при меньших K_2 (рис. 2)).

Бинарная ориентационная корреляционная функция для двух сегментов, находящихся в одной или разных цепях, определяется следующим образом:

$$f_n(\mathbf{p}) \equiv \langle \cos(\varphi_{n+p} - \varphi_n) \rangle = \exp \left\{ -\frac{k_B T}{2} \sum_{\psi} \frac{(A_{n+p, \psi} - A_{n, \psi})^2}{\lambda_{\psi}} \right\}, \quad (8)$$

где $A_{n, \psi}$ — коэффициенты в разложении исходных координат — углов φ_n — по нормальным координатам Q_{ψ} , конкретный вид которых зависит от выбора граничных условий [7].

Для бесконечно протяженной системы длинных цепей ($N_1, N_2, N_3 \gg 1$) ориентационная корреляционная функция (8) в силу пространственной однородности зависит лишь от взаимного расположения сегментов в «сетке» n (рис. 1) [3]

$$\begin{aligned} f(\mathbf{p}) &= \langle f_n(\mathbf{p}) \rangle_n = e^{-\Delta} e^{\Delta(\mathbf{p})}, \quad \Delta(\mathbf{p}) = I(\mathbf{p})/a_2 \\ a_2 &= 2K_2/k_B T, \quad \Delta = \Delta(0) = \Delta(0, 0, 0), \end{aligned} \quad (9)$$

где

$$I(\mathbf{p}) \equiv I(p_1, p_2, p_3) = \frac{1}{\pi^3} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \frac{\cos p_1 \psi_1 \cos p_2 \psi_2 \cos p_3 \psi_3 d\psi_1 d\psi_2 d\psi_3}{2 + \alpha - \cos \psi_2 - \cos \psi_3 - \alpha \cos \psi_1} \quad (10)$$

Значения интеграла $I(\mathbf{p})$ для $p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 \leq 16$ и $\alpha = K_1/K_2 = 1, 2, 4, 8, 16$ были рассчитаны в работе [11] с помощью численных методов. Для достаточно удаленных по «сетке» сегментов справедлива следующая асимптотическая формула для $I(\mathbf{p})$ [7, 11]:

$$I(\mathbf{p}) \equiv I(R) \sim (1/2\pi\sqrt{\alpha}R) [1 + O(1/R^2)], \quad R \gg 1 \quad (11)$$

$$R = p_3^2 + p_2^2 + p_1^2 / \alpha, \quad \alpha = K_1/K_2 \quad (12)$$

Из формул (9)–(11) видно, что средний косинус угла между достаточно удаленными по «сетке» сегментами $f_n(\mathbf{p}) = \langle \cos(\varphi_{n+p} - \varphi_n) \rangle$ стремится к конечному ненулевому значению $\exp(-\Delta)$. Это подтверждает еще раз, что в отличие от одномерной (изолированной линейной [9]) и двумерной [3] ориентационно упорядоченных полимерных систем, в случае бесконечно протяженной трехмерной системы введение межцепного ориентационного взаимодействия в форме (2), обусловливающего ближний порядок (формулы (6) и (7)) во взаимном расположении сегментов одной или разных цепей, приводит и к дальнему порядку (формула (5)) в системе.

Бинарная ориентационная корреляционная функция для двух сегментов, находящихся в одной цепи ($p_3 = p_2 = 0$) на достаточно большом расстоянии p_1 друг от друга, приводится к виду

$$f(p_1) \equiv f(p_1, 0, 0) = \exp \{-\Delta + \gamma\sqrt{\alpha}/2p_1\}, \quad p_1 \gg 1 \quad (13)$$

Бинарная ориентационная корреляционная функция для сегментов разных цепей ($p_1 = 0$), удаленных на достаточно большое расстояние $R_{\perp} = \sqrt{p_2^2 + p_3^2}$ (рис. 1) друг от друга, равна

$$f(R_{\perp}) \equiv f(0, p_2, p_3) = \exp \{-\Delta + \gamma/2R_{\perp}\}, \quad R_{\perp} \gg 1 \quad (14)$$

Как видно из сравнения формул (13) и (14), при данном параметре порядка (а значит, и Δ , как следует из формулы (5)) и заданном отношении γ в случае большой анизотропии $\alpha = K_1/K_2$ отклонение степени дальнего порядка от предельного значения $\exp[-\Delta]$ в направлении цепи больше, чем в поперечном направлении, за счет фактора $\sqrt{\alpha}$ в экспоненте выражения (13). Для ПИ ($\alpha \ll 1$) «разрыхление» дальнего порядка в на-

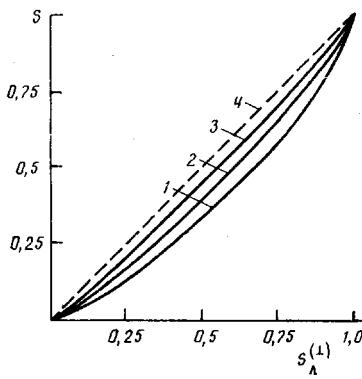


Рис. 2

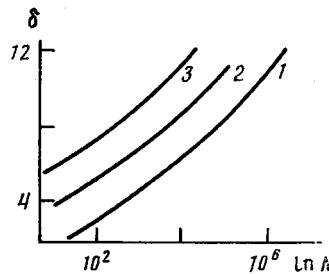


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость параметра дальнего ориентационного порядка $S = (1/N_1 N_2 N_3) \sum_n (2 \langle \cos^2 \varphi_n \rangle - 1)$ от параметра бокового ближнего ориентационного порядка $S_{\perp}^{(1)} = 2 \langle \cos^2 (\varphi_{n_1, n_2, n_3} - \varphi_{n_1, n_2-1, n_3}) \rangle - 1$ для планарной цепи с заданной термодинамической жесткостью. Параметр $a_1 = 2K_1/k_B T = 1$ (1), 10 (2), 100 (3) и ∞ (4)

Рис. 3. Зависимость величины $\delta = \ln [\langle h_{\parallel}^2 \rangle / \langle h_{\perp}^2 \rangle]$ от количества сегментов в участке цепи N при различных значениях параметра $a_2 = 2K_2/k_B T = 0,1$ (1), 1 (2), 10 (3). Ось абсцисс ($\delta=0$) соответствует системе изолированных цепей ($a_2=0$)

правлении цепи, наоборот, меньше, чем поперек. Различие корреляций в $\sqrt{\alpha}$ раз для различных направлений в обоих указанных случаях является характерным для анизотропных гейзенберговских систем (α – степень анизотропии взаимодействия) [12].

Для данной модели были вычислены среднеквадратичные проекции вектора $\mathbf{h}(N)$, т. е. вектора длины участка выделенной планарной цепи с контурной длиной $L=Nl$ на направление директора и оси, перпендикулярной к нему соответственно

$$\langle h_{\parallel}^2 \rangle(N)/l^2 \approx AN^2 + BN, \quad (N \gg 1), \quad (15)$$

$$\langle h_{\perp}^2 \rangle(N)/l^2 \approx CN \ln N + DN, \quad (N \gg 1), \quad (16)$$

где $A = \sqrt{S}$, $B = 1 - \sqrt{S}$, $C = \sqrt{S}/2\pi a_2$, $D = 1 - \sqrt{S}/2\pi a_2$, а параметры S и $a_2 = 2K_2/k_B T$ характеризуют степень дальнего и ближнего бокового ориентационного порядка соответственно.

При больших степенях упорядоченности ($S \approx 1$) формулы (15) и (16) самосогласованно переходят в выражения (7) и (9) для соответствующих размеров цепи, полученные в работе [1] вблизи состояния полного ориентационного порядка.

Как видно из формул (15) и (16), с увеличением константы межцепного ориентационного взаимодействия K_2 (а значит, и степени порядка S) продольные (относительно оси директора) размеры цепей $\langle h_{\parallel}^2 \rangle$ растут, а поперечные $\langle h_{\perp}^2 \rangle$ уменьшаются. Таким образом, в трехмерной модели наличие дальнего порядка приводит к анизотропии среднеквадратичных размеров цепи относительно оси этого порядка. Отношение $\langle h_{\parallel}^2 \rangle / \langle h_{\perp}^2 \rangle$ (или $\delta = \ln [\langle h_{\parallel}^2 \rangle / \langle h_{\perp}^2 \rangle]$), характеризующее указанную анизотропию, при большой жесткости цепи и значительной степени порядка для длинных цепей всегда велико (порядка $N/\ln N$). Величина δ растет с увеличением межцепного взаимодействия (параметра a_2) для цепей с заданной жесткостью и длиной N (рис. 3). Анизотропия пропадает ($\delta=0$) для изолированных цепей ($K_2=0$).

Как было показано в работе [1], увеличение анизотропии среднеквадратичных размеров цепи относительно направления директора с ростом упорядоченности в системе может проявиться в увеличении коэффициента

поступательной диффузии цепи как целого вдоль этого направления и соответственно в понижении диффундирующей способности цепи поперек направления директора.

В случае конечных систем (доменов) законы корреляции ориентации для сегментов одной и разных цепей, а следовательно, и статистические и динамические свойства цепей в таких системах будут другими.

ЛИТЕРАТУРА

1. Готлиб Ю. Я., Баранов В. Г., Максимов А. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2620.
2. Готлиб Ю. Я., Максимов А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 822.
3. Максимов А. В., Готлиб Ю. Я., Баранов В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2521.
4. Березинский В. Л. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1970. Т. 59. № 3. С. 907.
5. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М., 1981. С. 75.
6. Ельяшевич Г. К., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Пашковский Е. Э. // Тез. докл. XX Науч. конф. ИВС АН СССР. Л., 1983. С. 64.
7. Марадудин А. А., Монтрол Э. В., Вейс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М., 1965. 383 с.
8. Русаков В. В., Шляомис М. И. // Тез. докл. I Всесоюз. симпоз. по ЖК-полимерам. Черноголовка, 1982. С. 116.
9. Ландай Л. Д., Лишиц Е. М. Статистическая физика. 3-е изд., доп. М., 1976. С. 431, 471.
10. Де Жен П. Физика жидкких кристаллов. М., 1977. С. 20.
11. Maradudin A. A., Montroll E. W., Herman R., Weiss G. H., Milnes H. W. // Memoires de la Academic Royale de Belgique. Ser. 2. 1960. V. 14. № 7. P. 1.
12. Нагаев Э. Л. // Физика твердого тела. 1985. Т. 27. № 11. С. 3270.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26.I.1987

STATISTICAL PROPERTIES OF EXTENDED ORIENTATION-ORDERED THREE-DIMENSIONAL POLYMER SYSTEMS (PLANAR CHAINS MODEL). TRANSLATIONAL MOBILITY OF CHAINS

Maksimov A. V., Gotlib Yu. Ya.

Summary

The conformational and diffusional properties of the dynamic model of extended three-dimensional systems of orientation-ordered planar chains consisting of rigid segments lesser than the statistic segment of the chain have been studied. This model being the low-temperature polymer variant of the classic anisotropic Heisenberg model has the far orientational order. Such far order results in anisotropy of the mean-square dimensions and translational mobility of chains relatively to the axis of this order. An increase of anisotropy of the mean-square dimensions relatively to the direction of the far order axis with increasing of ordering in the system can be manifested in increasing of anisotropy of the coefficient translational diffusion of the chain on the whole along and transwers this direction.