

УДК 541.64.539.3:532.77

© 1991 г. А. А. Меркульева, Т. М. Бирштейн

ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ДВУМЕРНЫХ АТЕРМИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Рассмотрено образование нематической фазы в двумерных атермических растворах палочкообразных частиц. Использована решеточная модель раствора с фиксированным числом возможных ориентаций на решетке. В случае квадратной решетки переход из изотропного состояния в упорядоченное происходит как фазовый переход второго рода (в отличие от трехмерной кубической решетки, где имеет место фазовый переход первого рода). В случае гексагональной решетки (три возможные ориентации частиц на плоскости), переход в упорядоченное состояние является, как и в случае кубической решетки, фазовым переходом первого рода.

Образование ориентационно упорядоченной фазы в двумерном ($2d$) расплаве анизотропно взаимодействующих частиц было недавно исследовано [1] в рамках среднеполевой теории Майера – Заупе [2]. Было показано, что такая теория хорошо воспроизводит строгое решение Онзагера [3] для двумерной модели Изинга. В системе с двумя возможными ориентациями частиц во взаимно перпендикулярных направлениях переход из изотропного состояния в нематическое оказывается фазовым переходом второго рода.

Как было показано в работе [1], порядок ориентационного перехода определяется не размерностью, а симметрией системы. Так, для $2d$ -систем можно предложить решеточную модель анизотропно взаимодействующих частиц, в которой образование нематического состояния происходит, как и в $3d$ -системах, по механизму фазового перехода первого рода: гексагональная решетка с тремя возможными ориентациями частиц под углом $\pi/3$ друг к другу.

В случае $2d$ -систем с непрерывным распределением ориентаций частиц (континуальная модель) среднеполевая теория Майера – Заупе приводит к выводу о наличии фазового перехода второго рода [1]. Хотя этот результат полностью коррелирует с эквивалентностью характеристик симметрии континуальной и решеточной (квадратная решетка) моделей, он является, вообще говоря, артефактом среднеполевой теории. Известно [4, 5], что рост флуктуаций в $2d$ -системе размывает дальний порядок, делая невозможным существование упорядоченной фазы. Тем не менее упорядоченность сохраняется в пределах ограниченных участков, размеры которых могут быть достаточно велики.

В работе [1] рассматривалась лишь анизотропия взаимодействия частиц и не учитывалась их геометрическая форма, их взаимная непроницаемость. Цель данной работы – изучение образования нематического состояния в $2d$ -растворе геометрически анизотропных непроницаемых частиц (стержней). Будут рассмотрены решеточные модели $2d$ -раствора (квадратная и гексагональная решетки).

Решеточные модели атермического $2d$ -раствора стержней. Как известно, переход изотропное – ориентационно упорядоченное состояние в $3d$ -атермических растворах рассмотрен для целого ряда как континуальных [6], так и решеточных [7, 8] моделей. Основной результат этих теоретических исследований для растворов стержнеобразных частиц следующий: в атермической $3d$ -системе переход в ориентационно упорядоченное состояние осуществляется как фазовый переход первого рода со

скачком объемной концентрации ρ (ρ – объемная доля раствора, занимаемая стержнеобразными частицами); границы двухфазной области ρ и ρ' (штрихом обозначена анизотропная фаза) определяются простыми соотношениями

$$\rho = k/p, \quad \rho' = k'/p, \quad (1)$$

где $p \gg 1$ – осевое отношение растворенных частиц. Численные константы k и $k' > k$ зависят от конкретной модели (их сопоставление для различных моделей проведено в работе [9]). В области фазового перехода параметр порядка системы S изменяется скачкообразно: в изотропной фазе $S=0$, а в анизотропной S всегда имеет конечное отличное от нуля значение.

Среди решеточных моделей для 3d-систем в физике полимеров широко используют модель Флори [7], сочетающую дискретность трансляционных характеристик стержней с искусственно введенной непрерывностью их ориентаций. В модели ДиМарцио [8], более популярной в физике низкомолекулярных мезогенов [10], стержни могут располагаться лишь по осям неподвижной решетки.

Рассмотрим простейшую решеточную модель 2d-раствора стержней с дискретными ориентациями частиц по осям решетки [8]. Пусть постоянная решетки равна толщине частицы d_0 , а каждый стержень занимает p ячеек решетки ($p=l/d_0$ – осевое отношение, т. е. отношение длины частицы l к ее толщине d_0).

Количество способов размещения N_i частиц на решетке в направлении i

$$G(\{N_i\}, N_0) = \frac{\prod_{i=1}^q [M - (p-1)N_i]!}{N_0! \left(\prod_{i=1}^q N_i! \right) (M!)^{q-1}}, \quad (2)$$

где N_0 – количество вакансий, M – количество ячеек решетки, q – число различных осей решетки.

Формула (2) написана в среднеполовом приближении, учитывающем лишь среднюю долю вакантных мест. Подчеркнем также, что q – это не размерность, а число различных осей решетки. Следовательно, формула (2) имеет один и тот же вид для кубической и для двумерной гексагональной решетки.

Рассмотрим подробнее случай квадратной решетки ($q=2$). Пусть $i=2$ – предпочтительное направление ориентаций частиц. Определим ориентационный параметр s как долю частиц, ориентированных в направлении $i=1$, т. е.

$$N_1 = sN, \quad N_2 = (1-s)N \quad (3)$$

Ориентационный параметр s связан с параметром порядка S очевидным соотношением

$$S = \frac{N_2 - N_1}{N} = 1 - 2s \quad (4)$$

В изотропном случае $s=1/2$ и $S=0$, в полностью упорядоченном состоянии $s=0$ (и $S=1$) или $s=1$ (и $S=-1$).

Используя формулу Стирлинга, из формул (2) и (3) имеем

$$\begin{aligned} \ln G(s, N, M) = & [M - (p-1)sN] \ln [M - (p-1)sN] + \\ & + [M - (p-1)(1-s)N] \ln [M - (p-1)(1-s)N] - (M-pN) \ln (M-pN) - \\ & - M \ln M - N[s \ln s + (1-s) \ln (1-s) + \ln N] \end{aligned} \quad (5)$$

Статистическая сумма и свободная энергия в атермическом случае

полностью определяются комбинаторным членом, так что

$$\begin{aligned} -\frac{F}{MkT} = & \frac{\ln G(s, N, M)}{M} = \left[1 - (p-1)s \frac{N}{M} \right] \ln \left[1 - (p-1)s \frac{N}{M} \right] + \\ & + \left[1 - (p-1)(1-s) \frac{N}{M} \right] \ln \left[1 - (p-1)(1-s) \frac{N}{M} \right] - \\ & - \left(1 - p \frac{N}{M} \right) \ln \left(1 - p \frac{N}{M} \right) - \frac{N}{M} \ln \frac{N}{M} - \frac{N}{M} [s \ln s + (1-s) \ln (1-s)] \quad (6) \end{aligned}$$

Из условия равновесия системы

$$\frac{\partial F}{\partial s} \Big|_{s=\bar{s}} = 0 \quad (7)$$

получаем уравнение для определения \bar{s} – равновесного значения параметра s

$$\ln \left[\frac{1 - [(p-1)/p]\rho\bar{s}}{1 - [(p-1)/p]\rho(1-\bar{s})} \right] = (p-1)^{-1} \ln \left(\frac{1-\bar{s}}{\bar{s}} \right), \quad (8)$$

где $\rho = p \frac{N}{M}$ – объемная концентрация раствора.

Уравнение (8) всегда имеет решение $\bar{s}=1/2$ ($S=0$), соответствующее изотропному раствору. При достаточно больших концентрациях ρ существует еще одно решение $\bar{s}<1/2$ ($S>0$), соответствующее анизотропному раствору.

Для определения объемных концентраций ρ и ρ' сосуществующих фаз необходимо решить систему уравнений

$$\begin{cases} \Phi' = \Phi \\ \mu' = \mu \end{cases} \quad (9)$$

(анизотропная фаза обозначена штрихом). Химический потенциал растворенного вещества μ и безразмерная величина Φ , аналогичная химическому потенциалу растворителя, определяются следующим образом:

$$\mu/kT = [\partial(F/kT)/\partial N]_{T,M} \quad (10)$$

$$\Phi = [\partial(F/kT)/\partial M]_{T,N} \quad (11)$$

В системе уравнений (9) величины μ и Φ определяются из соотношений (10) и (11) через свободную энергию системы F (уравнение (6)) с равновесным значением \bar{s} параметра s (уравнение (8)).

В отличие от трехмерного случая, система уравнений (9) не имеет решения при значениях ориентационного параметра \bar{s} , заметно отличных от $\bar{s}=1/2$ ($S=0$), что соответствует изотропному раствору.

Порядок фазового перехода. Квадратная решетка. Для исследования возможности фазового перехода вблизи точки $\bar{s}=1/2$ можно, согласно Ландау [11], использовать разложение свободной энергии в ряд по степеням параметра порядка S (уравнение (4)). Свободная энергия (6) с точностью до членов разложения порядка S^4 есть

$$\frac{F}{MkT} = \left(\frac{F}{MkT} \right)_0 + A \left(\frac{S}{2} \right)^2 + C \left(\frac{S}{2} \right)^4, \quad (12)$$

где

$$A = -\frac{\rho_1^2}{1-\rho_1/2} + \frac{2\rho_1}{p-1} \quad (13)$$

$$C = -\frac{\rho_1^4}{6(1-\rho_1/2)^3} + \frac{4}{3} \frac{\rho_1}{p-1} \quad (14)$$

$$\rho_1 = \rho(p-1)/p \quad (15)$$

Отсутствие кубического члена в разложении (12) показывает, что переход в рассматриваемой системе не может быть фазовым переходом первого рода [11]. Детальный анализ этого утверждения для двумерных систем с анизотропным взаимодействием был проведен в работах [4, 14].

Покажем теперь, что разложение (12) для свободной энергии соответствует фазовому переходу второго рода, т. е. удовлетворяет следующим условиям: начало разложения с квадратичного члена, положительного для изотропной фазы, отрицательного для упорядоченной и обращающейся в нуль в критической точке; отсутствие кубического члена разложения; положительный коэффициент при члене четвертого порядка.

Условие $A=0$ (первое условие) определяет критическую точку

$$\rho_c = 2/(p-1) \quad (16)$$

Нетрудно показать, что при $\rho < \rho_c$, $A > 0$, при $\rho > \rho_c$, $A < 0$, коэффициент $C > 0$ в окрестности точки ρ_c (третье условие). Таким образом, модель атермического $2d$ -раствора стержнеобразных частиц на квадратной решетке удовлетворяет всем условиям фазового перехода второго рода из изотропного состояния в нематическое.

Из уравнения (16) видно, что при $p=2$ критическая точка ρ_c не имеет физического смысла ($\rho_c > 1$). Точное решение задачи о димерах на квадратной решетке [12] также не дает фазового перехода в упорядоченное состояние. При $p=3$ $\rho_c=1$ (уравнение (16)), т. е. при всех плотностях $\rho_c < 1$ устойчива лишь изотропная фаза.

Вблизи критической точки коэффициент A (уравнение (13)) можно представить как

$$A = \left. \frac{\partial A}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_c} (\rho - \rho_c) \quad (17)$$

Тогда свободная энергия системы

$$\frac{F}{MkT} = \left(\frac{F}{MkT} \right)_0 + \left(-\frac{2}{p-1} \right) (\rho - \rho_c) \left(\frac{S}{2} \right)^2 + C \left(\frac{S}{2} \right)^4 + \dots \quad (18)$$

Равновесное значение S определяется условием

$$\frac{\partial}{\partial S} (F/MkT) = 0 \quad (19)$$

Из формул (18) и (19) имеем

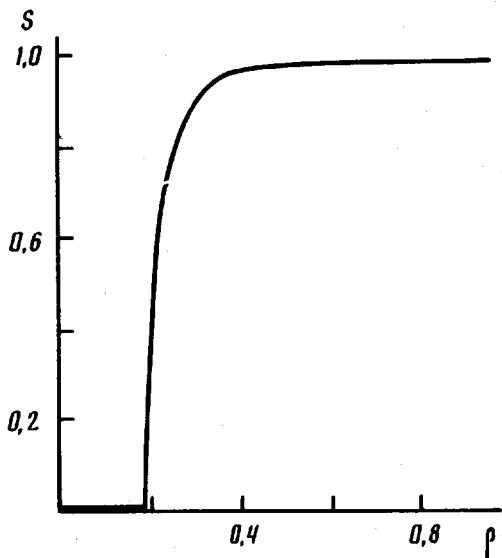
$$S^2 = -\frac{2A}{C} = \frac{4}{(p-1)C} (\rho - \rho_c), \quad (20)$$

где C , по-прежнему, определяется уравнением (14).

Зависимость параметра порядка S от объемной концентрации ρ приведена на рисунке ($p=10$); в окрестности критической точки ρ_c было использовано уравнение (20), для раствора заметно большей концентрации – анизотропное решение уравнения (8) с учетом формулы (4). Итак, нематическое упорядочение в модели атермического раствора прямоугольных частиц на квадратной решетке при осевом отношении $p>3$ осуществляется как фазовый переход второго рода в точке $\rho=\rho_c$ без фазового расслоения и с непрерывным изменением параметра порядка.

Порядок фазового перехода. Гексагональная решетка. До сих пор рассматривали модель раствора стержней на квадратной решетке. Рассмотрим теперь случай гексагональной решетки, когда в уравнении (2) число различных ориентаций $q=3$, и задача о размещении стержней по осям решетки оказывается полностью эквивалентной задаче о размещении стержней по осям кубической решетки в $3d$ -пространстве. Таким образом, выражение комбинаторной свободной энергии через параметр ориентации

$$-\frac{F}{MkT} = 2 \left[1 - (p-1)s \frac{N}{M} \right] \ln \left[1 - (p-1)s \frac{N}{M} \right] +$$



Зависимость параметра порядка S от плотности ρ раствора (квадратная решетка)

$$+ \left[1 - (p-1)(1-2s) \frac{N}{M} \right] \ln \left[1 - (p-1)(1-2s) \frac{N}{M} \right] - \\ - \left(1 - p \frac{N}{M} \right) \ln \left(1 - p \frac{N}{M} \right) - \frac{N}{M} \ln \frac{N}{M} - \frac{N}{M} [2s \ln s + (1-2s) \ln (1-2s)] \quad (21)$$

Здесь $i=3$ — предпочтительное направление, в котором ориентировано N_3 частиц; в направлениях $i=1, 2$ ориентировано N_1 и N_2 частиц соответственно; тогда

$$N_1 = N_2 = sN, \quad N_3 = (1-2s)N \quad (22)$$

Параметр порядка S для гексагональной решетки определяется как

$$S = 1 - 3s \quad (23)$$

Разложение свободной энергии (уравнение (26)) в ряд по степеням параметра порядка в окрестности точки $S=0$ имеет вид

$$\frac{F}{MkT} = \left(\frac{F}{MkT} \right)_0 + A \left(\frac{S}{3} \right)^2 + B \left(\frac{S}{3} \right)^3 + C \left(\frac{S}{3} \right)^4 + \dots, \quad (24)$$

где

$$A = -\frac{5\rho_1^2}{3-\rho_1} + \frac{9\rho_1}{p-1} \quad (25)$$

$$B = -\frac{7\rho_1^3}{3(3-\rho_1)^2} - \frac{9\rho_1}{p-1} \quad (26)$$

$$C = \frac{9}{2} \left[-\frac{\rho_1^4}{(3-\rho_1)^3} + \frac{9\rho_1}{p-1} \right], \quad (27)$$

а $\rho_1 = \rho(p-1)/p$.

Наличие в формуле (29) ненулевого коэффициента B при кубическом члене разложения свидетельствует о том, что упорядочение $2d$ -раствора стержнеобразных частиц на гексагональной решетке, как и упорядочение $3d$ -раствора на кубической решетке, происходит по механизму фазового перехода первого рода со скачком параметра порядка и фазовым расслоением системы.

Фазовые переходы порядок — беспорядок. Размерность и симметрия системы. Исследование упорядочения $2d$ -решеточной модели атермически-

ского раствора стержнеобразных частиц показало, что характер перехода зависит от типа решетки. В случае квадратной решетки получен фазовый переход — второго рода, в случае гексагональной — первого рода. Этот результат полностью коррелирует с результатом работы [1], в которой были рассмотрены сходные решеточные $2d$ -модели, но с иным типом взаимодействия между частицами (асимметрическое взаимодействие бесстелесных частиц).

Как было показано в работе [1], такое отличие порядка фазового перехода для двух $2d$ -решеток определяется симметрией конкретной решетки [4], и это объясняет отсутствие зависимости от типа взаимодействия между анизотропными частицами. Нематическое упорядочение происходит с изменением числа преобразований симметрии на гексагональной решетке втрое, а на квадратной — вдвое. Согласно общей теореме Лифшица [4], это соответствует фазовым переходам первого рода в первом случае и второго рода — во втором. Иными словами, для квадратной решетки состояния с $S>0$ и $S<0$ полностью эквивалентны; в обоих случаях это ориентации относительно одной из осей решетки. Поэтому разложение свободной энергии по степеням S не содержит нечетных степеней, в частности S^3 , а предельные значения совпадают по абсолютной величине: $S_{\max}=1$, $S_{\min}=-1$. В случае гексагональной решетки состояния с $S>0$ и $S<0$ отвечают ориентациям вдоль выделенной оси решетки и вдоль двух других соответственно. В результате неэквивалентности этих случаев в разложении свободной энергии появляются нечетные степени S , а предельные значения параметра порядка различаются по абсолютной величине: $S_{\max}=1$, $S_{\min}=-1/2$.

Отметим, что фазовый переход второго рода в упорядоченное состояние системы стержней на квадратной решетке осуществляется при критической концентрации $\rho_c=2/(p-1)$. Для аналогичной $3d$ -системы (решеточная модель раствора стержней, направленных по осям кубической решетки) упорядочение является фазовым переходом первого рода со скачком концентрации, причем среднее значение концентрации в области перехода для длинных частиц $\bar{\rho}=3.5/p$. Видно, что, как и в случае анизотропно взаимодействующих частиц, область существования изотропной фазы в атермической $2d$ -системе уже, чем в аналогичной $3d$ -системе.

В этой работе рассматривали решеточные модели с дискретным набором ориентаций стержнеобразных частиц. Как следует из работы [1], для континуальной системы с анизотропным взаимодействием не происходит обострения перехода по сравнению со случаем квадратной решетки. Для атермической континуальной модели также можно ожидать, что в ограниченных областях переход подобен фазовому переходу второго рода, а на больших масштабах дальний порядок размывается [4, 5].

В связи с этим остановимся на результатах работы [13] по численному моделированию растворов эллипсов (осевое отношение $p=6$) на плоскости. В работе [13] был получен фазовый переход из изотропного состояния в нематическое, который автор трактует как фазовый переход первого рода. Такой вывод представляется неубедительным, поскольку полученная в работе [13] двухфазная область узка и явно лежит в пределах погрешности расчетов. Полученное в той же работе непрерывное изменение параметра порядка в зависимости от плотности системы также не соответствует фазовому переходу первого рода. Действительно, авторы более поздней работы по численному моделированию растворов эллипсов на плоскости показали, что упорядочение таких систем происходит как фазовый переход второго рода [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Меркульева А. А., Медведев Г. А., Бирштейн Т. М., Готлиб Ю. Я. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 961.
2. Maier W., Saupe A. // Z. Naturforsch. 1959. B. 14. № 10. S. 882.
3. Onsager L. // Phys. Rev. 1944. V. 65. № 4. P. 117.
4. Landau L. D., Lifshitz E. M. // Статистическая физика. М., 1964.
5. De Jenne P. // Физика жидкых кристаллов. М., 1977.

6. Onsager L. // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. № 4. P. 627.
7. Flory P. J. // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234. № 1. P. 73.
8. DiMarzio E. A. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 2. P. 658.
9. Бирштейн Т. М., Колегов Б. И., Прамицин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 348.
10. The Molecular Physics of Liquid Crystals. 1979. L.; N. Y., 1979.
11. Ландау Л. Д. // Журн. эксперим. и теор. физики. 1937. Т. 7. № 3. С. 627.
12. Lieb E. H. // J. Math. Phys. 1967. V. 8. P. 2339.
13. Viellard-Baron I. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 8. P. 4729.
14. Denham J. Y., Luckhurst G. R., Zannoni C. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1980. V. 60. P. 185.
15. Ward D. A., Lado F. // Molec. Phys. 1988. V. 63. № 4. P. 623.

Институт высокомолекулярных
соединений АН ССР

Поступила в редакцию
28.02.90

A. A. Merkur'eva, T. M. Birshtein

**ORIENTATIONAL ORDERING IN TWO-DIMENSIONAL
ATHERMAL SOLUTIONS**

S u m m a r y

The formation of the nematic phase in two-dimensional athermal solutions of the rod-like particles has been studied using the lattice model of a solution with fixed number of possible orientations in the lattice. For the square lattice the transition from the isotropic into the ordered state proceeds as the second-kind phase transition (unlike the three-dimensional cubic lattice characterized by the first-kind phase transition). For the hexagonal lattice (three possible orientations of particles on the plane) this transition is of the first kind as for the cubic lattice.