

УДК 541.64:539(199+2)

© 1991 г. Г. А. Медведев, Ю. Я. Готлиб

**ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ НЕМАТИЧЕСКОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ  
В РЕШЕТОЧНЫХ МОДЕЛЯХ ЦЕПНЫХ  
МАКРОМОЛЕКУЛ**

Рассмотрено нематическое упорядочение в кубической и тетраэдрической решеточных моделях полимерной цепи. Ориентационное взаимодействие описано методом среднего поля (Майера – Заупе). Получены выражения для свободной энергии цепи при различных ориентациях решетки относительно директора (отвечающих симметрии решетки). Получены параметры фазового перехода полимерной системы в ЖК-состояние: точки Кюри, скачки параметра порядка; найдена их зависимость от термодинамической жесткости цепи. Для наиболее реалистичных моделей цепей, обладающих термодинамической жесткостью в изотропном состоянии (или преимущественно вытянутыми поворотными изомерами), при возникновении ЖК-состояния с увеличением степени порядка цепочка ориентируется по направлению директора. Продольная по отношению к директору персистентная длина неограниченно возрастает с ростом упорядочения, поперечная – убывает до нуля, т. е. возникает индуцированное увеличение жесткости цепи. В специальных случаях для цепи со свободным вращением на тетраэдрической решетке и для модели цепи на кубической решетке, обладающей значительной вероятностью свернутого изомера наблюдается переход в упорядоченную фазу с преимущественной ориентацией звеньев цепи перпендикулярно директору.

В работах [1–3] при исследовании ЖК-упорядочения в полимерной цепи использован метод среднего поля, основанный на подходе Майера – Заупе [4], для нематиков. В работе [5] авторы рассмотрели конформационные свойства решеточных моделей цепи (кубической и тетраэдрической) во внешнем ориентирующем поле квадрупольной симметрии. Ниже результаты работы [5] применены для самоупорядочивающейся системы, т. е. для описания фазовых переходов и конформационных свойств цепи в ЖК-состоянии в указанных выше решеточных моделях. Задача состоит в построении неравновесной свободной энергии цепочки  $F$  – функции параметра порядка  $S$ , рассматриваемого как независимая переменная

$$S = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{3}{2} \left( \cos^2 \theta_i - \frac{1}{3} \right) \right\rangle \quad (1)$$

Здесь  $\theta_i$  – угол между единичным вектором в направлении  $i$ -го звена цепи  $\mathbf{b}_i$  и директором  $\mathbf{n}$ ,  $N$  – количество звеньев; скобки  $\langle \rangle$  обозначают усреднение с соответствующей (равновесной или неравновесной) функцией распределения.

В работе [2] получено выражение для  $F(S)$  в виде

$$F(S) = -NV_0S^2/2 + k_B T(N\xi S - \ln Z(\xi)), \quad (2)$$

где  $T$  – абсолютная температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $V_0$  – параметр молекулярного поля Майера – Заупе. Входящая в формулу (2) функция  $Z(\xi)$  есть статистическая сумма цепочки во внешнем квадрупольном поле с амплитудой  $\xi k_B T$ . В работе [5] были получены точные выражения для  $Z(\xi)$  в случае моделей цепочки на кубической и тетраэдрической решетках, что и позволяет найти свободную энергию для этих моделей на основе общего соотношения (2). Амплитуда эффективного ориентирующего поля  $\xi k_B T$  для самоупорядочивающейся системы связана с параметром

порядка  $S$  соотношением (1), в котором усреднение выполняется с функцией распределения

$$f_i = \frac{1}{Z(\xi)} \exp \left\{ \xi \sum_{i=1}^N \frac{3}{2} \left( \cos^2 \theta_i - \frac{1}{3} \right) \right\} \quad (3)$$

Таким образом, свободная энергия  $F(S)$  (2) является функцией только от  $S$ .

При заданных внешних параметрах  $V_0$  и  $T$  реализуется равновесное значение степени порядка, при котором  $F(S)$  имеет минимум. Условие экстремума  $\partial F / \partial S = 0$  с учетом связи величин  $\xi$  и  $S$  через выражения (1), (3) приводит к соотношению

$$\xi = \alpha S, \quad (4)$$

где  $\alpha = V_0 / k_B T$ .

Как отмечалось в работе [2], линейная зависимость между  $\xi$  и  $S$  в форме (4) выполняется только в равновесии.

Система выражений (1), (3) и (4) представляет собой условие самосогласования, которое однозначно связывает равновесную степень порядка с внешними характеристиками системы через параметр  $\alpha$ . Величина молекулярного поля  $V_0$ , вообще говоря, зависит от температуры, плотности и состава системы, как и в случае низкомолекулярных жидкых кристаллов [4].

**Модель цепи на кубической решетке.** В рассматриваемой модели цепи [5] обратный ход по решетке, т. е. поворот на  $180^\circ$ , сопровождаемый наложением последующего звена на предыдущее, запрещен. Отношение статистических весов свернутого и вытянутого конформеров определяет параметр термодинамической жесткости  $g = \exp\{-\Delta U / k_B T\}$ , где  $\Delta U$  – разность энергий конформеров. В отсутствие ориентирующего поля (при  $S=0$ ) средний косинус угла между соседними звеньями цепи есть

$$\eta = (1+4g)^{-1} \quad (5)$$

Директор  $\mathbf{n}$  направлен вдоль прямой, соединяющей узлы решетки, что отвечает минимуму свободной энергии цепи  $F(S)$ , рассматриваемой в зависимости от взаимной ориентации решетки и директора. Фиксируя направление  $\mathbf{n}$  в положении минимума, мы не учтываем флуктуации ориентации решетки относительно директора. Однако при рассмотрении длинных ( $N \gg 1$ ) цепей этими флуктуациями можно пренебречь [5]. На основании выражения (2) получаем

$$F(S)/Nk_B T = -\alpha S^2/2 + (1+2S)/3 \ln t - \ln \{(1-S)(1+\eta) - t\eta((1+2S)/(1-4S))\}, \quad (6)$$

где  $t(S)$  определяется равенством

$$S = \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \frac{2t\eta - \eta - 1}{[(2\eta t + \eta + 1)^2 + 8t(1 - 3\eta)]^{1/2}} \quad (7)$$

Найденное выражение для  $F(S)$  в принципе позволяет получить картину фазовых состояний и переходов в системе в зависимости от температуры и концентрации. Это, однако, требует дополнительных предположений о виде зависимости параметров  $\eta$  и  $V_0$  от температуры и концентрации. В настоящей работе исследуется случай, когда в качестве изменяющейся величины рассматривается параметр молекулярного поля  $\alpha = V_0 / k_B T$ , а начальная термодинамическая жесткость цепи  $\eta$ , которая зависит от температуры через фактор  $\exp\{-\Delta U / k_B T\}$ , полагается постоянной. В такой постановке рассматриваемая модель отвечает скорее лиотропному ЖК-полимеру. Изменение концентрации полимера влияет на величину молекулярного поля  $V_0$  и соответственно на параметр  $\alpha$  при сохранении температуры системы постоянной. Возможен частный случай, когда параметр  $\alpha$  полностью описывает свойства системы, в том числе и при изменении температуры, например для модели цепи на кубической решетке при запрете

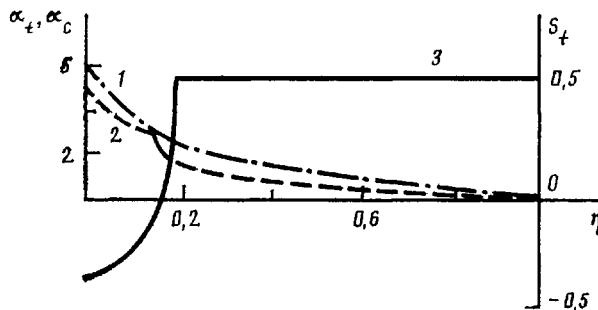


Рис. 1. Зависимость параметров фазового перехода от термодинамической жесткости  $\eta$  для модели цепи на кубической решетке: 1 —  $\alpha_c$ , 2 —  $\alpha_t$ , 3 —  $S_t$

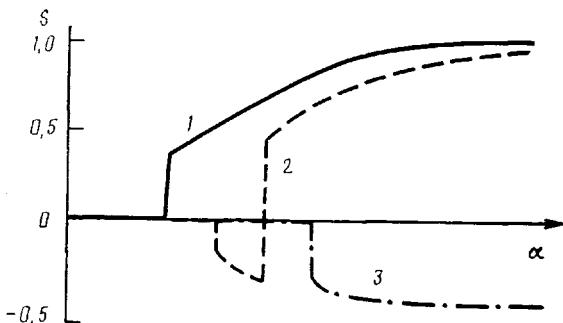


Рис. 2. Зависимость степени порядка от параметра ориентационного взаимодействия  $\alpha$  при различной термодинамической жесткости цепи для модели цепи на кубической решетке: 1 —  $\eta > \eta_1$ , 2 —  $\eta < \eta_1$ , 3 —  $\eta = 0$

вытянутого конформера, когда  $\eta=0$ . В этом случае рассматриваемая модель может описывать и термотропный переход.

Точка фазового перехода первого рода  $\alpha=\alpha_t$ , определяется из условия равенства глубины минимумов свободной энергии в изотропной фазе и в искомой точке перехода  $S=S_t$ , т. е. должно выполняться равенство  $F(0)=F(S_t)$ , где  $S_t$  удовлетворяет условиям самосогласования (1), (3), (4). Точка Кюри, или точка потери устойчивости изотропной фазы  $\alpha=\alpha_c$ , задается равенством  $(\partial^2 F / \partial S^2)|_{\alpha=s=0}=0$ . Для ряда других моделей уже отмечалось [1—3, 6], что параметры фазового перехода  $S_t$ ,  $\alpha_t$  и  $\alpha_c$  зависят от исходной термодинамической жесткости цепи  $\eta$ . В рассматриваемом случае цепи на кубической решетке для точки Кюри выполняется соотношение

$$\alpha_c = 6 \frac{1-\eta}{1+3\eta}, \quad (8)$$

т. е. увеличение жесткости цепи облегчает переход в упорядоченную фазу [1]. Зависимость параметра  $\alpha_t$  от  $\eta$  носит более сложный характер. При  $\eta=\eta_1=\frac{2}{\sqrt{3}}-1=0,155$  значения  $\alpha_t$  и  $\alpha_c$  совпадают, так что переход в упорядоченное состояние происходит по механизму фазового перехода второго рода, а значение скачка параметра порядка в точке перехода  $S_t$  обращается в нуль (рис. 1), как и следует для такого перехода. При всех остальных значениях  $\eta$  наблюдается переход первого рода с узкой областью метастабильности  $(\alpha_c-\alpha_t)/\alpha_c < 0,1$ . Отметим, что при  $\eta \geq \eta_2 \approx 0,169$  скачок  $S_t=0,5$  и не зависит от  $\eta$ .

Обратимся к поведению системы в анизотропной (ЖК) фазе. Можно выделить три типа зависимости степени порядка от параметра  $\alpha$ , которые определяются исходной термодинамической жесткостью цепи  $\eta$  (рис. 2).

1. При  $\eta > \eta_1$  в точке  $\alpha_t$  наблюдается фазовый переход в состояние с

$S>0$ , и при увеличении  $\alpha$  степень порядка асимптотически приближается к единице.

2. При  $0<\eta<\eta_1$ , что отвечает модели цепи с исходным преобладанием свернутых конформеров, переход происходит в состояние с  $S<0$ , называемое в дальнейшем плоскоориентированной фазой. В этой фазе звенья цепи преимущественно ориентируются перпендикулярно директору  $n$ . Увеличивая  $\alpha$ , доходим до точки второго фазового перехода, уже в состояние с  $S>0$  с ориентацией звеньев цепи вдоль  $n$ . Последний переход обусловлен тем, что при  $\alpha \gg 1$ , т. е. при высоких концентрациях полимера, энергетический член  $-\alpha S^2/2$  дает главный вклад в свободную энергию (2), а вклад энтропийных слагаемых, который как раз и обеспечивал преимущество плоскоориентированной фазы при преобладании свернутых конформеров, оказывается пренебрежимо мал.

Существование двух решений с ориентацией элементов вдоль директора и перпендикулярной плоскости, вообще говоря, не является специфическим свойством именно решеточных моделей. В континуальной модели Майера – Заупе [2] также существует второе решение с  $S<0$ , но глубина соответствующего минимума свободной энергии, как показывает оценка, на  $\alpha k_B T$  (при  $\alpha \gg 1$ ) меньше, чем для основного решения с  $S>0$ .

3. Значение  $\eta=0$  отвечает цепи с валентным углом  $\pi/2$  и свободным вращением. В этом случае происходит переход первого рода в плоскоориентированную фазу ( $S_t=-0,351$ ), и при дальнейшем увеличении  $\alpha$  степень порядка асимптотически стремится к  $-1/2$ . Подчеркнем, однако, что значение  $\eta=0$  является вырожденным, и для всех моделей цепей с произвольным  $\eta \neq 0$  при достаточно большом  $\alpha$  наблюдается переход в обычную нематическую фазу, когда звенья цепи упорядочиваются линейно вдоль директора.

В точке перехода скачком изменяются конформационные свойства цепи. Для описания анизотропной цепи естественно ввести две персистентные длины: продольную  $a_x$  и поперечную  $a_y$  (или две длины статистического сегмента  $A_{x,y}=2a_{x,y}$ ) [5]:

$$a_{x,y}=\langle h_{x,y}^2 \rangle / 2N (\langle b_{x,y}^2 \rangle)^{1/2}, \quad (9)$$

где индексы « $x$ », « $y$ » – проекции векторов на соответствующие декартовы оси, причем предполагается, что директор направлен вдоль оси  $x$ . Вектор  $\mathbf{h}=\sum_{i=1}^N \mathbf{b}_i$  соединяет концы цепи. В отсутствие ориентирующего поля ( $S=0$ )  $a_x=a_y=A/2$ , где  $A$  – длина статистического сегмента изотропной цепи.

Для получения зависимости персистентных длин  $a_{x,y}$  от параметра порядка (рис. 3) были использованы результаты работы [5], в которой найдены зависимости персистентных длин от амплитуды квадрупольного поля, а также взаимосвязь степени порядка и эффективного внутреннего поля, определяемая условием самосогласования (1), (3), (4). Персистентные длины  $a_{x,y}$  служат мерой корреляции ориентации удаленных по цепи звеньев в соответствующем направлении. Настоящие результаты (рис. 3, a) показывают, что в нематической фазе ( $S>0$ ) для модели цепи на кубической решетке имеет место эффект индуцированного увеличения жесткости, т. е. неограниченного возрастания продольной персистентной длины  $a_x$  с увеличением степени порядка. Поперечная персистентная длина  $a_y$  с ростом степени порядка убывает до нуля (при  $S \rightarrow 1$ ) за счет уменьшения среднего квадрата проекции звена цепи на ось  $y$ , перпендикулярную директору. В специальном описанном выше случае ( $\eta=0$ ), когда упорядоченной фазой является плоскоориентированная с  $S<0$ , аналогичным образом обращается в нуль уже продольная персистентная длина  $a_x$ . Однако при этом  $a_y$  остается конечной даже при предельном значении  $S=-1/2$ , т. е. в данной модели эффект увеличения жесткости не возникает.

**Модели цепи на тетраэдрической решетке.** Рассматриваемая модель отвечает цепи с фиксированным тетраэдрическим валентным углом и тремя равновероятными поворотными изомерами. Ячейка решетки показана

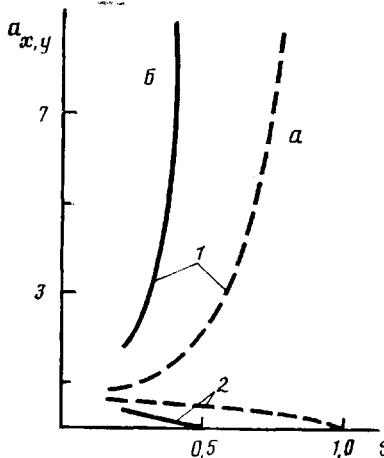


Рис. 3. Зависимость персистентных длин  $a_{x,y}$  от степени порядка  $S$ : а – кубическая решетка ( $\eta = \frac{1}{3}$ ); б – тетраэдрическая решетка. 1, 2 – проекции на оси  $x, y$

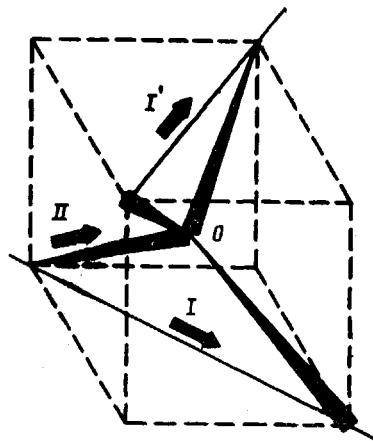


Рис. 4. Различные типы ориентации директора по отношению к решетке для модели цепи на тетраэдрической решетке

на рис. 4. В рассматриваемом случае два направления директора и дают минимум свободной энергии цепи как функции от взаимной ориентации  $\pi$  и решетки: I –  $\pi$  направлен вдоль диагонали грани куба, образующего ячейку; II –  $\pi$  направлен вдоль звена цепи на решетке. Отметим, что направление I отвечает вытянутой *транс*-цепи на тетраэдрической решетке.

Для рассматриваемой модели параметр ориентационного взаимодействия является единственным внешним параметром, изменение которого определяет фазовое состояние системы. Изменение  $\alpha$  может описывать как лиотропный, так и термотропный фазовый переходы (в последнем случае изменение  $\alpha$  обусловлено изменением температуры).

При ориентации директора I свободная энергия цепи

$$F_1(S)/Nk_B T = -\alpha S^2/2 + 2S \ln v - \ln [(v^2 + 1 + (v^4 + 14v^2 + 1)^{\frac{1}{2}})/6v], \quad (10)$$

где  $v(S) = [1 + 28S^2 + 8S(1 + 12S^2)^{\frac{1}{2}}]^{1/2}/(1 - 4S^2)$ . Свободная энергия (10) – симметричная функция  $S$ , так как  $F_1(S) = F_1(-S)$ . Замена  $S \rightarrow -S$  означает переход к ориентации  $\pi$  вдоль перпендикулярного к первоначальному направлению I' (рис. 4), физически совершенно эквивалентной рассматриваемой. В данном случае значения  $S < 0$  отвечают именно линейной, аналогичной возникающей при  $S > 0$ , а не плоскоориентированной фазе.

Для ориентации директора II получаем

$$F_{II}(S)/Nk_B T = -\alpha S^2/2 + (3S + 1)/4 \ln r - \ln [(1 + (1 + 3r)^{\frac{1}{2}})/3], \quad (11)$$

где  $r(S) = [4(1 - 3S)^{-2} - 1]/3$ . Функция не симметрична, значения  $S < 0$  в этом случае отвечают плоскоориентированной фазе.

Анализ выражений (10) и (11) показывает, что глубина минимумов свободной энергии, соответствующих ориентациям директора I и II, по-разному зависит от параметра  $\alpha$ . При каждом значении  $\alpha$  фактически реализуется та ориентация решетки, которая отвечает более глубокому минимуму. Этим обусловлен сложный характер фазового поведения системы, представленного на рис. 5 (сплошная кривая). Штриховые линии показывают ход зависимостей степени порядка от  $\alpha$  при фиксированной ориентации директора относительно решетки в положениях I и II. Первоначально при  $\alpha_i = 6$  происходит переход первого рода в плоскоориентированную фазу ( $S < 0$ ) с ориентацией  $\pi$  типа II. При  $\alpha_i = 9,4$  наблюдается второй фазовый переход уже в линейную фазу ( $S > 0$ ) с упорядочением в виде вытянутой *транс*-цепи, сопровождающийся поворотом решетки относительно директора в положение I. Как и в рассматриваемом выше случае кубической решетки, это объясняется преобладанием энергетического вклада в свободную энергию над энтропийным при больших  $\alpha$ .

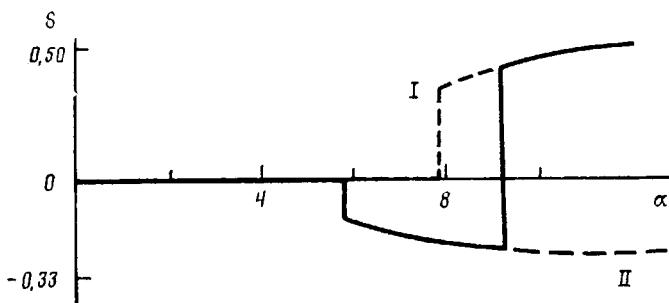


Рис. 5. Зависимость степени порядка от параметра ориентационного взаимодействия  $\alpha$  для модели цепи на тетраэдрической решетке. Штриховые кривые показывают зависимости  $S(\alpha)$  при фиксированной ориентации директора относительно решетки в положении I и II

В нематической фазе ( $\alpha > 9,4$ ) проявляется эффект индуцированного увеличения жесткости, продольная персистентная длина  $a_x$  неограниченно растет с увеличением степени порядка  $S$  (рис. 3, б). В плоскоориентированной фазе ( $6 < \alpha < 9,4$ ) изменение  $a_x$  носит сложный характер, определяющийся изменением  $S$  (рис. 5). Однако следует ожидать, что при увеличении термодинамической жесткости цепи, как и для кубической решетки, плоскоориентированная фаза не возникает вовсе, а переход будет происходить прямо в нематическую фазу. Таким образом, для модели цепи на тетраэдрической решетке при переходе в ЖК-состояние также наблюдается эффект индуцированного возрастания жесткости цепи.

Отметим, что эффект повышения жесткости возникает именно в решеточных моделях с запретом обратного хода или, другими словами, с запретом образования микроскладок. Если обратный ход разрешен, т. е. складка обладает конечной энергией, то в достаточно большом поле квадрупольной симметрии происходит складывание цепи «на себя» даже при наличии у цепи термодинамической жесткости  $\eta \neq 0$ . В таких моделях с мягким угловым потенциалом взаимодействия звеньев продольная персистентная длина остается конечной при любой степени порядка [6]. В то же время для персистентной модели цепи, где, как и в рассматриваемых нами моделях, складка обладала бы бесконечной энергией [1], наблюдается эффект увеличения жесткости.

Авторы выражают благодарность А. Н. Семенову за дискуссию по работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русаков В. В., Шлиомис М. И. Термотропный жидкокристаллический переход в линейных полимерах. Роль длины и жесткости макромолекул. Препринт УНЦ АН СССР. Свердловск, 1983. 66 с.
2. Rusekov V. V., Shliomis M. I. // J. phys. Letters. 1985. V. 46. L. 935.
3. Василенко С. В., Хохлов А. Р., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 606.
4. Maier W., Saupe A. // Z. Naturforsch. A. 1958. V. 13. P. 564.
5. Готлиб Ю. Я., Медведев Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2426.
6. Готлиб Ю. Я., Медведев Г. А., Карпов Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1136.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
05.02.90

G. A. Medvedev, Yu. Ya. Gotlib

#### LIQUID CRYSTALLINE NEMATIC ORDERING ON LATTICE MODELS OF CHAIN MACROMOLECULES

#### Summary

Nematic ordering in cubic and tetrahedral lattice models of a polymer chain is described. Orientational interaction is described using the average field method (Mayer-Zaupe). The expressions for the free energy of a chain have been derived for various

orientations of the lattice towards the director (corresponding to the lattice symmetry). The parameters of the phase transition of the polymer system to the LC state, the Curie point, jumps of the order parameter are obtained, their dependence on the thermodynamic rigidity of the chain has been found. For the most real models of chains having the thermodynamic rigidity in the isotropic state (or presumably elongated rotational isomers) the arising of the LC state accompanied with increase of the degree of order results in the orientation of the chain along the director. Longitudinal towards the director persistent length increases infinitely with increase of ordering, while the lateral one decreases down to zero, i. e. the induced increase of rigidity arises. In special cases for the chain with the free rotation on the tetrahedral lattice or for the chain model on the cubic lattice having the essential probability of the coiled isomer the transition into the ordered phase with predominant orientation of the chain units normally to the director is observed.