

УДК 541.64:539.2

© 1992 г. Ю. Я. Готлиб, А. В. Максимов

ТЕОРИЯ ОРИЕНТАЦИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ
В ДВУМЕРНЫХ МНОГОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
СИСТЕМАХ С ДИПОЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Проведено сопоставление статистических свойств (ближнего и дальнего порядка, ориентационных корреляционных функций) для различных двумерных многоцепных моделей полимерных систем с дипольным взаимодействием: цепей из жестких элементов, гибких квазиупругих сегментов и сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной. Для модели цепей, составленных из жестких элементов, при переходе от низкотемпературного к высокотемпературному поведению происходит изменение типа корреляций ориентации элементов цепи от степенного к экспоненциальному. Сопоставление моделей цепей, состоящих из сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной и из недеформируемых элементов, показывает их физическую эквивалентность для описания статистических свойств цепей в двумерных системах с ориентационным межцепным взаимодействием.

Анализ двумерных полимерных систем представляет интерес в связи с существованием поверхностных или слоевых мезофазных полимерных структур (тонких пленок, мембранны и т. д.) и при построении общей теории упорядоченных систем, допускающей достаточно строгое математическое описание.

В отличие от трехмерных систем ориентационно упорядоченное состояние возможно не во всех двумерных системах [1]. С одной стороны, для решеточной двумерной модели Изинга известно точное решение Онзагера [2], согласно которому в этой модели возможен дальний ориентационный порядок, соответствующий состоянию двумерного нематика. С другой стороны, в двумерной системе с континуальным распределением углов ориентации φ_n элементов системы флуктуация директора $\langle \varphi_n^2 \rangle$ неограниченно возрастает с увеличением размеров системы, что означает невозможность существования дальнего порядка [3, 4].

Точный ответ на вопрос, является ли ориентационно упорядоченное состояние принципиально возможным в двумерных системах, дает общая теорема Мермина — Вагнера — Хоэнберга [5, 6]. Согласно этой теореме, дальний порядок отсутствует в тех двумерных вырожденных системах, в которых потенциал взаимодействия элементов системы имеет непрерывные группы преобразований симметрии.

Континуальная модель жидкого кристалла, использованная в работе [4] для двумерной модели упорядоченной полимерной системы, характеризуется непрерывной группой преобразований симметрии — вращений в плоскости нематика, свойственной и двумерной модели Гейзенберга [7], и модели взаимодействующих цепей из жестких элементов [8]. В связи с этим

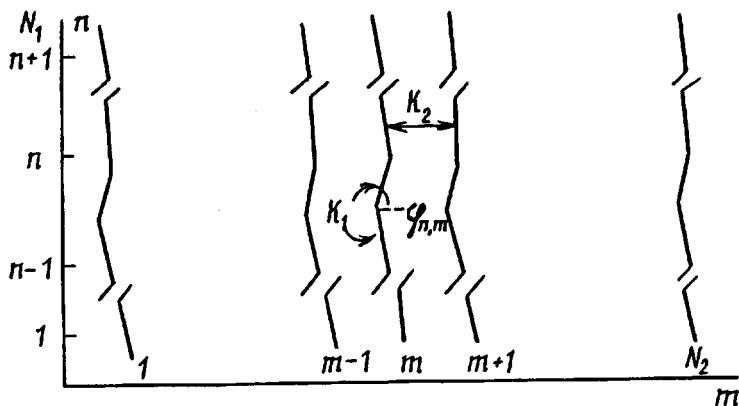


Рис. 1. Модель двумерной системы из полимерных цепей с жесткими кинетическими сегментами

дальний порядок в указанных системах отсутствует даже в низкотемпературном приближении.

В настоящей работе проведено сопоставление статистических свойств (ближнего и дальнего порядка, ориентационных корреляционных функций) для нескольких двумерных многоцепенных моделей полимерных систем, некоторые свойства которых были рассмотрены в предыдущих работах авторов [8, 9]. В работах [10, 11], посвященных статистическим свойствам двумерных полимерных систем, появившихся в последнее время, используются методы, основанные на теории самосогласованного молекулярного поля. В этих методах рассматривается одноцепное приближение, а межцепные взаимодействия учитываются с помощью среднего поля. Поэтому в дальнейшем представит интерес сопоставление результатов, полученных для моделей, основанных на теории среднего поля, и многоцепных моделей, рассмотренных в настоящей работе.

Модель I: двумерная система цепей из жестких элементов с локальным межцепным взаимодействием (рис. 1). В этой модели структурным и кинетическим элементом системы является жесткий сегмент цепи, который может произвольно ориентироваться в плоскости подобно вектору магнитного момента в так называемой XY-модели, используемой в теории ферромагнетизма [5]. Энергия дипольного взаимодействия между двумя любыми сегментами в модели I зависит только от косинуса угла их взаимной ориентации. Полная энергия внутри- и межцепного взаимодействия системы цепей, как и соответствующий гамильтониан анизотропного варианта XY-модели, нелинейным образом зависит от угловых переменных [8].

$$V_{\text{зф}} \{ \varphi_{n,m} \} = -K_1 \sum_{n,m} \cos(\varphi_{n,m} - \varphi_{n-1,m}) - K_2 \sum_{n,m} \cos(\varphi_{n,m} - \varphi_{n,m-1}), \quad (1)$$

где $\varphi_{n,m}$ — угол поворота n -го элемента, расположенного в m -й цепи, относительно выделенного в плоскости (n, m) направления (это может быть одна из осей координат, направление внешнего поля и др., рис. 1). В рассматриваемой модели константа K_1 в формуле (1) описывает внутри-, а K_2 — межцепные взаимодействия. Кинематические связи между жесткими элементами в цепях, проявляющиеся в динамике этой модели, учитывались при построении соответствующей диссилиптивной функции [8].

В низкотемпературном разложении ($k_B T \ll \sqrt{K_1 K_2}$) эффективная потенциальная энергия (1) приводится к виду

$$V_{\text{зф}}^* \{ \varphi_{n,m} \} = \frac{1}{2} K_1 \sum_{n,m} (\varphi_{n,m} - \varphi_{n-1,m})^2 + \frac{1}{2} K_2 \sum_{n,m} (\varphi_{n,m} - \varphi_{n,m-1})^2 \quad (2)$$

Для бесконечно протяженной системы асимптотическое поведение корреляционной функции $f(p, q) \equiv \langle \cos(\varphi_{n+p, m+q} - \varphi_{n, m}) \rangle$ для элементов цепей в низкотемпературном приближении двумерной модели I может быть найдено при усреднении с функцией распределения $\rho \sim \exp[-V_{\text{ex}}/k_b T]$

$$f(p, q) = \exp \left[-\frac{k_b T}{2\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{(1 - \cos px \cos qy) dx dy}{K_1(1 - \cos x) + K_2(1 - \cos y)} \right] \quad (3)$$

Здесь p и q определяют «расстояния» (в числах элементов) между элементами вдоль цепей и между цепями.

В достаточно хорошем приближении, использованном ранее в работе [4], формула (3) приводится к виду

$$f(p, q) \approx \left[1 + \sqrt{(p/p^*)^2 + (q/q^*)^2} \right]^{-\gamma}, \quad (4)$$

где параметры $p^* = (1/\pi)\sqrt{K_2/K_1}$ и $q^* = (1/\pi)\sqrt{K_2/K_1}$ характеризуют пространственные масштабы убывания корреляционной функции $f(p, q)$ (p^* — вдоль, а q^* — между цепями, рис. 1). Показатель степени $\gamma = k_b T / 2\pi\sqrt{K_1 K_2}$ в выражении (4) уменьшается с ростом констант взаимодействий K_1 и K_2 .

Параметр $\epsilon = K_2/K_1 = (q^*/p^*)^2$ определяет анизотропию меж- и внутрицепных взаимодействий. Для изотропной системы ($\epsilon = 1$) направления n и m в системе становятся эквивалентными для ее статистических свойств ($p^* = q^* = 1/\pi$) и сохраняется степенной закон (4) с показателем $\gamma = k_b T / 2\pi K_1$.

Корреляционная функция степенного вида была найдена в ряде работ для других изотропных двумерных классических и квантовых систем: континуальной модели нематического жидкого кристалла с потенциалом Франка — Озеена — Цохера в одноконстантном приближении ([7, гл. 3]), магнетика с легкой плоскостью намагничения, бозе-жидкости, изотропного гейзенберговского ферромагнетика [3, 5].

Для элементов, принадлежащих выделенной цепи ($q = 0$) и удаленных вдоль нее на расстоянии p (в числах элементов), корреляционная функция $f(p, 0) \equiv f(p)$ представляется в виде [4]

$$f(p) \equiv \langle \cos(\varphi_{n+p, m} - \varphi_{n, m}) \rangle = \exp \left[-\frac{k_b T}{2\pi K_1} \int_0^\pi \frac{(1 - \cos px) dx}{\sin \frac{x}{2} \sqrt{\sin^2 \frac{x}{2} + \epsilon}} \right] \approx (1 + p/p^*)^\gamma \quad (5)$$

В случае $K_2 = 0$, т. е. для отдельной цепи с конечной жесткостью на изгиб ($a = 2K_1/k_b T$), когда параметры p^* , $\gamma \rightarrow \infty$ в выражении (5), или для малых расстояний $p < p^*$ в цепи даже в двумерной системе величина $\ln f(p)$ приводится к виду $\gamma \ln(1 + p/p^*) \approx -p/a$. В этих случаях ориентационная корреляционная функция $f(p)$ ведет себя подобно соответствующей функции для индивидуальной линейной цепи с жесткостью на изгиб [3]

$$f(p) = \exp(-p/a) = \eta_0^p, \quad \eta_0 = \exp(-1/a), \quad p < p^* \quad (6)$$

В формуле (6) $a = 2K_1/k_b T$ — безразмерная персистентная длина (в числах элементов), которая для данной модели характеризует радиус корреляции «ориентационной памяти» в отдельной цепи. Эта величина растет по мере уменьшения температуры, однако в одномерной системе, как известно [3], не происходит никаких качественных изменений и переходов вплоть до температуры $T = 0$.

Так как в данной континуальной модели двумерной системы цепей из жестких элементов ориентационная корреляционная функция $f(p, q)$ стремится к нулю и при $p \rightarrow \infty$, и при $q \rightarrow \infty$, истинный дальний ориентационный

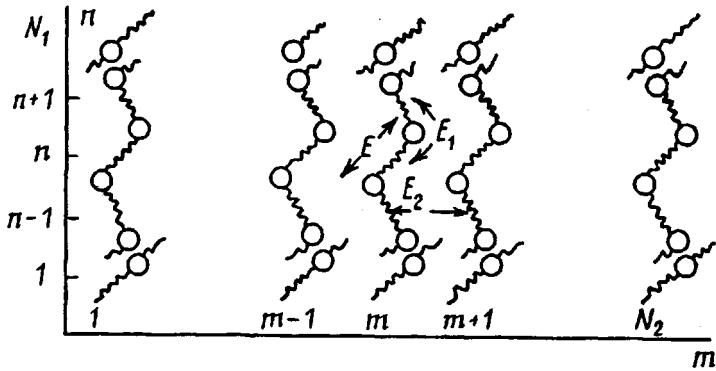


Рис. 2. Модель двумерной системы из гауссовых субцепей

порядок в этой системе отсутствует при любой температуре, кроме $T = 0$. Таким образом, в двумерной модели осуществляется промежуточный тип ориентационного порядка, который авторы работы [12] называют квазидальним, поскольку имеет место степенной закон убывания корреляционной функции (5), более медленный по сравнению с экспоненциальным (6) в одномерной системе, но не приводящий к дальнему порядку, как в трехмерной системе.

Хотя в отличие от линейной системы (цепи), двумерные системы не имеют определенной длины корреляции, им соответствует некоторая эффективная «жесткость» (по терминологии автора работы [13]), которую для данной модели можно определить как меру убывания корреляционной функции (5) в e раз

$$f(p = p_c) = 1/e, \quad p_c = p^* [\exp(1/\gamma) - 1] \quad (7)$$

Термин «поперечная жесткость», предложенный в работе [13], в рассматриваемой модели полимерной системы является оправданным, поскольку он связан с боковыми взаимодействиями цепей. При достаточно слабых межцепных взаимодействиях или высоких температурах $k_B T \gg \sqrt{K_1 K_2}$ ($\gamma \gg 1$) параметр жесткости $p_c \rightarrow a$, т. е. совпадает с персистентной длиной в законе (6), характеризующей обычную жесткость на изгиб (средний косинус угла между соседними сегментами η_0 в выражении (6)) отдельной цепи ($K_2 = 0$).

Согласно предположению Березинского, Нагаева и др. [13, 14], в двумерных классических системах существует фазовый переход при некоторой критической температуре T_c , ниже которой в системе возникает отличная от нуля «поперечная жесткость» в том смысле, что корреляционная функция на больших расстояниях переходит от экспоненциального спадания (6) к степенному (5). Проверим справедливость этого предположения на примере анизотропной модели. Покажем, что при достаточно высоких температурах корреляции удаленных по цепи сегментов для этой модели убывают по экспоненциальному закону. Используя высокотемпературное разложение ($K_1/k_B T \gg 1, K_2/k_B T \gg 1$) для функции распределения с потенциальной энергией (1) в форме $\rho \sim 1 - V_{\phi}/k_B T + (\gamma/2)(V_{\phi}/k_B T)^2$, ориентационную корреляционную функцию (5) можно представить в виде произведения средних

$$f(p) \equiv \langle \cos(\varphi_{n+p, m} - \varphi_{n, m}) \rangle \approx \langle \cos(\varphi_{n+p, m} - \varphi_{n+p-1, m}) \rangle \dots \langle \cos(\varphi_{n+1, m} - \varphi_{n, m}) \rangle + 0 \left\{ (K_1/k_B T)^2, (K_2/k_B T)^2 \right\} = \eta^p + 0 \left\{ (K_1/k_B T)^2, (K_2/k_B T)^2 \right\}, \quad (8)$$

где средний косинус угла между соседними элементами цепи

$$\eta \equiv \langle \cos(\varphi_{n+1, m} - \varphi_{n, m}) \rangle = \exp \left[- (k_B T / \pi K_1) \arcsin \sqrt{1/(1 + \epsilon)} \right] \quad (9)$$

$(\varepsilon = K_2/K_1)$. Параметр η определяет ближний ориентационный порядок в цепи, обусловленный как внутри-, так и межцепными взаимодействиями элементов. В высокотемпературном приближении $\eta \rightarrow 0$.

Таким образом, при переходе от низкотемпературного ($T < T_c$) к высокотемпературному ($T > T_c$) поведению происходит изменение типа корреляции ориентации элементов цепи от степенного (5) к экспоненциальному (8) (ср. с формулой (6)). В этом смысле действительно можно говорить о фазовом переходе в области температур вблизи $T_c \sim \sqrt{K_1 K_2}/k_b$ (ср. с работой [13]), однако в рамках данного подхода трудно пока указать порядок или тип этого перехода. При $T = T_c$, $\gamma \sim 1$, $a = p^*/\gamma \sim p^* \sim p_c$.

Модель II: двумерная система цепей из гибких, деформируемых сегментов (гауссовых субцепей) с локальным межцепным дипольным взаимодействием (рис. 2).

В двумерной модели гауссовых субцепей эффективная потенциальная энергия как внутри-, так и межцепного ориентационно-деформационного взаимодействия представляется в форме [9]

$$V_{\text{зф}} \{u_{n,m}; v_{n,m}\} = \frac{1}{2} E \sum_{n,m} (u_{n,m}^2 + v_{n,m}^2) - E_1 \sum_{n,m} (u_{n,m} u_{n-1,m} + u_{n,m} v_{n-1,m}) - E_2 \sum_{n,m} (u_{n,m} u_{n,m-1} + v_{n,m} v_{n,m-1}), \quad (10)$$

где $u_{n,m}$ и $v_{n,m}$ — проекции n -й субцепи, расположенной в m -й цепи, на оси плоской системы координат (рис. 2). Первая сумма в выражении (9) описывает взаимодействия, обусловленные кинематической связью субцепей в цепи и определяющие среднеквадратичные размеры субцепи. Жесткость цепи на изгиб учитывается (в рамках моделей Херста — Харриса и др.) константой взаимодействия E_1 . Третье слагаемое в формуле (10) — энергия межцепного ориентационно-деформационного взаимодействия с константой E_2 , которая зависит от анизотропии формы и размеров субцепи, от концентрации и температуры.

Некоторые статистические и динамические свойства двумерной модели II были рассмотрены в работе [9]. В частности, было показано, что среднеквадратичные размеры проекций субцепей определяются формулой

$$\langle u_{n,m}^2 \rangle = \langle v_{n,m}^2 \rangle = kK(k)/2\pi\sqrt{\beta_1\beta_2}, \beta_1 = E_1/k_bT, \beta_2 = E_2/k_bT \quad (11)$$

В формуле (11) K — полный эллиптический интеграл первого рода. Условие сходимости этого интеграла требует, чтобы его аргумент $k = 4\sqrt{\beta_1\beta_2}/\sqrt{\beta^2 - 4(\beta_1 - \beta_2)^2} < 1$, где $\beta = E/k_bT$. При достаточно больших значениях параметра β_2 , $k \rightarrow 1$ и выполняется асимптотическое соотношение

$$\langle u_{n,m}^2 \rangle = \langle v_{n,m}^2 \rangle \sim (1/4\pi\sqrt{\beta_1\beta_2}) \ln[1/(1 - k^2)], k < 1, \quad (12)$$

из которого видно, что для цепи с заданной жесткостью на изгиб с увеличением константы межцепного взаимодействия β_2 происходит увеличение среднеквадратичных размеров проекций субцепей.

В модели II для достаточно удаленных по цепи субцепей корреляции их ориентаций и деформаций убывают по асимптотическому закону

$$F(r) \equiv \frac{\langle u_{n+r,m} u_{n,m} \rangle}{\langle u_{n,m}^2 \rangle} \sim \sqrt{\frac{r^*}{r}} \exp\left(-\frac{r}{r^*}\right), r^* = \sqrt{E_1/(E - 2E_1 - 2E_2)}, \quad (13)$$

где r^* — число субцепей, между которыми корреляционная функция (13) существенно убывает.

Закономерность (13) для цепи, включенной в двумерную ($d = 2$) упо-

рядоченную матрицу, отличается лишь предэкспоненциальным множителем $\sqrt{r^*/r}$ от простого экспоненциального закона

$$F(r) = \eta'_0, \quad \eta_0 = \exp(-1/r_0^*), \quad r_0^* = \sqrt{E_1/(E - 2E_1)}, \quad (14)$$

характерного для изолированной линейной цепи ($d = 1$) [3] или для одномерной решетки спинов в модели Изинга [1].

Закон убывания корреляционной функции (13) представляет собой обобщение на двумерную систему ($d = 2$) результата теории флюктуаций Оринштейна — Цернике. В обычном трехмерном варианте ($d = 3$) этой теории для соответствующей корреляционной функции предэкспоненциальный множитель имеет вид r^*/r . Общее выражение закона Оринштейна — Цернике для d -мерных систем приведено в работе [5]. Формула (13) оказывается его частным случаем при $d = 2$.

Закономерность (13) отличается от упоминавшегося ранее степенного закона (см. формулу (5), где $p \sim r$), характерного, например, для двумерной модели Гейзенберга. При установлении ориентационного порядка на уровне гауссовых субцепей с ориентационно-деформационным взаимодействием система цепей оказывается гораздо менее ориентационно-кооперативной, чем в упорядоченном состоянии на уровне жестких элементов в модели I, так как характеризуется более слабым законом убывания корреляций.

Асимптотическое поведение функции (13) было найдено для определенного класса двумерных или близких к ним систем (например, слоистых), в которых существует фазовый переход второго рода: в изотропной модели Изинга [1, 5] или в сильно анизотропном слоистом трехмерном гейзенберговском ферромагнетике [14] в области температур выше точки перехода $T > T_c$.

Как видно из формулы (13), с увеличением константы бокового взаимодействия E_2 корреляции ориентации и деформаций субцепей, находящихся на заданном расстоянии r вдоль одной цепи, возрастают. При дальнейшем увеличении E_2 в двумерной модели цепей из гибких сегментов (субцепей) достигается критическая точка [9], в которой параметр корреляции r^* в формуле (13) и среднеквадратичные размеры гауссовых субцепей (12) становятся бесконечно большими. Условие критической точки определяется соотношением констант, характеризующих среднеквадратичные размеры субцепей (E), внутреннюю жесткость на изгиб (E_1 — для субцепей, включенных в одну цепь) и боковое ориентационно-деформационное взаимодействие (E_2 — между соседними цепями). В критической точке при заданной величине E_1 выполняется условие

$$E = 2E_1 + 2E_2.$$

Константы E , E_1 и E_2 зависят от природы взаимодействий звеньев цепей и имеют разную зависимость от температуры, концентрации, свойств растворителя и других факторов. Например, константа $E(T) = k_b T / \langle u_{n,m}^2 \rangle$, т. е. имеет преимущественно энтропийный характер. Константа E_1 либо определяется жесткостью цепи на изгиб (в этом случае она имеет энергетический характер) либо при фиксированном валентном угле E_1 , как и E , имеет энтропийный характер. В термотропных ЖК-системах, например в расплавах анизотропно взаимодействующих сегментов [10], константа E_2 имеет смысл энергии взаимодействия в отличие от энтропийных констант E и E_1 , зависящих от температуры. Тогда можно предположить, что существует такая «критическая» температура T_c , при которой в соответствии с выражением (15) выполняется условие $E(T_c) = 2E_1(T_c) + 2E_2$.

В случаях лиотропных ЖК-систем, например атермических растворов жестких, взаимно непроницаемых сегментов или макромолекул [11], межцепные взаимодействия являются преимущественно стерическими и зависят

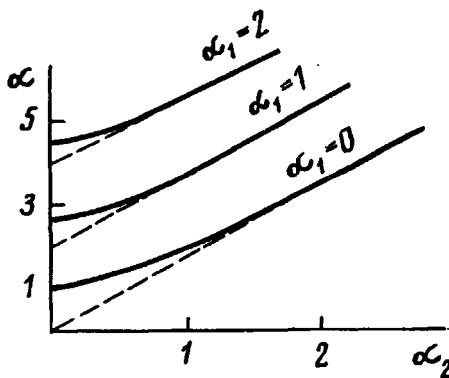


Рис. 3. Зависимость константы реакции связи субцепи ($\alpha = E/E_0$) от величины межцепного взаимодействия $\alpha_2 = E_2/E_0$ для цепей с различной жесткостью $\alpha_1 = E_1/E_0 = 0, 1, 2$ в модели III. Параллельные штриховые прямые соответствуют критическому поведению в модели II: $\alpha_c = 2\alpha_1 + 2\alpha_2$

в основном от концентрации цепей в системе. Тогда условие «критической» точки (15) будет осуществляться при некоторой критической концентрации цепей.

Заметим, что в реальной цепи каждый гибкий сегмент обладает конечной жесткостью и вытягивается до максимальных размеров, поэтому в реальных условиях дальнейший ход упорядочения (после критической точки) следует уже рассматривать либо на уровне модели I цепей из жестких элементов [8], либо на уровне иной модели, учитывающей конечную растяжимость (или нерастяжимость) сегментов цепи.

Модель III: система цепей, состоящих из субцепей с фиксированной среднеквадратичной длиной. Для исследования ряда свойств, особенно динамических, значительно удобнее использовать модифицированные вязкоупругие модели с эффективным квазиупругим потенциалом внутри- и межцепного взаимодействия. Для моделей цепей из жестких элементов уравнения движения становятся нелинейными для больших деформаций цепей, поскольку надо вводить дополнительные условия на реакции связей и пр. Введение нелинейного потенциала, обеспечивающего конечную растяжимость цепей, также ведет к нелинейным уравнениям движения [15]. Главным преимуществом вязкоупругих моделей является квадратичная гауссова форма потенциальной энергии цепей (10), что приводит к линейным уравнениям движения. В основу построения таких модифицированных вязкоупругих моделей берется условие получения правильных статистических свойств, соответствующих цепям из жестких элементов при наличии статистической корреляции между элементами цепи [16].

В модели цепи с фиксированной среднеквадратичной длиной субцепи l вводится условие $\langle u_{n,m}^2 \rangle + \langle v_{n,m}^2 \rangle = l^2$, которое выполняется при изменении межцепного взаимодействия E_2 . При использовании выражения (11) для $\langle u_{n,m}^2 \rangle$ и $\langle v_{n,m}^2 \rangle$ условие фиксации среднеквадратичной длины приводит к трансцендентному уравнению, связывающему величины $\alpha = E/E_0$, $\alpha_1 = E_1/E_0$ и $\alpha_2 = E_2/E_0$ ($E_0 = 2k_b T/l^2$)

$$xK(x) = 2\pi\sqrt{\alpha_1\alpha_2} \quad (16)$$

Здесь K — эллиптический интеграл первого рода, а $x = 4\sqrt{\alpha_1\alpha_2}/\sqrt{\alpha^2 - 4(\alpha_1 - \alpha_2)^2}$. При заданной жесткости цепей α_1 значение α или коэффициент квазиупругой реакции связей E в формуле (10) становится зависящим от константы межцепного взаимодействия α_2 . Зависи-

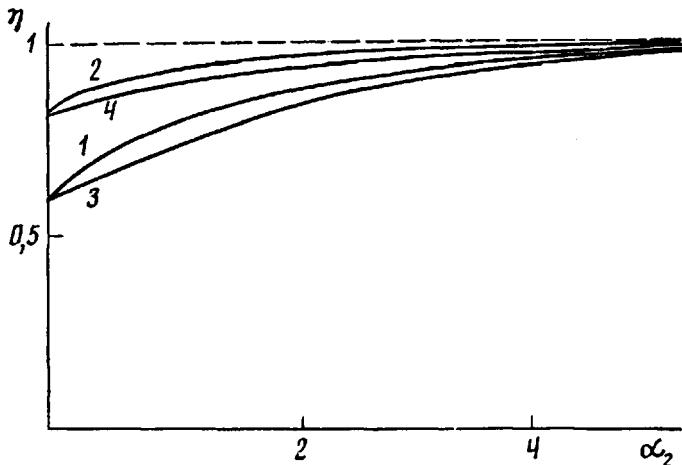


Рис. 4. Зависимость среднего косинуса между соседними сегментами при заданной жесткости цепей на изгиб $\alpha_1 = 1$ (1, 3) и 3 (2, 4) от межцепного взаимодействия α_2 для моделей I (1, 2) и III (3, 4)

мость $\alpha(\alpha_2)$, полученная из численного решения уравнения (16), представлена на рис. 3. При больших значениях параметра α_2 (сильных ориентационных взаимодействиях или низких температурах) получена асимптотическая формула

$$\alpha \approx \alpha_c + 4\alpha_1\alpha_2 \exp[-4\pi\sqrt{\alpha_1\alpha_2}]/(\alpha_1 + \alpha_2), \quad \sqrt{\alpha_1\alpha_2} > 1 \quad (17)$$

Здесь $\alpha_c = 2\alpha_1 + 2\alpha_2$ – значение α , которое оказывается соответствующим условию (15) для параметров в критической точке в модели II. Таким образом, в модели III всегда $\alpha > \alpha_c$ (нет пересечения критической прямой $\alpha_c(\alpha_2)$ на рис. 3). Поэтому в отличие от модели II критическая точка, в которой происходит неограниченное растяжение и ориентация деформируемых элементов цепи, отсутствует. В этой модели, как и в модели из жестких сегментов, не возникает анизотропной фазы с дальним ориентационным порядком.

Модель III соответствует известному в статистической физике сферическому приближению для модели ферромагнетика с условием фиксации $\langle \sigma_{n,m}^2 \rangle = 1$ [1], где спиновую переменную $\sigma_{n,m}$ можно связать с переменными в модели III: $\sigma_{n,m} = (\sqrt{2}/l)u_{n,m} = (\sqrt{2}/l)v_{n,m}$. Как известно [1], в двумерной сферической модели действительно отсутствует критическая точка, что вполне соответствует результату, полученному для модели III.

Анализ локальных статистических свойств (среднего косинуса угла между соседними сегментами и т. д.) показывает, что увеличение жесткости цепей и межцепного ориентационного взаимодействия в моделях I и III приводит к росту ближнего порядка, но в модели I этот порядок всегда несколько больше, чем в модели III (рис. 4). Лишь при достаточно больших межцепных взаимодействиях степень локального порядка в модели III становится асимптотически близкой к соответствующей величине в модели I (рис. 4). Действительно, выражение для среднего косинуса угла между соседними субцепями в модели III $\eta \equiv \langle \cos(\varphi_{n+1,m} - \varphi_{n,m}) \rangle \sim \langle (u_{n+1,m}u_{n,m}) + (v_{n+1,m}v_{n,m}) \rangle / l^2$ приводится к виду $1 - (1/4\pi\alpha_1) \arcsin(1/\sqrt{1+\epsilon})$, что отвечает разложению формулы (9) при больших степенях ближнего порядка, если учесть соотношение между константами моделей: $2K_i = E_i l^2$ ($i = 1, 2$); $\epsilon = E_2/E_1 = K_2/K_1$.

Для модели III можно построить ориентационную корреляционную функцию $F(r)$, согласно определению (13). При достаточно больших значениях параметра $\alpha_2 = E_2 l^2 / 2k_b T$, например в области низких температур, корреляционная функция для этой модели приводится к виду

$$F(r) \equiv \frac{\langle u_{n+r, m} u_{n, m} \rangle}{\langle u_{n, m}^2 \rangle} \simeq 1 - \frac{1}{4\pi\alpha_1} \int_0^\pi \frac{(1 - \cos rx) dx}{\sin \frac{x}{2} \sqrt{\sin^2 \frac{x}{2} + \epsilon}}, \quad (18)$$

который совпадает с низкотемпературным разложением соответствующей функции (5) в модели I, в котором корреляции ориентации удаленных элементов убывают по степенному закону [8]. Таким образом, при большой степени упорядоченности в модели III не только ближний порядок, но и корреляции на больших расстояниях между субцепями в одной цепи становятся близкими к соответствующим величинам в системе из жестких элементов (модели I).

С увеличением константы бокового взаимодействия α_2 и жесткости цепи на изгиб α_1 и ближние, и дальние корреляции ориентации субцепей в модели III увеличиваются. Корреляционная длина r^* в модели III по-прежнему определяется формулой (13), однако в отличие от модели II остается конечной при любых значениях величины межцепного взаимодействия E_2 , как и в модели I

$$r^* \simeq \sqrt{\alpha_1 + \alpha_2} / 4\alpha_2 \exp[2\pi\sqrt{\alpha_1\alpha_2}], \sqrt{\alpha_1\alpha_2} > 1 \quad (19)$$

В высокотемпературном приближении ($\alpha_2 = E_2 l^2 / 2k_b T \ll 1$) для корреляционной функции в модели III справедливо разложение по α_2

$$F(r) \simeq \eta_0 [1 + 4\alpha_2^2 O(r^2)], \alpha_2 \ll 1, \quad (20)$$

где η_0 — средний косинус между соседними сегментами в отсутствие межцепного взаимодействия (формула (14)).

Таким образом, сопоставление моделей из элементов с фиксированной среднеквадратичной длиной и абсолютно недеформируемых (жестких) элементов показывает их физическую эквивалентность для описания статистических свойств цепей в двумерных системах с ориентационным межцепным взаимодействием. В работе [16] эта эквивалентность была доказана для отдельной цепи, находящейся во внешнем ориентирующем или самосогласованном ЖК-поле. В настоящей работе это соответствие распространяется и на многоцепные модели.

Совпадение по вторым моментам локальных и крупномасштабных свойств цепи с квазиупругой потенциальной энергией (10) в вязкоупругой модели со статистическими свойствами более реалистической [16] цепи, характеризуемой жесткими связями в модели I, дает возможность использовать в дальнейшем вязкоупругую модель III для исследования динамических свойств полужестких цепей.

Другой важной задачей представляется сопоставление результатов данной работы со статистическими свойствами двумерных моделей, рассмотренных методом самосогласованного среднего поля [10, 11]. Наконец, методы, использованные для двумерных систем в настоящей работе, могут быть обобщены для трехмерных многоцепных моделей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бэкстер Р.//Точно решаемые модели в статистической механике. М., 1985. 486 с.
2. Onsager L.//Phys. Rev. 1944. V. 65. № 1. P. 117.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.//Статистическая физика. Ч. I. 3-е изд., доп. М., 1976. С. 226, 471.
4. Максимов А. В. Дис. ...канд. физ.-мат. наук. Л: ИВС АН СССР, 1985. 219 с.
5. Паташинский А. З., Покровский В. Л.//Флуктуационная теория фазовых переходов. М., 1975. 255 с.
6. Mermin N., Wagner H.//Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17. P. 1133.
7. Де Женн П.//Физика жидкых кристаллов. М., 1977.
8. Максимов А. В., Готлиб Ю. Я. Баранов В. Г.//Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2521.
9. Готлиб Ю. Я., Баранов В. Ш., Максимов А. В.//Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 312.
10. Меркульева А. А., Медведев Г. А., Бирштейн Т. М., Готлиб Ю. Я.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 961.
11. Меркульева А. А., Бирштейн Т. М.//Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 141.
12. Pindak R., Moncton D.//Physics Today. 1982. V. 21. № 5. P. 57.
13. Березинский В. А.//Журн. эксперим. и теорет. физики. 1970. Т. 59. № 9. С. 907.
14. Нагаев Э. Л.//Физика твердого тела. 1985. Т. 27. № 11. С. 3270.
15. Bird R. B., Hassager O., Armstrong R. C., Curtiss C. F.//Dynamics of Polymer Liquids. V. II. New York, 1977.
16. Готлиб Ю. Я., Медведев Г. А., Карпов Е. А.//Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1136.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
26.03.92

Yu. Ya. Gotlib, A. V. Maksimov

THEORY OF ORIENTATIONAL ORDERING IN TWO-DIMENSIONAL MULTICHAIN POLYMER SYSTEMS WITH DIPOLE INTERACTION

S u m m a r y

Statistical properties (near and far order, orientational correlation functions) of various two-dimensional multichain models of polymer systems with dipole interaction: chains of rigid elements, flexible quasielastic segments and segments with the fixed square-average length are compared. For the chain model with rigid elements the transition from the low-temperature behavior to the high-temperature one is accompanied by the change of the type of correlation of the chain elements orientation from the power to the exponential one. The comparison of models of chains consisting of segments with the fixed square-average length and of nonstrained elements shows their physical equivalence for the description of statistical properties of chains in two-dimensional systems with the orientational interchain interaction.