

УДК 541.64:536.7:532.77

ПОВЕРХНОСТНЫЕ И МЕЖФАЗОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ¹

© 1995 г. Д. В. Кузнецов

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 10.05.94 г.

Проведен детальный теоретический анализ нематического ЖК-упорядочения в разбавленных растворах полужесткоцепных полимерных молекул. Численно, без использования пробных функций, исследованы однородные ЖК-состояния линейных макромолекул двух основных типов: персистентных и свободно сочлененных. Проанализирована устойчивость состояний с отрицательными значениями параметра порядка. В рамках приближения Онзагера без использования предположения о малости параметра порядка рассмотрены достаточно общие уравнения, описывающие концентрационное и ориентационное распределения сегментов полужесткой персистентной полимерной цепи на поверхностях и межфазовых границах любой формы и ориентации. Указанные уравнения решены численно для случая плоской перпендикулярной оси директора границы или межфазовой поверхности между реально существующими нематической и изотропной фазами.

Макроскопические свойства растворов полужесткоцепных макромолекул в значительной мере определяются эффектами ЖК-упорядочения [1 - 6]. К настоящему времени разработаны подробные теоретические методы описания объемных (проявляющихся вдали от границ) ЖК-эффектов для полимеров различных типов гибкости (см. обзор [5] и литературу к нему). В их основе лежат метод Онзагера [1, 2], применяемый для характеристики стерического отталкивания сегментов полимерных цепей во втором вириальном приближении; подход Лифшица [2], используемый при вычислении энтропийно-ориентационного вклада в свободную энергию; аккуратно подобранные пробные функции [5] или численные методы [7, 8], применяемые для анализа ориентационного распределения сегментов цепей. Вместе с тем поверхностные и межфазовые свойства таких систем [9 - 16] изучены значительно меньше.

В поверхностном слое полимерного нематика должно проявляться специфическое сочетание обычного ЖК-упорядочения с характерным поверхностным упорядочением [17], которое связано с изгибанием полимерной цепи и ее "возвращением" внутрь фазы с большей концентрацией. Последнее обстоятельство принципиально отличает рассматриваемую систему от раствора жестких стержней [15, 16]. Качественный анализ воз-

можных структур плоской границы раздела жидкий кристалл-изотропная жидкость в растворе длинных персистентных макромолекул проведен в работах [12 - 14]. В этих работах использованы два принципиальных приближения, упрощающих вычисления: 1) искусственный феноменологический подход при задании потенциала межмолекулярных взаимодействий в виде первых членов разложения Ландау по таким интегральным характеристикам, как концентрация и параметр порядка, 2) предположение о малости параметра порядка в любой точке рассматриваемого объема. Однако для реально существующих анизотропной и изотропной фаз в растворе персистентных макромолекул параметр порядка ЖК-фазы достаточно велик [5, 7, 8]: $\eta \approx 0.46 - 0.49$. Поэтому вопрос о структуре границы раздела фаз при наиболее общих естественных условиях, не ограниченных приведенными приближениями, остается открытым.

Настоящая работа посвящена главным образом детальному анализу поверхностных и межфазовых ЖК-эффектов в растворах полужесткоцепных полимеров. Применен стандартный метод Онзагера для описания взаимодействия сегментов цепи и подход Лифшица при вычислении энтропийного вклада в свободную энергию. Какие-либо предположения о величине параметра порядка и виде пробной функции не привлекались. Предварительно без использования пробных функций проведено исследование объемной нематической ЖК-фазы для двух основных типов полимерной цепи: свободно сочлененной и персистентной.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-02-2351).

*Уравнения теории ЖК-упорядочения
при неоднородном распределении плотности
полимера в растворе*

В рамках настоящей работы будем рассматривать так называемые полужесткоцепные линейные макромолекулы, для которых справедливо следующее соотношение между их полной длиной L , эффективным сегментом l_0 и диаметром d : $L \gg l_0 \gg d$. В дальнейшем будем полагать, что для модели свободносочлененной цепи l_0 является длиной прямолинейного сегмента, а для персистентной цепи – сегментом Куна. Напомним, что математически к рассмотрению персистентной полимерной цепи можно перейти от цепи стержней длины \tilde{l} , соединенных под фиксированным углом θ , с помощью предельного перехода $\tilde{l} \rightarrow 0$ и $\theta \rightarrow 0$ при $l \equiv \frac{2\tilde{l}}{\theta^2} = \text{const}$, где $l = l_0/2$ – персистентная длина цепи.

Свободную энергию атермического разбавленного раствора таких цепей в расчете на одну макромолекулу будем, следуя работе [5], рассматривать как сумму $F = F_{\text{int}} + F_{\text{ent}}$. Первое слагаемое – свободная энергия стерического отталкивания сегментов цепи во втором вириальном приближении метода Онзагера описывается соотношением

$$F_{\text{int}} = T \iiint n_{\tilde{l}}(\mathbf{x}, \mathbf{u}_1) n_{\tilde{l}}(\mathbf{x}, \mathbf{u}_2) \tilde{B}_{12} d^2 u_1 d^2 u_2 d^3 x. \quad (1)$$

Свободная энергия F_{ent} и энтропия S ориентационного упорядочения цепей определяются формулой Лифшица [2]

$$F_{\text{ent}} = -TS = -T \iiint n_{\tilde{l}}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) \ln \frac{\hat{g}\Psi}{\Psi} d^2 u d^3 x. \quad (2)$$

Здесь $n_{\tilde{l}}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) = c_{\tilde{l}}(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}, \mathbf{u})$ – плотность ориентированных в направлении \mathbf{u} сегментов длины \tilde{l} ($\tilde{l} = l_0$ для свободносочлененной цепи и $d \ll \tilde{l} \ll l_0$ для персистентной) в точке \mathbf{x} ; $c_{\tilde{l}}(\mathbf{x})$ и $\phi(\mathbf{x}) = \frac{\pi}{4} \tilde{l} d^2 c_{\tilde{l}}(\mathbf{x})$ – концентрация и объемная доля сегментов; $f(\mathbf{x}, \mathbf{u})$ – ориентационная функция распределения около точки \mathbf{x} ; $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{u})$ – вспомогательная функция ($\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{u}) \hat{g}\Psi = \text{const} n(\mathbf{x}, \mathbf{u})$) [2]; \hat{g} – оператор, характеризующий линейную память цепи [2]; $\tilde{B}_{12} = \tilde{l}^2 d |\sin \gamma_{12}|$ – второй вириальный коэффициент взаимодействия рассматриваемых сегментов; γ_{12} – угол между единичными векторами \mathbf{u}_1 и \mathbf{u}_2 ; T – температура.

Воспользуемся следующими безразмерными величинами:

$$\begin{aligned} \phi_0(\mathbf{x}, \mathbf{u}) &\equiv \frac{\pi}{4} \tilde{l} d^2 n_{\tilde{l}}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) = \phi(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}, \mathbf{u}), \\ \rho &\equiv 2l/d \text{ и } \mathbf{r} \equiv \mathbf{x}/2l. \end{aligned}$$

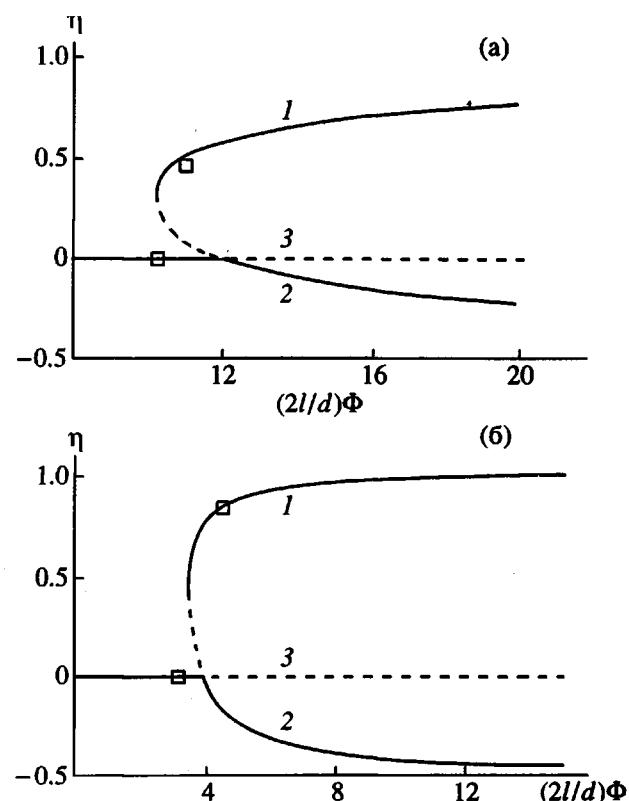


Рис. 1. Зависимость параметра порядка от величины $\rho\Phi$ для различных решений уравнения (8), описывающего разбавленный раствор линейных персистентных макромолекул (а), и уравнения (12), описывающего разбавленный раствор линейных свободносочлененных полимерных цепей (б). Квадратами отмечены состояния анизотропной и изотропной фаз, находящиеся во взаимном равновесии. Пояснения в тексте.

Тогда приведенное выше выражение для свободной энергии примет вид

$$\begin{aligned} F = T \frac{4\rho^2}{\pi} \int \left[-\frac{2l}{\tilde{l}} \int \phi_0(\mathbf{r}, \mathbf{u}) \ln \frac{\hat{g}\Psi}{\Psi} d^2 u + \right. \\ \left. + \rho \frac{4}{\pi} \int \int \phi_0(\mathbf{r}, \mathbf{u}_1) \phi_0(\mathbf{r}, \mathbf{u}_2) |\sin \gamma_{12}| d^2 u_1 d^2 u_2 \right] d^3 r. \end{aligned} \quad (3)$$

Первоначально [5] для анализа выражения свободной энергии при $c(\mathbf{x}) = \text{const}$, т.е. вдали от поверхности раздела фаз, использовали пробные функции. Отказываясь от них и минимизируя функционал свободной энергии, получим

$$\frac{2l}{\tilde{l}} \ln \frac{\hat{g}\Psi}{\Psi} = \rho \frac{8}{\pi} \int \phi_0(\mathbf{r}, \mathbf{u}_1) |\sin \gamma| d^2 u_1 - \lambda, \quad (4)$$

где λ – неопределенный множитель Лагранжа, обеспечивающий нормировку функции распределения $\int f(\mathbf{x}, \mathbf{u}) d^2 u = 1$.

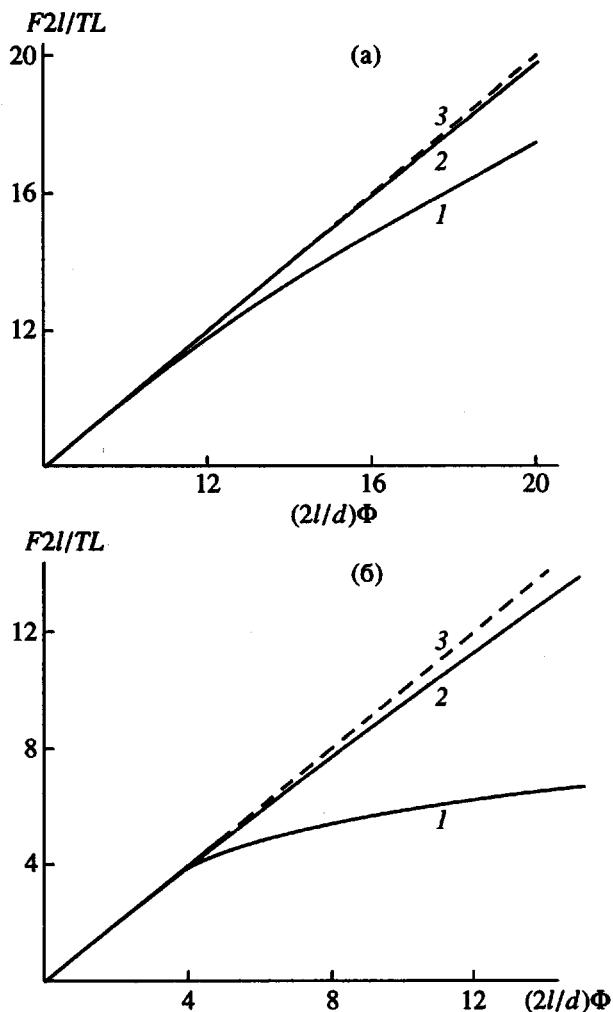


Рис. 2. Свободная энергия $\frac{F_{2l}}{T L}$ в расчете на сегмент Куна персистентной полимерной цепи (а) и на сегмент свободносочлененной цепи (б) как функция параметра ϕ для трех типов решений уравнений (8) и (12). Пояснения в тексте.

С учетом выражения работы [18]

$$\frac{\hat{g}\Psi}{\Psi} = 1 + \frac{\tilde{l}(u, \nabla_x)\Psi}{\Psi} + \frac{\theta^2}{4} \frac{\Delta_u\Psi}{\Psi}, \quad (5)$$

где ∇_x – оператор градиента, Δ_u – угловая часть оператора Лапласа, имеет место соотношение

$$\frac{2l}{\tilde{l}} \ln \frac{\hat{g}\Psi}{\Psi} \approx \frac{(u, \nabla_r)\phi_0^{1/2}}{\phi_0^{1/2}} + \frac{\Delta_u\phi_0^{1/2}}{\phi_0^{1/2}} \quad (6)$$

и уравнение (4) принимает вид

$$\begin{aligned} & \frac{(u, \nabla_r)\phi_0^{1/2}}{\phi_0^{1/2}} + \frac{\Delta_u\phi_0^{1/2}}{\phi_0^{1/2}} = \\ & = \rho \frac{8}{\pi} \int \phi_0(r, u_1) |\sin \gamma| d^2 u_1 - \lambda. \end{aligned} \quad (7)$$

Уравнение (7) носит достаточно общий характер. Оно описывает концентрационное и ориентационное распределение сегментов полужесткой полимерной цепи на поверхностях и межфазовых границах любой формы и ориентации, в том числе вблизи макроскопических дефектов ЖК-структур; с его помощью также можно исследовать эффекты ЖК-упорядочения во внутримолекулярном жидкокристаллическом кристалле.

Численное решение уравнений, описывающих ориентационное распределение сегментов полужесткой полимерной цепи внутри однородной фазы

Анализируя уравнение (7), обратимся сначала к однородной нематической ЖК-фазе, опуская все эффекты, связанные с изменением концентрации сегментов полимера. Как уже отмечалось, первоначально теоретическое описание ориентационного распределения в такой системе проводили с использованием пробных функций [5]. Другой более аккуратный способ, состоящий в минимизации функционала свободной энергии по ориентационному распределению звеньев и в последующем численном решении уравнений на компьютере, был использован сначала при изучении низкомолекулярных жидкокристаллических кристаллов [19], а сравнительно недавно применен и для растворов персистентных полимерных цепей [7, 8]. В статьях [19] и [7] для численного решения уравнений использовано разложение по полиномам Лежандра, в работе [8] после замены интеграла на конечную сумму применен алгоритм Ньютона. Здесь мы приведем результаты численно-итерационного решения для свободносочлененной и персистентной полимерных цепей. Затем этот же метод будет использован нами при численном решении уравнений, описывающих поверхностные эффекты.

Однородность ЖК-фазы существенно упрощает уравнение (7). Поскольку $\phi(x) = \text{const}$, $f(x, u) = f(\theta)$, где θ – угол между осью директора анизотропной фазы и единичным вектором u ориентации сегмента цепи, оно принимает вид

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg}(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) f^{1/2}(\theta) = \\ & = f^{1/2}(\theta) \left[\rho \phi \frac{8}{\pi} \int \int f(\theta_1) |\sin \gamma| \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 - \lambda \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь угол γ таков, что

$$\cos \gamma = \sin \theta_1 \sin \theta \cos \phi_1 + \cos \theta_1 \cos \theta. \quad (9)$$

Учитывая симметрию функции $f(\theta) = f(-\theta) = f(\pi - \theta)$, достаточно получить решение уравнения (8) на участке $0 \leq \theta \leq \pi/2$, причем

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} \Big|_{\theta=0,\pi/2} = 0. \quad (10)$$

Константа λ определяется условием нормировки

$$\int f(\theta) d^2 u = 1. \quad (11)$$

Аналогичное уравнение с теми же условиями (9) - (11) можно записать и для свободносочлененной цепи:

$$\begin{aligned} -\ln [4\pi f(\theta)] &= \\ &= \rho \phi \frac{8}{\pi} \times \iint f(\theta_1) |\sin \gamma \sin \theta_1| d\theta_1 d\phi_1 - \lambda. \end{aligned} \quad (12)$$

Различие с уравнением (8) объясняется иным выражением отношения $\hat{\psi}/\psi$ для энтропийного вклада (2) свободной энергии [5].

Единственным параметром однородных задач (уравнения (8) и (12)) является произведение $\rho\phi$. Проанализируем возможные ориентационные распределения $f(\theta)$ в зависимости от этого параметра для двух рассматриваемых моделей цепи. Одной из наиболее наглядных интегральных характеристик ориентационного распределения является параметр порядка

$$\eta = \frac{1}{2} \int f(\theta) (3 \cos^2 \theta - 1) d^2 u,$$

поэтому результаты численных решений уравнений (8) и (12) представим в виде зависимостей параметра порядка η от величины $\rho\phi$. Эти результаты для персистентной модели представлены на рис. 1а, а для свободносочлененной – на рис. 1б.

При сравнительно малых величинах $\rho\phi$ имеются единственные решения, соответствующие изотропному состоянию ($f(\theta) = 1/4\pi$, $\eta = 0$). При больших $\rho\phi$ появляются три решения (кривые 1 - 3), лишь два из которых (сплошные линии 1 и 2) соответствуют минимуму свободной энергии. Кривые 1 описывают анизотропную ЖК-фазу с положительным параметром порядка, т.е. с преимущественной ориентацией сегментов вдоль оси директора. Кривые 2 состоят из двух частей. Первая из них соответствует изотропному распределению ($\eta = 0$), а вторая – анизотропному с отрицательным параметром порядка, т.е. с преимущественной ориентацией участков цепи вдоль плоскости перпендикулярной оси директора.

Соответствующие зависимости свободной энергии $\frac{F}{T} \frac{2l}{L}$, приходящейся на один полимерный сегмент, приведены на рис. 2. Свободная энергия анизотропного состояния с $\eta > 0$ (кривая 1) существенно меньше, чем у состояния с $\eta < 0$

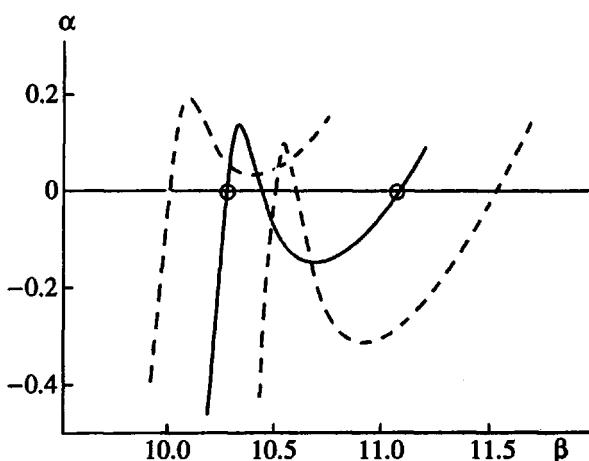


Рис. 3. Зависимость α от β (см. определение (14)) как решение уравнения (15) при различных значениях $\beta_{\text{изотр}}$. Сплошная линия пересекает черту $\alpha = 0$ в точках (13а), отмеченных кружками и соответствующих существующим в равновесии изотропной и анизотропной фазам.

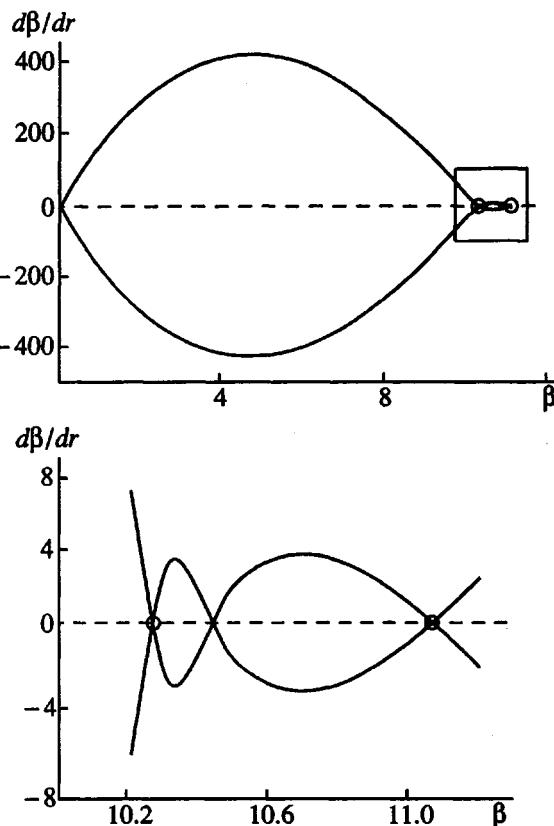


Рис. 4. Фазовый портрет уравнения (15) с учетом обозначений (14), построенный для решения, проходящего через существующие в равновесии изотропную и анизотропную фазы (отмечены кружками). Область внутри прямоугольника на верхней части рисунка изображена более крупно внизу.

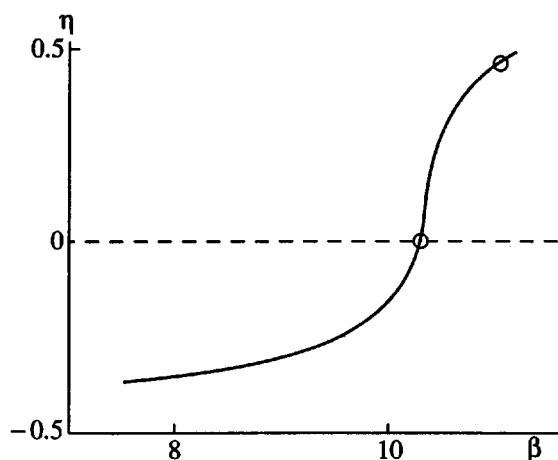


Рис. 5. Зависимость параметра порядка от величины β в переходной (поверхностной) области. Кружками отмечены существующие анизотропная и изотропная фазы.

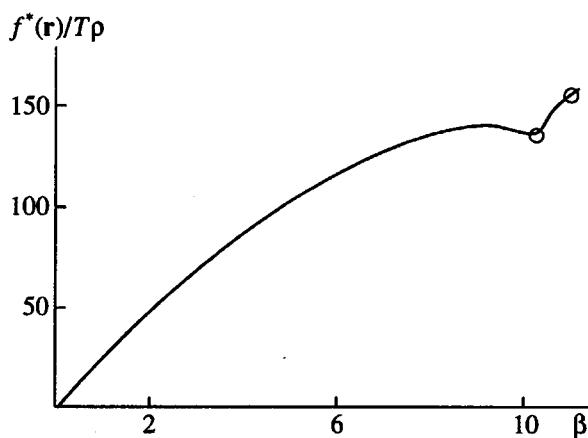


Рис. 6. Плотность свободной энергии $f^*(r)/Tr$ (в расчете на объем $(2l)^3$) как функция величины β . Кружками отмечены существующие анизотропная и изотропная фазы.

(кривая 2) при тех же значениях $\rho\phi$. Состояния с отрицательными величинами параметра порядка в простейших рассматриваемых здесь условиях не являются стабильными. Такой же вывод можно сделать, анализируя условия фазового равновесия.

Рассмотрим эти условия для состояний, описываемых кривыми 1 и 2 на рис. 1. Следуя стандартной процедуре, приравняем химические потенциалы

$$\mu = \rho\phi \frac{\partial}{\partial(\rho\phi)} \left(F \frac{2l}{L} \right) + F \frac{2l}{L}$$

и давления

$$p = \left[\frac{\pi}{4} (2l)^2 d \right]^{-1} \rho\phi \left(\mu - F \frac{2l}{L} \right)$$

двух фаз. В итоге получим, что в рассматриваемых условиях анизотропная фаза с $\eta > 0$ может существовать только с изотропной фазой. Другими словами, равновесие наблюдается только при тех значениях $\rho\phi$ на кривой 2, которые соответствуют изотропному состоянию. Вычисленные таким образом значения параметра $\rho\phi$ для двух существующих фаз близки, хотя и немного меньше вычисленных с помощью пробных функций [3, 5, 20]. Эти значения совпадают с результатами численных расчетов для персистентных цепей [7, 8]. Результаты для персистентной цепи:

$$\rho\phi_{\text{изотр}} \approx 10.2; \rho\phi_{\text{анизотр}} \approx 11.0; \eta \approx 0.46; \quad (13a)$$

для свободносочлененной цепи:

$$\rho\phi_{\text{изотр}} \approx 3.2; \rho\phi_{\text{анизотр}} \approx 4.5; \eta \approx 0.84. \quad (13b)$$

Межфазовые и поверхностные свойства ЖК-полимерного раствора на плоской границе, перпендикулярной оси директора

Рассмотрим теперь поверхностные свойства ЖК-фазы раствора персистентных полимерных цепей на плоской границе, перпендикулярной оси директора. В этом случае направление градиента плотности совпадает с осью директора, и задача по определению функции $\phi_0(r, u)$ в пятимерном пространстве координат и ориентаций (уравнение (7)) сводится к двумерной задаче: $\phi_0(r, u) = \phi_0(r, \theta) = f(r, \theta)$. Здесь r – координата точки вдоль оси директора, θ – угол ориентации сегмента цепи относительно этой же оси. Для дальнейших вычислений удобно воспользоваться следующими обозначениями:

$$\beta(r) \equiv \rho\phi(r) \text{ и } \alpha(r) \equiv \phi(r)^{-1/2} \frac{d\phi^{1/2}}{dr} = \frac{1}{2\beta(r)} \frac{d\beta}{dr}. \quad (14)$$

С учетом сказанного выше уравнение (7) можно преобразовать к виду

$$\alpha(r)\cos\theta + f(r, \theta)^{-1/2} \left(\frac{\partial^2 f^{1/2}}{\partial\theta^2} + \operatorname{ctg}(\theta) \frac{\partial f^{1/2}}{\partial\theta} \right) = \beta(r) \frac{8}{\pi} \int \int f(r, \theta_1) |\sin\gamma| \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi_1 - \lambda. \quad (15)$$

При этом уже использовавшиеся дополнительные условия (9) – (11) сохраняются. Поскольку величина λ должна быть постоянной при любых значениях переменных r и θ , можно воспользоваться наиболее наглядным ее определением из условия нормировки функции $f(r, \theta)$ в изотропной фазе. Тогда из уравнения (15) при $f = 1/4\pi$ и $\alpha = 0$ следует, что

$$\lambda = 2\beta_{\text{изотр}}. \quad (16)$$

Наконец, исходя из выражения (3), введем величину плотности свободной энергии $f^*(\mathbf{r}) = (2l)^3 f^*(\mathbf{x}) (F = \int f^*(\mathbf{x}) d^3x = \int f^*(\mathbf{r}) d^3r)$, в расчете на объем $(2l)^3$:

$$f^*(\mathbf{r}) = T \frac{4\rho}{\pi} \left\{ -\beta(r) \int f(\mathbf{r}, \theta) \left[\alpha(r) \cos \theta + \frac{\Delta_u f^{1/2}}{f^{1/2}} \right] d^2 u + \right. \\ \left. + \beta^2(r) \frac{4}{\pi} \int \int f(\mathbf{r}, \theta_1) f(\mathbf{r}, \theta_2) |\sin \gamma| d^2 u_1 d^2 u_2 \right\}. \quad (17)$$

Перейдем теперь непосредственно к анализу полученных уравнений. Поскольку пространственная координата r в уравнение (15) явно не входит, в качестве независимой переменной наряду с углом θ будем использовать величину β . Тогда уравнение (15) с условиями (9) - (11) для каждого конкретного значения $\beta_{\text{изотр}}$, определяющего, согласно выражению (16), величину λ , дает однозначные зависимости α от β . На рис. 3 изображены три такие зависимости, полученные в результате численно-итерационного решения уравнения (15) и проходящие через три разных значения $\beta = \beta_{\text{изотр}}$. Одна из них (сплошная линия) при $\alpha = 0$, что соответствует однородным состояниям (уравнение (14)), проходит через те значения (13а) величины β , которые имеют место в существующих в равновесии изотропной и анизотропной фазах.

Теперь, используя определение (14), несложно перейти к фазовому портрету уравнения (15). На рис. 4 он представлен для искомого решения, изображенного на рис. 3 сплошной линией. Заметим, что замена знака производной $d\beta/dr$ отвечает лишь выбору направления по координате r для перехода от одного состояния к другому. Кроме того, говоря о зависимости $d\beta/dr$ от β как о фазовом портрете, мы не должны забывать об одновременном существовании в уравнении (15) угловой зависимости $f(r, \theta)$.

На рис. 5 и 6 для того же решения приведены зависимости параметра порядка и плотности свободной энергии $f^*(\mathbf{r})/T\rho$ от величины β . Как видно из рис. 5, на границе между анизотропной и изотропной фазами параметр порядка постепенно уменьшается от $\eta \approx 0.46$ до нуля. При уменьшении в поверхностном слое объемной доли ϕ полимера, а значит и величины β , до нуля происходит дальнейшее понижение параметра порядка ($\eta < 0$). Это соответствует уже упоминавшемуся изгибу полимерной цепи для "возвращения" в область с большей концентрацией и, следовательно, преобладающей ориентацией сегментов вдоль поверхности, перпендикулярной направлению градиента плотности.

Для полноты понимания полученного решения необходимо перейти от переменной β к без-

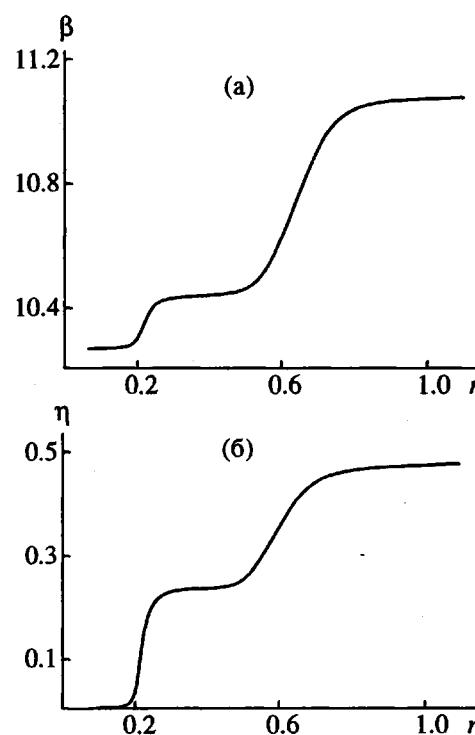


Рис. 7. Изменение величины $\beta \equiv \phi 2l/d$ (пропорциональной концентрации полимерного раствора) (а) и параметра порядка (б) на плоской, перпендикулярной оси директора, границе равновесно существующих изотропной и анизотропной фаз.

размерной пространственной координате r

$$r = r_1 + \int_{\beta_1}^{\beta} \left(\frac{d\beta}{dr} \right)^{-1} d\beta. \quad (18)$$

Точку r_1 мы можем выбрать произвольно.

Рассмотрим, как в зависимости от величины r выглядит область между равновесно существующими (при условиях (13а)) изотропной и анизотропной фазами. Обратим внимание, что (рис. 4) в области $\beta_{\text{изотр}} < \beta < \beta_{\text{анизотр}}$ существует еще одна, кроме граничных $\beta_{\text{изотр}}$ и $\beta_{\text{анизотр}}$, точка β_0 , в которой производная $d\beta/dr = 0$. Последнее условие на обычном фазовом портрете соответствует "пространственно-бесконечной" фазе. Однако, как следует из анализа возможных однородных состояний разбавленных растворов полужестких полимерных цепей (см. выше), в данной области нет устойчивых однородных состояний. Поэтому состояние системы вблизи точки β_0 , при котором $d\beta/dr \rightarrow 0$ и $df^*/dr \rightarrow 0$, назовем квазифазой. Вне указанной квазифазы ($\beta < \beta_0 - \Delta\beta$ и $\beta > \beta_0 + \Delta\beta$) флуктуации системы несущественны для нашего рассмотрения, и это давало нам право использовать приближение типа среднего поля. Между тем в непосредственной окрестности точки β_0 ($\beta_0 - \Delta\beta < \beta < \beta_0 + \Delta\beta$) даже самые небольшие

флуктуации могут быть разрушительны для квазифазы. Строго говоря, здесь приближение среднего поля неприменимо. Однако характерные для системы флуктуации $\Delta f^*(r) \sim T$ при $\rho \gg 1$ делают ширину этой области $2\Delta\beta \sim 1/\rho$ пренебрежимо малой по сравнению со всей переходной межфазовой областью (рис. 4 и 6), и в настоящей работе в рамках указанной точности ($\rho \gg 1$) мы эту область опускаем. Итоговые зависимости величины $\beta = \phi 2l/d$ и параметра порядка η от r при $\rho = 50$ изображены на рис. 7.

Как можно видеть из рис. 7, присутствие так называемой пространственно-конечной квазифазы привело к появлению дополнительной ступеньки (опушки) на диаграммах плотности и параметра порядка в межфазовой области. Напомним, что в данной работе мы численно исследовали поверхность, перпендикулярную к оси директора ЖК-фазы в случае раствора полимерных цепей с персистентным механизмом гибкости. Именно к этим двум обстоятельствам (ориентация поверхности и механизм гибкости), характеризующим рассмотренную систему, и следует отнести двуступенчатость границы. Для существенного разупорядочивания ЖК-фазы и поверхности "разворачивания" цепей в данной системе необходимо первоначальное значительное снижение концентрации полимерных звеньев, обеспечивающее свободу для массового изгибаия цепей на поверхности и приводящее к появлению описанной ступеньки на диаграммах рис. 7.

Заметим, однако, поскольку относительное уменьшение концентрации полимера в растворе при переходе из ЖК- в изотропную фазу невелико (менее 10%), межфазовое изгибание цепей не приводит к отрицательным значениям параметра порядка. Лишь на границе полимерного ЖК-раствора и чистого растворителя, что возможно, например, на поверхности внутримолекулярного жидкого кристалла, такие отрицательные значения η (рис. 5) будут иметь место. В этом случае в соответствии с рис. 4 возможно возникновение еще одной квазифазы – изотропной и,

как результат, еще одной переходной ступеньки. Более подробно структуру внутримолекулярного жидкого кристалла предполагается изучить в последующих работах.

Автор сердечно благодарен за содействие в работе А.Ю. Гросбергу и Н.В. Хрустовой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Жени П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
2. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
3. Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. // Sov. Sci. Rev. A. Phys. 1987. V. 8. P. 147.
4. Khokhlov A.R., Semenov A.N. // J. Stat. Phys. 1985. V. 38. № 1/2. P. 161.
5. Семенов А.Н., Хохлов А.Р. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 156. № 3. С. 427.
6. Vroege G.J., Lekkerkerker H.N.W. // Rep. Prog. Phys. 1992. V. 55. P. 1241.
7. Vroege G.J., Odijk T. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 9. P. 2848.
8. Chen Z.Y. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 13. P. 3419.
9. Матвеенко В.Н., Кирсанов Е.А. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 8. С. 1319.
10. Sluckin T.J., Poniewierski A. // Fluid Interfacial Phenomena / Ed. by Croxton C.A. Chap. 5.
11. Odijk T. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 6. P. 1423.
12. Гросберг А.Ю., Пахомов Д.В. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 1. С. 92.
13. Гросберг А.Ю., Пахомов Д.В. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 6. С. 1534.
14. Grosberg A.Yu., Pachomov D.V. // Liquid Cryst. 1991. V. 10. № 4. P. 539.
15. Chen Z.Y., Noolandi J. // Phys. Rev. A. 1992. V. 45. № 4. P. 2389.
16. Chen Z.Y. // Phys. Rev. E. 1993. V. 47. № 5. P. 3765.
17. Гросберг А.Ю., Жестков А.В., Кузнецов Д.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1397.
18. Гросберг А.Ю. // Биофизика. 1979. Т. 24. № 1. С. 32.
19. Kayser R.F. jr., Raveche H.J. // Phys. Rev. A. 1978. V. 17. № 6. P. 2067.
20. Odijk T. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 9. P. 2313.

Surface and Interfacial Effects in Nematic Liquid-Crystalline Structures in Polymer Solutions

D. V. Kuznetsov

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – A detailed theoretical analysis of nematic LC order in dilute polymer solutions of semirigid polymer molecules was performed. Homogeneous LC states of linear macromolecules described as persistent and freely jointed chains were analyzed numerically, without using any trial functions. Stability of the states characterized by negative order parameters was analyzed. General equations describing the concentration and orientational distributions of the segments of a semirigid persistent polymer chain at a surface or an interface of any shape and orientation were examined within the framework of the Onsager approximation; no assumption of the smallness of the order parameter was made. These equations were numerically solved for a planar interface between the truly coexisting nematic and isotropic phases for the case when the interface was perpendicular to the director.