

УДК 541.64:539.2

ПЕРЕХОД В УПОРЯДОЧЕННОЕ СОСТОЯНИЕ В ДВУМЕРНОЙ МНОГОЦЕПНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЕ С ОРИЕНТАЦИОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ¹

© 1996 г. Ю. Я. Готлиб*, А. В. Максимов**, О. Г. Максимова**

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

** Череповецкий государственный педагогический институт им. А. В. Луначарского
162600 Череповец, Советский пр., 8

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Рассмотрена анизотропная двумерная многоцепная система, состоящая из цепей, обладающих жесткостью на изгиб при наличии межцепных ориентационных взаимодействий. Константа жесткости цепи на изгиб K_1 и константа взаимодействия между цепями K_2 отличаются друг от друга. Статистические свойства рассматриваемой модели соответствуют низкотемпературному приближению для анизотропной классической модели Гейзенберга. Ориентационная корреляционная функция от расстояния r между элементами цепей убывает по степенному закону $f(r) \sim (1/r)^\gamma$. Показатель степени $\gamma = k_B T / 2\pi \sqrt{K_1 K_2}$ определяется соотношением энергий теплового движения, внутри – и межцепных взаимодействий (K_1 и K_2). Зависимость среднеквадратичных размеров $\langle h_N^2 \rangle$ полимерных цепей в рассматриваемой двумерной системе от числа элементов N в цепи имеет степенной характер $\langle h_N^2 \rangle \simeq N^{2v}$ (кроме особой точки $\gamma = 1$). В области большой упорядоченности ($\gamma < 1$) показатель $v \simeq 1 - \gamma/2$, а при малых степенях порядка ($\gamma > 1$) величина $v \rightarrow 0.5$. При переходе через значение $\gamma = 1$ резко изменяется наклон зависимости $v(\gamma)$. Рассчитана средняя восприимчивость $I(\gamma)$, отнесенная кциальному элементу цепи, для случая, когда дипольное поле воздействует на выделенную цепь. Величина I испытывает скачок при $\gamma = 1$.

ВВЕДЕНИЕ

При изучении поверхностных мезофазных полимерных структур и фазовых переходов оказывается полезным рассмотрение достаточно простых моделей двумерных полимерных систем. В работах [1–4] проведено сопоставление статистических свойств (параметров ближнего и дальнего порядка, ориентационных корреляционных функций и т.д.) для различных двумерных упорядоченных систем. Рассматривали цепи из жестких элементов [1–3], гибких квазиупругих элементов (гауссовых субцепей) [2–4] и сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной [3]. Ориентационное межцепное взаимодействие задавали в виде межмолекулярного дипольного потенциала, зависящего от взаимных ориентаций элементов [1–3] или в форме соответствующего межцепного ориентационно-деформационного квазиупругого потенциала [2–4].

В двумерных многоцепных системах, рассмотренных в работах [1–4], дальний ориентационный порядок отсутствовал. Этот результат следует из

теоремы Мермина–Вагнера–Хоэнберга для одномерных и плоских систем [5, 6], так как потенциальная энергия взаимодействия элементов (жестких или гибких сегментов цепей) инвариантна относительно непрерывной группы преобразований симметрии – группы вращений в плоскости. В этих системах в отличие от трехмерных осуществляется промежуточный тип ориентационного порядка. Упорядоченность в двумерных системах характеризуется степенным законом убывания корреляционной функции, более медленным по сравнению с экспоненциальным законом для одномерной системы.

Наличие особого типа порядка в двумерных системах отмечалось в ряде работ [7–16]. В работах [9–11] на примерах двумерных простейших моделей, в частности модели плоских ротораторов с изотропными ориентационными взаимодействиями, показано, что на больших расстояниях происходит переход от экспоненциального закона убывания корреляционной функции к степенному.

Фазовые переходы в состояние с промежуточным типом ориентационного порядка были рассмотрены также в работах [14, 15] в моделях плавления двумерных кристаллов с позиционны-

¹ Работа представлена на Международном симпозиуме “Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах” (Санкт-Петербург, 3–6 октября 1994 г.).

ми и ориентационными степенями свободы. Возможность такого фазового перехода в плоском гейзенберговском ферромагнетике обсуждали в работе [8] в связи с результатами численных расчетов восприимчивости. В дальнейшем авторы работы [12], исходя из флуктуационно-диссипативной теоремы [16], приходят к выводу, что расходимость восприимчивости ниже точки фазового перехода (перехода Стенли–Каплана – по терминологии, предложенной в работе [13]) связана с указанным особым типом порядка и степенным законом убывания корреляционной функции в двумерных системах.

Цель настоящей работы – более детальное изучение упомянутого перехода на примере анизотропной двумерной многоцепной системы, рассмотренной ранее в работах [1–3].

МОДЕЛЬ И КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ

В модельной системе цепей из жестких элементов [1–3] полная энергия внутри- и межцепного взаимодействия в низкотемпературном приближении приводится к квадратичной форме

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

где $\Phi_{n,m}$ – 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 т.д., рис. 1). В рассматриваемой модели энергетическая константа K_1 описывает жесткость полимерной цепи на изгиб, а K_2 – энергию межцепных ориентационных взаимодействий. Предлагаемая многоцепная модель, являющаяся низкотемпературным вариантом анизотропной модели Гейзенберга [6], в данной работе будет применяться для рассмотрения некоторых специфических статистических свойств полимерных систем (среднеквадратичных размеров цепей, их восприимчивости к ориентационному упорядочению).

В работах [1–3] были получены выражения для корреляционных функций $g(p, q) \equiv \langle \cos(\Phi_{n+p,m+q} - \Phi_{n,m}) \rangle$ для элементов выделенной или разных цепей системы. Для элементов, удаленных вдоль выделенной цепи с жесткостью на изгиб (K_1) на расстоянии p (в числах элементов, рис. 1), корреляционная функция $g(p, 0) \equiv g(p)$ и представляется в виде

$$g(p) = 1/[1 + (p/p^*)]^\gamma, \quad (2)$$

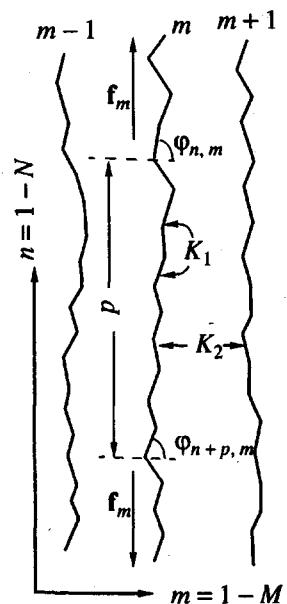


Рис. 1. Двумерная система из M цепей, состоящих из N жестких элементов. K_1 – константа жесткости цепи на изгиб, K_2 – константа межцепного ориентационного взаимодействия, $\Phi_{n,m}$ – угол, характеризующий ориентацию n -го элемента в m -й цепи в плоскости (n, m) . f_m – внешняя сила, растягивающая за концы выделенную m -цепь.

где параметр $p^* = (1/\pi)\sqrt{K_1/K_2}$ характеризует пространственный масштаб убывания корреляционной функции $g(p)$ вдоль цепи. Корреляционная функция в поперечном направлении системы (относительно ориентации цепей) $g(0, q) \equiv g(q)$ на больших расстояниях (q) между цепями также убывает по степенному закону

$$g(q) = 1/[1 + (q/q^*)]^\gamma, \quad (3)$$

но имеет другой характерный масштаб $q^* = (1/\pi)\sqrt{K_2/K_1}$. Однако показатель степени γ в выражениях (2) и (3) является одним и тем же для обоих направлений в системе (вдоль и поперек цепей) и определяется соотношением энергий теплового движения $k_B T$ и внутри- (K_1) и межцепных (K_2) взаимодействий $\gamma = k_B T / 2\pi\sqrt{K_1/K_2}$.

Для отдельной цепи ($K_2 = 0$) с конечной жесткостью на изгиб параметры p^* , γ в выражении (2) обращаются в бесконечность и величина $\ln g(p)$ приводится к виду

$$-\gamma \ln(1 + p/p^*) \approx p/a \quad (4)$$

В этом случае корреляционная функция

$$g(p)|_{K_2=0} \equiv g_0(p) = \exp(-p/a) = \eta_0^p, \quad (5)$$

$$\eta_0 = \exp(-1/a)$$

убывает по экспоненциальному закону [16, 17]. В формулах (4) и (5) величина $a = 2K_1/k_B T$ – число жестких элементов, отвечающее персистентной длине цепи. В этом случае параметр $\eta_0 = \exp(-1/a)$ определяет средний косинус угла между соседними элементами цепи при отсутствии межцепных взаимодействий ($K_2 = 0$).

В двумерной системе при $K_2 \geq K_1/\pi^2$, что отвечает условию $p^* \geq 1$, для достаточно близких элементов выделенной цепи (при $p < p^*$) также справедливо указанное приближение (4). В данном случае опять выполняется экспоненциальный закон убывания корреляционной функции (5). На этом масштабе расстояний корреляции элементов цепи в двумерной системе подобны корреляциям в одномерной линейной системе. Параметр $p^* = (1/\pi)\sqrt{K_1/K_2}$ имеет смысл характерного расстояния (в числах элементов), соответствующего проявлению истинно двумерного поведения системы. При $p > p^*$ корреляции ориентации между элементами выделенной цепи убывают по степенному закону

$$g(p) \approx (p^*/p)^\gamma, \quad p > p^*, \quad (6)$$

характерному для двумерных систем [1–16].

СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ РАЗМЕРЫ ЦЕПИ

Рассмотрим среднеквадратичные размеры $\langle h_N^2 \rangle$ длинной цепи ($N \gg 1$), состоящей из N элементов, включенной в двумерную ориентационно-упорядоченную матрицу. Для нее величина $\langle h_N^2 \rangle$ приводится к виду l (ср. с работой [17], с. 30)

$$\begin{aligned} \langle h_N^2 \rangle &\equiv l^2 \sum_{n,m=1}^N \langle (\mathbf{e}_n, \mathbf{e}_m) \rangle = \\ &= l^2 \left[N + 2 \sum_{p=1}^{N-1} (N-p) g(p) \right], \end{aligned} \quad (7)$$

где l – длина отдельного элемента, а \mathbf{e}_n – единичный вектор, направленный вдоль n -го элемента цепи ($n = 1, \dots, N$).

Выражение (2) для корреляционной функции $g(p)$ можно представить в интегральной форме, используя известное [18] соотношение для гамма-функции $(1/z)^s = \int_0^\infty dt e^{-zt} t^{s-1}/\Gamma(s)$ и полагая $s = \gamma$ и $z = 1 + p/p^*$. Тогда выражение (7) для среднеквадратичных размеров цепи в двумерной системе с ориен-

тационными взаимодействиями приводится к виду

$$\begin{aligned} \langle h_N^2 \rangle &= l^2 \int_0^\infty dt \left[N + 2 \sum_{p=1}^{N-1} (N-p) g_0(pt/\gamma a) \right] e^{-t} \times \\ &\times t^{\gamma-1}/\Gamma(\gamma) \equiv \int_0^\infty dt \rho(t) \langle h_N^2 \rangle_0(t), \end{aligned} \quad (8)$$

где $\Gamma(\gamma) = \int_0^\infty dt e^{-t} t^{\gamma-1}$ – гамма-функция, а функция

$$\rho(t) = e^{-t} t^{\gamma-1}/\Gamma(\gamma) \quad (9)$$

удовлетворяет условию нормировки $\int_0^\infty dt \rho(t) = 1$.

В интегrale (8) $\langle h_N^2 \rangle_0(t)$ – среднеквадратичные размеры изолированной линейной цепи (при $K_2 = 0$) с персистентной длиной $a^* = \gamma a/t = p^*/t$, для которой характерен экспоненциальный закон (5) убывания корреляционной функции $g_0(p, a^*)$. Вычисление величины $\langle h_N^2 \rangle_0(t)$ проводится с помощью соотношения (7) стандартным образом [17]:

$$\begin{aligned} \langle h_N^2 \rangle_0(t) &= \\ &= l^2 \left[\frac{1 + \eta_0^*}{1 - \eta_0^*} N - \frac{2\eta_0^*}{(1 - \eta_0^*)^2} + \frac{2(\eta_0^*)^{N+1}}{(1 - \eta_0^*)^2} \right], \end{aligned} \quad (10)$$

где в соответствии с выражением (5)

$$\eta_0^*(t) = \exp(-1/a^*) = \eta_0^{t/\gamma}$$

После усреднения $\langle h_N^2 \rangle_0(t)$ с функцией $\rho(t)$ из соотношения (8) для среднеквадратичных размеров цепи в двумерной системе получается выражение

$$\begin{aligned} \langle h_N^2 \rangle &= l^2 (p^*)^\gamma \{ [\zeta(\gamma, p^*) + \zeta(\gamma, p^* + 1)] N - \\ &- 2[\zeta(\gamma - 1, p^*) - p^* \zeta(\gamma, p^*) - \\ &- \zeta(\gamma - 1, N + p^*) + (p^* + N) \zeta(\gamma, N + p^*)] \} \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь $\zeta(z, r) \equiv \sum_{k=0}^\infty 1/(r + k)^z$ – обобщенная ζ -функция Римана [18], а параметры p^* и γ определены ранее (формула (2)). Для расчета зависимости $\langle h_N^2 \rangle = f(N)$ в выражении (11) при $N \gg 1$ можно провести замену всех сумм интегралами [18]. После интегрирования для величины $\langle h_N^2 \rangle$ получается соотношение

$$\begin{aligned} \langle h_N^2 \rangle &= \frac{2(p^* l)^2}{1 - \gamma} \times \\ &\times \left[\frac{(1 + N/p^*)^{2-\gamma} - 1}{2 - \gamma} - \frac{N}{p^*} \right] + R_N(\gamma) \end{aligned} \quad (12)$$

Характер асимптотического поведения $\langle h_N^2 \rangle = f(N)$ так же, как и максимальной погрешности приближения (остаточного члена) R_N , зависит от значения параметра γ . Анализ выражения (12) позволил выделить несколько типов поведения среднеквадратичных размеров $\langle h_N^2 \rangle$ как функции от числа элементов N (рис. 2).

При малых внутри- и межцепных взаимодействиях параметр $\gamma > 2$, и убывание угловых корреляций элементов цепи при $p > p^*$ осуществляется по степенному закону (6), более медленному, чем экспоненциальный закон (5). В этом случае соотношение (12) для $\langle h_N^2 \rangle$ представляется в виде

$$\langle h_N^2 \rangle = 2a\gamma Nl^2 / (\gamma - 1) + o(p^*/N) \quad (13)$$

При $\gamma > 2$ и $N/p^* \gg 1$ величина $\langle h_N^2 \rangle \sim N$, как и для гауссовой цепи. Однако погрешность к главному асимптотическому члену в выражении (13) $R_N = o(p^*/N)$ убывает медленнее с ростом N , чем для гауссовой цепи, для которой поправка имеет экспоненциальный вид $R_N \sim \eta_0^{N+1}$ (см. уравнение (10)). При $K_2 \rightarrow 0$ параметр $\gamma \rightarrow \infty$, и выражение (13) соответственно переходит в формулу $\langle h_N^2 \rangle \sim 2aNl^2$ для изолированной цепи с безразмерной персистентной длиной $1 \ll a \ll N$, для которой экспоненциальный закон (5) справедлив при всех значениях p (рис. 2, кривая 1).

В области большой упорядоченности (при $\gamma < 1$) и при $N/p^* \gg 1$

$$\langle h_N^2 \rangle \sim l^2 N^{2-\gamma} + O(N/p^*) \quad (14)$$

В состоянии полного ориентационного порядка (при $\gamma = 0$) $\langle h_N^2 \rangle = N^2 l^2$ (рис. 2, кривая 5).

Из выражения (14) следует, что при $\gamma < 1$ величина $R_N = O(N/p^*)$ имеет более низкий порядок по N , чем первое слагаемое в формуле (14), т.е. и при малых значениях γ погрешность расчета R_N не оказывается существенным образом на величине $\langle h_N^2 \rangle$ при достаточно больших значениях N .

Из соотношений (11) и (12) видно, что особыми точками для величины $\langle h_N^2 \rangle$ являются значения $\gamma_1 = 1$ и $\gamma_2 = 2$. Значение $\gamma_1 = 1$ представляет особую точку обобщенной функции Римана $\zeta(\gamma, r)$, а $\gamma_2 = 2$ — особая точка функции $\zeta(\gamma - 1, r)$ [18]. Раскрытие неопределенности по правилу Лопитала в соотношении (12) позволяет установить поведение величины $\langle h_N^2 \rangle$ в этих точках. Так, при $\gamma_1 = 1$ и при $N/p^* \gg 1$ выражение (12) для $\langle h_N^2 \rangle$ пред-

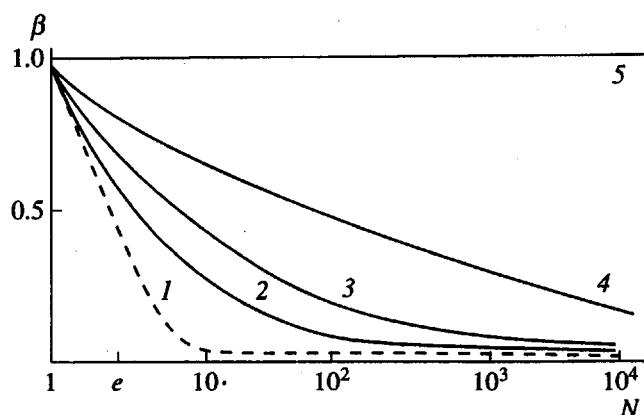


Рис. 2. Зависимость степени свернутости цепи $\beta = \sqrt{\langle h_N^2 \rangle / Nl}$ от длины цепи N в логарифмическом масштабе при значениях $\gamma = k_B T / 2\pi \sqrt{K_1 K_2} = \infty$ (1), 2 (2), 1 (3), 0.5 (4) и 0 (5); $\gamma = 0$ соответствует системе стержнеобразных молекул длиной Nl ; $\gamma = \infty$ — системе изолированных гауссовых клубков ($K_2 = 0$).

ставляется в виде

$$\langle h_N^2 \rangle = 2(p^*l)^2 (N/p^*) [\ln(N/p^*) - 1] \quad (15)$$

При $\gamma_2 = 2$ выражение для $\langle h_N^2 \rangle$ имеет асимптотическое поведение

$$\langle h_N^2 \rangle = 2(p^*l)^2 [(N/p^*) - \ln(N/p^*)] \quad (16)$$

Таким образом, в точке $\gamma_1 = 1$ величина $\langle h_N^2 \rangle$ характеризуется зависимостью $N \ln N$ от N , а в точке $\gamma_2 = 2$ в выражении для $\langle h_N^2 \rangle$ появляется логарифмическая поправка к основному члену асимптотического разложения (рис. 2, кривые 2 и 3). В промежуточной между особыми точками области $1 < \gamma < 2$ при $N/p^* \gg 1$ выражение для $\langle h_N^2 \rangle$ имеет вид

$$\langle h_N^2 \rangle = \frac{2p^*l^2\gamma}{\gamma-1} N - O(N/p^*)^\delta \quad (17)$$

При больших N/p^* в соотношении (17) величина $\langle h_N^2 \rangle \sim N$, как и для гауссовой цепи, однако поправка R_N имеет степенной вид с показателем $0 < \delta = 2 - \gamma < 1$ в отличие от гауссовой цепи, для которой соответствующая поправка как функция от N убывает по экспоненциальному закону (формула (10)).

Таким образом, при $N \rightarrow \infty$ для всех значений γ , кроме особой точки $\gamma_1 = 1$ (выражение (15)), для величины $\langle h_N^2 \rangle$ становится справедливой степенная зависимость $\langle h_N^2 \rangle = AN^{2\nu}$, характерная для те-

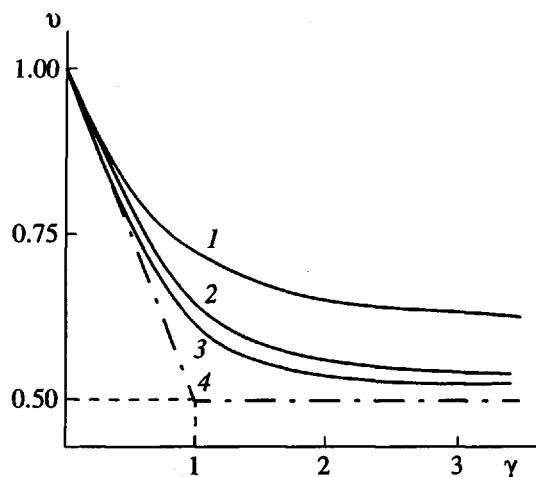


Рис. 3. Зависимость логарифмического показателя $v = d \ln \langle h_N^2 \rangle / d \ln N^2$ от отношения γ для цепей с конечной жесткостью ($a = 2K_1/k_B T = 1$) и длины из $N = 10^2$ (1), 10^4 (2) и 10^6 (3) элементов. Кривая 4 соответствует бесконечно длинным цепям ($N = \infty$). Значение $\gamma = \infty$ соответствует изолированной цепи.

ории скейлинга [19–21]. Показатель степени v , как обычно [21], можно определить из наклона зависимости $\ln \langle h_N^2 \rangle$ от $\ln N^2$

$$v = \lim_{N \rightarrow \infty} (\ln \langle h_N^2 \rangle / \ln N^2) \quad (18)$$

Использование соотношений (12) и (18) позволяет сделать вывод, что в области большой упорядоченности ($\gamma < 1$) показатель $v = 1 - \gamma/2$, а при малых степенях порядка ($\gamma > 1$) он стремится к значению 0.5 и не зависит от параметра γ (рис. 3). При переходе через значение $\gamma = 1$ резко изменяется наклон зависимости $v(\gamma)$.

Для конечных значений N следует учитывать поправку R_N к основной асимптотической формуле $\langle h_N^2 \rangle = AN^{2v}$. Функциональная зависимость R_N от величины N существенно зависит от области рассматриваемых значений γ (соотношения (13)–(17)). Соответствующая поправка допускается и в теории скейлинга [19–21].

ПОВЕДЕНИЕ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

Поведение системы при фазовом переходе определяется крупномасштабными, длинноволновыми, флуктуациями [6, 14]. Одним из наиболее простых крупномасштабных релаксационных процессов в макромолекуле является изменение вектора h длины цепи как целого. Это изменение может быть вызвано растяжением цепи за концы внешней силой f , которой соответствует потенциал дипольного типа $V_f = -\langle f, h \rangle$ [20–22].

Рассмотрим растяжение за концы только какой-нибудь одной выделенной цепи из N элементов, включенной в двумерную систему из M цепей: $f_m = f \delta_{m0}$, $m = 1, \dots, M$ (рис. 1). Этот случай воздействия реализуется, например, при диэлектрической релаксации цепи, имеющей продольную составляющую дипольного момента и находящейся в матрице из неполярных цепей. Можно ввести определение восприимчивости (податливости [20–22]), соответствующей данному типу ориентирующего воздействия внешней силы и рассчитанной на отдельный элемент цепи

$$I \equiv \lim_{f \rightarrow 0} (\langle \delta h_N \rangle^{(f)} / Nf), \quad (19)$$

где $\delta h_N = h_N - \langle h_N \rangle^{(0)}$ – флуктуация проекции h_N вектора h_N цепи на направление ориентирующей силы f от равновесного значения $\langle h_N \rangle^{(0)}$. Для изотропного распределения ориентации элементов цепей $\langle h_N \rangle^{(0)} = 0$, и $\langle \delta h_N \rangle^{(f)} \equiv \langle h_N \rangle^{(f)} = f \langle h_N^2 \rangle / k_B T + o(f/k_B T)^3$. Восприимчивость I , рассчитанная согласно определению (19) и отнесенная к элементу выделенной цепи, равна

$$I = \langle h_N^2 \rangle / Nk_B T \quad (20)$$

Выражение (20) имеет форму соотношения, выведенного для изолированной цепи ([22], с. 18), однако в нем $\langle h_N^2 \rangle$ среднеквадратичные размеры выделенной цепи, включенной в двумерную матрицу цепей. В обоих случаях при растяжении выделенной цепи за концы, ее среднеквадратичные размеры в равновесном, нерастянутом состоянии (при $f = 0$) являются мерой восприимчивости к этому типу взаимодействия. Поэтому обнаруженные особые точки величины $\langle h_N^2 \rangle$: $\gamma_1 = 1$ и $\gamma_2 = 2$ должны быть особыми точками восприимчивости (20). В случае диэлектрической релаксации полярной цепи, находящейся в окружении подобных полярных цепей, восприимчивость будет определяться уже другой характерной величиной (например, средним квадратом дипольного момента системы цепей) и соответственно может иметь другие особые точки. Такие системы будут рассмотрены авторами в следующей работе.

На рис. 4 показано поведение восприимчивости (20) для цепи с персистентной длиной $a = 1$ и конечным числом элементов $N = 10^2, 10^4, 10^6$ в зависимости от соотношения $\gamma = k_B T / 2\pi \sqrt{K_1 K_2}$. При небольших межцепенных взаимодействиях (в области $2 < \gamma < \infty$) восприимчивость практически не зависит от длины цепи N , как для изолированной полужесткой цепи с восприимчивостью $I_0 \equiv I(\gamma = \infty) = 2a$.

В области значений $1 < \gamma < 2$ при заданной жесткости цепей восприимчивость I монотонно воз-

растает с увеличением константы межцепных взаимодействий K_2 (уменьшением параметра γ). В этой области с ростом длины цепи N кривые, описывающие поведение восприимчивости (рис. 4, кривые 1–3), монотонно приближаются к асимптотической кривой (рис. 4, кривая 4), описываемой уравнением

$$I_\infty(\gamma) \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} I(\gamma, N) = 2a\gamma/(\gamma - 1) \quad (21)$$

В термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$ при $\gamma = 1$ происходит резкое изменение наклона зависимостей $v(\gamma)$ и $I(\gamma)$ (рис. 3 и 4, кривые 4). Так, согласно выражению (20), в этой точке $I \rightarrow \infty$.

Таким образом, на примере рассматриваемой двумерной модели системы цепей, как в работах [8, 12], показано, что степенной закон убывания (6) корреляционной функции приводит к расходимости восприимчивости I выделенной цепи (в данной модели к ориентационному упорядочению) ниже точки перехода ($\gamma < \gamma_c = 1$). В точке $\gamma_c = 1$ имеет место скачок восприимчивости, которому, согласно результатам работ [7–16], должен соответствовать фазовый переход, в данном случае между разупорядоченным ($\gamma > 1$) и ориентированным ($\gamma < 1$) состояниями. Этот переход может осуществляться при изменении температуры или силы взаимодействий. Исходя из критического значения $\gamma_c = 1/\pi\sqrt{a_c b_c} = 1$ в точке перехода, можно получить соотношение между параметрами жесткости $a_c = 2K_1/k_B T_c$, межцепного взаимодействия $b_c = 2K_2/k_B T_c$ и температурой T_c , при которой происходит переход $b_c = 2K_2/k_B T_c = 1/\pi^2 a_c$.

Для цепей конечной длины N этот переход размыт, т.е. происходит в некотором интервале, ширину которого Δ можно определить из условия $I(\gamma = 1, N) = I(1 - \Delta, \infty)$ (на рис. 4 показано для кривой 2). Это условие при учете соотношений (15) и (21) приводит к оценке

$$\Delta = \gamma / \ln(N/a) \quad (22)$$

Таким образом, ширина перехода Δ зависит от длины цепей N и их жесткости на изгиб a . При $N \rightarrow \infty$ величина $\Delta \rightarrow 0$, поэтому, согласно классификации, принятой в работах [6, 16, 20] этот переход подобен фазовому переходу.

Заметим, что полученное значение $\gamma_c = 1$ в точке перехода для данной модели совпадает с величиной классического критического показателя магнитной восприимчивости $I \sim |T - T_c|^\gamma$ в теории фазовых переходов в ферромагнетиках, вычисленного в предположении, что на каждый спин решетки со стороны других действует так называемое [6, 16] самосогласованное среднее поле. Недавно приближение самосогласованного поля, действующего уже на выделенную цепь в полимерной матрице, было использовано авторами в работе [23] для рассматриваемой системы цепей

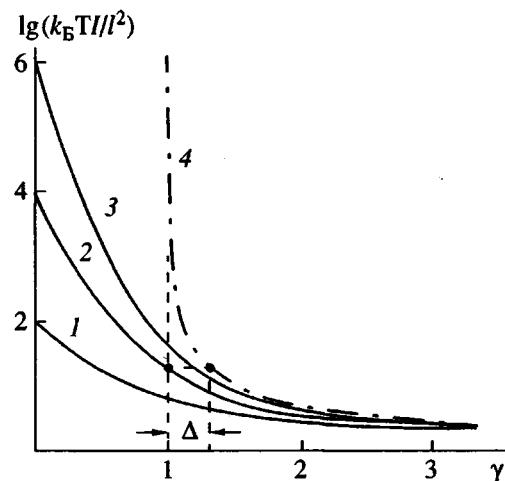


Рис. 4. Зависимость $\lg(k_B T I / l^2)$ от отношения γ для цепи с конечной жесткостью ($a = 2K_1/k_B T = 1$) и длины из $N = 10^2$ (1), 10^4 (2) и 10^6 (3) элементов. $\gamma_c = 1$ – точка фазового перехода для бесконечно длинных цепей ($N = \infty$, кривая 4). Δ – интервал перехода для цепи конечной длины (показано для кривой 2). Значение $\gamma = \infty$ соответствует изолированной цепи.

из жестких элементов. Было показано, что в точке $\gamma_c \sim 1$ это приближение приводит к фазовому переходу второго рода, причем для более гибких цепей этот переход осуществляется при больших межцепных взаимодействиях, как и в данной работе. Вопрос о порядке перехода обычно связан с анализом поведения свободной энергии или ее производных [16] и поэтому требует специального рассмотрения.

Следующей интересной задачей является определение восприимчивости системы при других типах ориентационных воздействий, отличных от рассмотренного в данной работе.

Ю.Я. Готлиб благодарит за финансовую поддержку работы Российский фонд фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5797) и Международный научный фонд (грант NT9 000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Максимов А.В., Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2521.
- Максимов А.В. // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1985.
- Максимов А.В., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 157.
- Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 312.
- Mermin D., Wagner H. // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17. P. 1133.
- Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975.

7. Moncton D., Pindak R. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 701.
8. Rushbrooke G.S., Wood P.J. // Molec. Phys. 1958. V. 1. P. 257.
9. Березинский В.А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1970. Т. 59. № 3. С. 907.
10. Березинский В.А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1971. Т. 61. № 4. С. 1144.
11. Нагаев Э.Л. // Физика твердого тела. 1985. Т. 27. № 11. С. 3270.
12. Stanley H.E., Kaplan T.A. // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17. P. 913.
13. Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. Биндера К. М.: Мир, 1982. С. 148.
14. Kosterlitz J.M., Thouless D.J. // J. Phys. C. 1973. V. 6. P. 1181.
15. Nelson D.R., Halperin B.I. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. P. 2457.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5. Ч. 1. С. 226, 471.
17. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. С. 30, 47.
18. Фихтенгольц Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. М.: Наука, 1970. Т. 2. С. 159, 783.
19. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. С. 38.
20. Grossberg A.Y., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. С. 143.
21. Фракталы в физике / Под ред. Пьетронеро Л., Тозати Э. М.: Мир, 1988. С. 106.
22. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986. С. 18, 45.
23. Максимов А.В., Готлиб Ю.Я., Соловухин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 694.

Transition to Ordered State in a Two-Dimensional Polymer System with Orientational Interaction

Yu. Ya. Gotlib, A. V. Maksimov, and O. G. Maksimova

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

*State Pedagogical Institute of Cherepovets
Sovetskii pr. 8, Cherepovets, 162600 Russia*

Abstract—An anisotropic two-dimensional multichain system composed of chains possessing bending rigidity when involved in interchain orientational interactions is considered. The constant of bending rigidity K_1 of a chain and the constant K_2 characterizing the interaction between the chains are different. Statistical properties of the considered model correspond to the low-temperature approximation for the anisotropic classical model of Heisenberg. Orientational correlation function of the distance p between the chain elements declines according to the power law $f(p) \sim (1/p)^\gamma$. The power index $\gamma = k_B T / 2\pi \sqrt{K_1 K_2}$ is determined by the contributions of the energies of thermal motion for intra- and interchain interactions (K_1 and K_2). In the considered two-dimensional system, the plot of mean-square dimensions $\langle h_N^2 \rangle$ of polymer chains versus the number of elements N in the chain is described by the power law $\langle h_N^2 \rangle \sim N^{2v}$ (except for the singular point $\gamma = 1$). In the region characterized by high order ($\gamma < 1$), the index $v \approx -\gamma/2$, whereas for low degrees of order ($\gamma > 1$), $v \rightarrow 0.5$. The slope of the $v(\gamma)$ plot sharply changes at $\gamma = 1$. Mean susceptibility $I(\gamma)$ per single chain element is calculated for an isolated chain subjected to the effect of dipolar field. The susceptibility I sustains a jumpwise change at $\gamma = 1$.