

УДК 541.64:539.2

## ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ДВУМЕРНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЕ С ДИПОЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ. МЕТОД САМОСОГЛАСОВАННОГО СРЕДНЕГО ПОЛЯ<sup>1</sup>

© 1996 г. А. В. Максимов\*, Ю. Я. Готлиб\*\*, В. А. Солоухин\*\*\*

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

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

\*\*\* Череповецкий государственный индустриальный институт  
162600 Череповец, пр. Победы, 25

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Метод самосогласованного среднего поля применен к двумерной упорядоченной полимерной системе с дипольными взаимодействиями. Получено выражение для свободной энергии системы цепей, состоящих из жестких элементов. Определены параметры фазового перехода из неупорядоченного в упорядоченное состояние и найдена их зависимость от жесткости цепи на изгиб. Сопоставлены ближний и дальний ориентационный порядок для одноцепной модели с самосогласованным средним полем и многоцепной модели с дипольными взаимодействиями соседних цепей. Метод самосогласованного среднего поля может быть применен для многоцепной системы лишь на сравнительно малых расстояниях, масштаб которых зависит от соотношения параметров, характеризующих жесткость цепи на изгиб и межцепное взаимодействие.

### ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–3] были предложены и сопоставлены статистические свойства (ближний и дальний порядок, ориентационные корреляционные функции и другие) для различных двумерных многоцепных моделей упорядоченных полимерных систем с дипольными взаимодействиями. Были рассмотрены цепи из жестких элементов, гибких квазиупругих сегментов и сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной. Межцепное ориентационное взаимодействие задавалось межмолекулярным дипольным потенциалом, зависящим от взаимной ориентации элементов цепей [1], или соответствующим ориентационно-деформационным квазиупругим потенциалом [2].

Метод самосогласованного среднего поля был использован в работах [4–8] для двумерных и трехмерных полимерных систем с квадрупольными ориентационными взаимодействиями. Этот подход позволяет рассмотреть более простую одноцепную задачу как при анализе равновесных свойств, так и для изучения динамики цепей в упорядоченном состоянии [9, 10].

В настоящей работе метод среднего поля применен для взаимодействий с дипольной симметрией. Представляется важным сравнение ближнего

и дальнего порядка в многоцепной модели [1–3] и двумерной одноцепной модели, рассматриваемой в данной работе на основе подхода среднего молекулярного поля.

*Модель: цепь из жестких элементов  
в самосогласованном среднем дипольном поле.  
Свободная энергия и параметр порядка*

В двумерной многоцепной модели [1, 3] отдельная цепь рассматривается как последовательность, состоящая из  $N$  жестких элементов с потенциалом взаимодействия

$$V_0\{\phi_n\} = -K_1 \sum_{n=1}^N \cos(\phi_n - \phi_{n-1}), \quad (1)$$

где угол  $\phi_n$  определяет ориентацию  $n$ -го элемента цепи с длиной  $l$  относительно выделенного направления (например, среднего поля, рис. 1). Константа  $K_1$  в выражении (1) характеризует жесткость цепи на изгиб [1, 3]. Выделенная цепь находится в молекулярном поле с дипольным потенциалом

$$V_1\{\phi_n\} = -\mu V \sum_{n=1}^N \cos \phi_n = -\mu V h_N/l \quad (2)$$

здесь  $h_N$  – проекция вектора  $\mathbf{b}_N$  цепи на направление этого поля. Параметр  $V$  описывает взаимо-

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

действия с другими цепями. Безразмерный параметр  $\mu$  в уравнении (2) характеризует степень дипольного порядка. Значение  $\mu$  зависит от молекулярного поля  $V$  вследствие условия самосогласования (см. ниже соотношение (5) или (7)). Полная эффективная потенциальная энергия выделенной цепи в среднем поле имеет вид

$$V_{ef}\{\phi_n\} \equiv V_0 + V_1 = -K_1 \sum_{n=1}^N \cos(\phi_n - \phi_{n-1}) - \mu V \sum_{n=1}^N \cos \phi_n, \quad (3)$$

В соответствии с методом, использованным в работах [4–10], свободная энергия цепи в среднем поле может быть представлена в форме

$$F = -k_B T \ln Z - \frac{1}{2} \langle V_1 \rangle, \quad (4)$$

где  $V_1$  – энергия ориентационного взаимодействия жестких элементов со средним полем (см. выражение (2)), а  $Z = \int d\phi_1 \dots \int d\phi_N \exp[-V_{ef}/k_B T]$  – статистическая сумма. Равновесное значение параметра  $\mu$  определяется из условий минимума свободной энергии  $F(\mu)$ :  $\partial F/\partial \mu = 0$ ,  $\partial^2 F/\partial \mu^2 > 0$ , что приводит к выражению

$$\langle \cos \phi_n \rangle \equiv f(\mu) = \mu \quad (5)$$

Уравнение (5) представляет собой условие самосогласования для среднего поля (2) дипольного типа. Таким образом, в случае дипольных ориентационных взаимодействий характеристическим параметром порядка является величина  $\mu = \langle \cos \phi_n \rangle$ , а не параметр порядка  $S = 2\langle \cos^2 \phi_n \rangle - 1$ , применяемый обычно в теории квадрупольного ориентационного упорядочения в двумерных системах [4–6].

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

В области низких температур (при  $k_B T \ll \sqrt{K_1 V}$ ) для потенциала (3) может быть использовано гармоническое приближение

$$V_{ef}^*\{\phi_n\} = \frac{1}{2} K_1 \sum_{n=1}^N (\phi_n - \phi_{n-1})^2 + \frac{1}{2} \mu V \sum_{n=1}^N \phi_n^2 \quad (6)$$

В этом приближении усреднение в выражении (5) проводится с гауссовой функцией распределения  $\rho^* \sim \exp[-V_{ef}^*/k_B T]$ , и условие самосогласования (5) сводится к трансцендентному уравнению

$$f(\mu) \equiv \exp[-1/2 \sqrt{\mu^2 q^2 + 2a\mu q}] = \mu, \quad (7)$$

где  $q = V/k_B T$ , а величина  $a = 2K_1/k_B T$  – безразмерная персистентная длина отдельной цепи с жест-

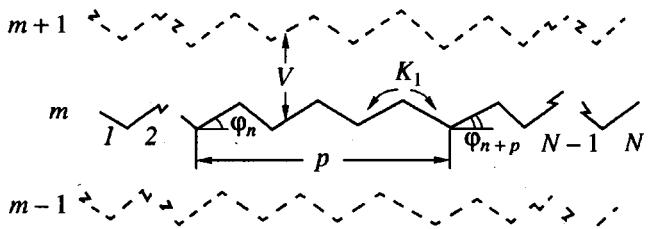


Рис. 1. Выделенная  $m$ -цепь из жестких элементов в самосогласованном среднем поле других цепей ( $m-1$  и  $m+1$  – изображены штриховыми линиями). Константа  $K_1$  характеризует жесткость цепи на изгиб. Константа  $V$  описывает взаимодействия с другими цепями. Параметр  $p$  характеризует расстояние между элементами выделенной цепи.

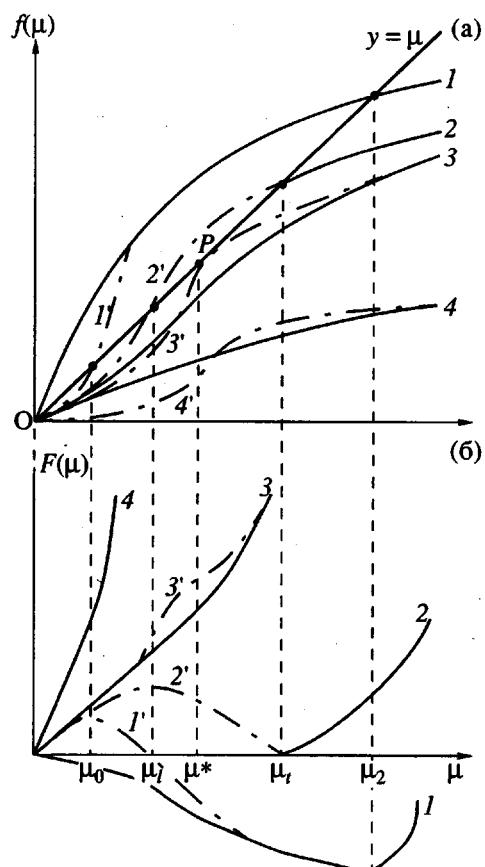


Рис. 2. Графическое решение уравнений (7) или (11) для параметра порядка  $\mu$  (а) и зависимость свободной энергии  $F(\mu)$  элемента цепи от параметра порядка  $\mu$  (б). Штрихпунктирные части кривых соответствуют низкотемпературному приближению.  $q = V/k_B T$  – параметр молекулярного поля.  $1 - q > q_c$ ,  $2 - q = q_i = q_c$ ,  $3 - q = q^*$ ,  $4 - q < q_c$ ,  $\mu_0 - \mu_2$  и  $\mu^*$  – корни уравнения (7) или (11), соответствующие точкам экстремума функции  $F(\mu)$ .

костью на изгиб (т.е.  $a$  – число элементов цепи в персистентной лине).

В работах [1–3] было показано, что гармоническое приближение (6) наиболее точно в област-

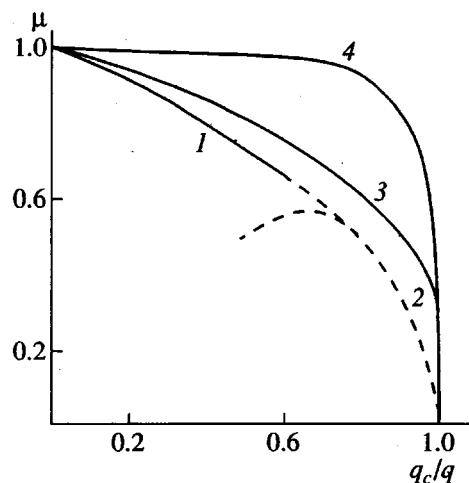


Рис. 3. Зависимость параметра порядка  $\mu$  от отношения  $q_c/q$  в низкотемпературном (1) и высокотемпературном (2) приближениях; 3 – точное решение для континуальной модели свободносоочлененной цепи ( $a = 0$ ) в самосогласованном среднем поле, 4 – решение Онзагера для решеточной модели Изинга [12].

ти очень низких температур или при большом упорядочении системы (при больших значениях параметра  $q\mu$  в уравнении (7)). В этой области (при  $q > q^*$ ) уравнение (7) имеет три решения (рис. 2а, кривая 1'). Решение  $\mu_1$  соответствует неустойчивому состоянию, поскольку в этой точке свободная энергия имеет максимум, в котором  $\partial^2F(\mu)/\partial\mu^2 < 0$  (рис. 2б, кривая 1').

Два других решения ( $\mu_0$  и  $\mu_2$ ) являются локальными минимумами свободной энергии  $F(\mu)$ , в которых  $\partial^2F(\mu)/\partial\mu^2 > 0$ . Решение  $\mu_0 = 0$  описывает изотропное состояние. Второй минимум  $\mu_2$  соответствует анизотропному состоянию с параметром порядка  $\mu = \mu_2$ . Зависимость  $\mu(q)$  в низкотемпературном приближении показана на рис. 3 (кривая 1). При  $q > q_c > q^*$  упорядоченное состояние энергетически выгоднее, чем изотропное, поскольку  $F(\mu_0) > F(\mu_2)$ , (рис. 2б, кривая 1').

Фазовый переход из анизотропного в изотропное состояние происходит при  $q = q_c > q^*$ . Величина  $q_c$  определяется из условия равенства значений свободной энергии в точках минимумов  $\mu_0$  и  $\mu_c$ , т.е.  $F(\mu_0) = F(\mu_c)$  (рис. 2б, кривая 2'). Таким образом, в гармоническом приближении (6) указанный выше переход должен быть фазовым переходом первого рода со скачком параметра порядка  $\mu = \mu_c$ . При значении  $q = q^* < q_c$  кривая  $f(\mu)$  (рис. 2а, кривая 3) касается прямой линии  $y = \mu$  в точке  $P$ , и существуют лишь два решения в уравнении (7):  $\mu_0 = 0$  и  $\mu^* \neq 0$ . Второе решение  $\mu^*$  описывает упорядоченное состояние.

При малых значениях  $q < q^*$  уравнение (7) имеет только одно решение  $\mu_0 = 0$ , соответствующее изотропному состоянию (рис. 2а, кривая 4'). Однако низкотемпературное приближение (6) является

ся неточным для описания поведения системы не только в этой области, но и в самой области фазового перехода. В данной работе это приближение будет использовано только для расчета ориентационных корреляционных функций в области, где существует дальний порядок.

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Более строгий анализ типа перехода из анизотропного в изотропное состояние может быть проведен при использовании высокотемпературного приближения (при  $q\mu \ll 1$ ) для потенциала (3). В этом случае выражение (2) может быть рассмотрено как малое возмущение для внутрицепного потенциала (1). Свободная энергия (4) в высокотемпературном приближении может быть разложена в ряд по степени малости параметра  $q$

$$F = F_0 + (1/2)q\mu^2(1 - q/q_c) + O(q^4\mu^4) \quad (8)$$

В выражении (8)  $F_0$  – свободная энергия элемента изолированной цепи ( $q = 0$ ). Значение  $q_c$  в формуле (8) равно

$$q_c = N / \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle \cos \varphi_n \cos \varphi_m \rangle = 2I^2 N / \langle h_N^2 \rangle_0, \quad (9)$$

где  $\langle h_N^2 \rangle_0$  – среднеквадратичные размеры изолированной цепи, состоящей из  $N$  элементов длиной  $l$  [11]

$$\langle h_N^2 \rangle_0 / l^2 = [(1 + \eta_0) / (1 - \eta_0)] N - 2\eta_0 [(1 - \eta_0^N) / (1 - \eta_0)^2] \quad (10)$$

В соотношении (10) величина  $\eta_0 = \exp(-1/a)$  представляет собой значение среднего косинуса угла между соседними элементами цепи с персистентной длиной  $a$  в отсутствие межцепных взаимодействий (при  $q = 0$ ). В высокотемпературном приближении (8) условие самосогласования (5) имеет вид

$$\mu = \langle \cos \varphi_n \rangle \equiv f(\mu) = (q\mu/q_c) + (q\mu/q_c)^3 + O[(q\mu/q_c)^5]; \quad (q\mu/q_c) < 1 \quad (11)$$

При  $q < q_c$  (или  $T > T_c$ ) существует только одно решение уравнения (11):  $\mu_0 = 0$ , соответствующее изотропному состоянию (рис. 2а, кривая 4). Значение  $q = q_c$  в выражениях (8) и (11) – это точка Кюри или точка потери устойчивости изотропной фазы. В этой точке выполняется условие

$[\partial^2F(\mu)/\partial\mu^2]_{\mu_0=0} = 0$  (рис. 2б, кривая 2). При  $q > q_c$  ( $T < T_c$ ) уравнение (11) имеет два решения:  $\mu_0 = 0$  и  $\mu_2 > 0$  (рис. 2а, кривая 1). Теперь  $\mu_0$  является локальным максимумом свободной энергии  $F(\mu)$ ,

поскольку при  $q > q_c$   $[\partial^2 F(\mu)/\partial \mu^2]_{\mu_0=0} < 0$  и изотропная фаза уже не является стабильной. Решение  $\mu_2$  соответствует минимуму свободной энергии (рис. 2б, кривая 1) и описывает устойчивую упорядоченную фазу с параметром порядка  $\mu = \mu_2$  (рис. 3, кривая 2). В области фазового перехода (при  $q\mu < q_c$ ) уравнение (11) сводится к соотношению  $\mu \sim \sqrt{1 - (q/q_c)} = \sqrt{1 - (T_c/T)}$ , которое совпадает с выражением для спонтанной намагниченности, полученным при использовании метода среднего поля в теории ферромагнетиков [12] при  $T > T_c$ .

В соответствии с соотношением (9) параметр  $q_c = V/k_B T_c$  связан со среднеквадратичными размерами  $\langle h_N^2 \rangle_0$  изолированной цепи (при  $q = 0$ ). Для полужестких, но достаточно длинных гауссовых цепей с конечной жесткостью на изгиб ( $N \gg a \gg 1$ ) величина  $\langle h_N^2 \rangle_0 \sim Nl^2[(1 + \eta_0)/(1 - \eta_0)]$  (см. выражение (10)) и

$$q_c(a) = V/k_B T_c = 2(1 - \eta_0)/(1 + \eta_0), \quad (12)$$

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

Зависимость  $q_c(a)$  изображена на рис. 4. С ростом параметра жесткости цепи  $a$  фазовый переход в упорядоченное состояние происходит при меньших межцепных взаимодействиях. В общем случае для цепи с конечной контурной длиной  $Nl$  параметр  $q_c = V/k_B T_c$  уменьшается от значения  $q_{c0} = 2$  для свободносочлененных цепей ( $a = 0$ ) до значения  $q_{c\infty} = 2/N$  для жестких стержней длиной  $Nl$  ( $a = \infty$ ).

Из выражения (12) можно получить соотношение между температурой перехода  $T_c$  и энергетическими константами  $K_1$  и  $V$  для длинных цепей с  $N \gg a \gg 1$ . В этом случае в уравнении (12)  $\eta_0 = 1 - 1/a$  и  $q_c = 2/a$ . Для термотропной упорядоченной системы константа  $V$  имеет смысл энергии взаимодействия и слабо зависит от температуры. Следовательно, получается такая оценка для температуры Кюри:  $T_c \approx a_c V/2k_B$ . Учитывая последнее соотношение и определение  $a_c = 2K_1/k_B T_c$ , мы имеем  $T_c \approx \sqrt{K_1 V}/k_B$ . Подобное соотношение было получено в работе [3] для двумерной многоцепной модели, если предположить, что константа межцепного взаимодействия  $K_2 \sim V$  (ср. с соотношением (20)).

### ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМЫ В БЛИЗИ ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Согласно низкотемпературному приближению, фазовый переход в двумерной модели цепей из жестких элементов является фазовым переходом первого рода. Результаты точного расчета

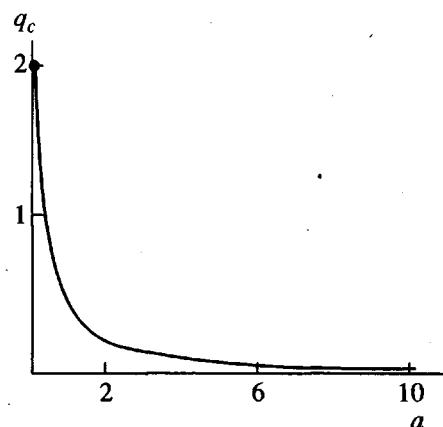


Рис. 4. Зависимость параметра фазового перехода  $q_c = V/k_B T_c$  от жесткости цепи на изгиб  $a = 2K_1/k_B T$ .

свободной энергии  $F(\mu)$  и зависимостей  $f(\mu)$  в уравнении (5) для свободносочлененной цепи ( $a = 0$ ) показывают, что эти кривые имеют несколько другую форму, чем соответствующие S-образные зависимости, полученные в гармоническом приближении (6), особенно при малых значениях параметров  $q$  и  $\mu$  (штрихпунктирные части кривых на рис. 2). Форма этих кривых более характерна для фазового перехода второго рода. На рис. 2 высокотемпературные продолжения (экстраполяции) соответствующих зависимостей  $f(\mu)$  и  $F(\mu)$  изображены сплошными линиями.

В случае цепей с произвольной жесткостью при изгибе ( $a \neq 0$ ), согласно теории фазовых переходов Ландау [12], этот переход должен быть также фазовым переходом второго рода, поскольку в разложении (8) коэффициент при  $q^3$  равен нулю. Вблизи точки перехода (при  $q \geq q_c$ ) следует использовать более точное высокотемпературное приближение (8), которое в этой области более соответствует результатам строгих вычислений (например, для  $a = 0$ ). Таким образом, фазовый переход в двумерной системе цепей из жестких элементов с дипольными взаимодействиями в приближении самосогласованного среднего поля является фазовым переходом второго рода, как и в соответствующих системах с квадрупольными взаимодействиями [4–6]. Этот вывод также подтверждается точным расчетом зависимости  $\mu(q)$  для свободносочлененных цепей ( $a = 0$ , рис. 3, кривая 3). Для рассматриваемой в данной работе модели, как и для всех систем, в которых происходит фазовый переход второго рода [12], отсутствует скачок параметра порядка  $\mu$  в точке перехода  $q_t = q_c$ .

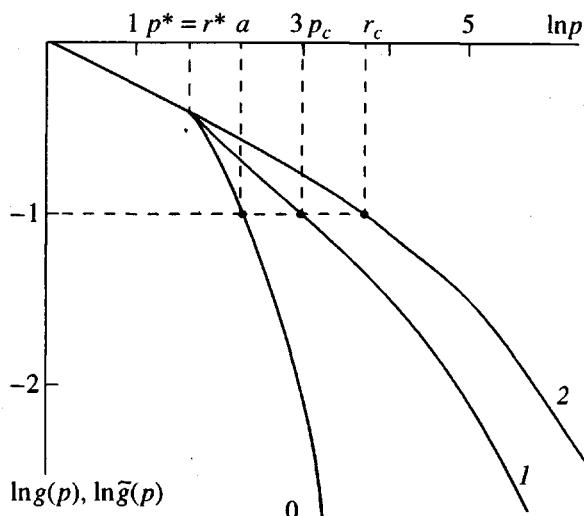


Рис. 5. Зависимость логарифма перенормированной корреляционной функции  $\tilde{g}(p)$  и корреляционной функции  $g(p)$  для цепей с заданной жесткостью на изгиб ( $a = 2K_1/k_B T = 10$ ) и межцепным взаимодействием ( $b = 2K_2/k_B T = 0.04$ ) от логарифма расстояния  $p$  между элементами цепи в модели самосогласованного среднего поля (1) и многоцепной модели (2). Кривая 0 соответствует изолированной цепи ( $b = 0$ ).

## ОРИЕНТАЦИОННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ

Ориентационная корреляционная функция  $g(p) = \langle \cos(\varphi_{n+p} - \varphi_n) \rangle$  в рассматриваемой системе с дальним порядком имеет особый тип поведения. При  $q > q_c$  и  $p \rightarrow \infty$  функция  $g(p)$  стремится к конечному предельному значению  $g(\infty) = \mu^2 \neq 0$ , где значение параметра порядка  $\mu$  получается из решения уравнения (5). Следовательно, удобно ввести функцию  $\tilde{g}(p) = g(p) - g(\infty)$  или перенормированную корреляционную функцию

$$\begin{aligned}\tilde{g}(p) &\equiv [g(p) - g(\infty)]/[g(0) - g(\infty)] = \\ &= [g(p) - \mu^2]/(1 - \mu^2),\end{aligned}\quad (13)$$

характеризующую корреляции флуктуаций ориентаций элементов относительно их среднего значения  $\mu$ . В функциях  $\tilde{g}(p)$  и  $g(p)$  величина  $p$  определяет "расстояние" (в числах элементов) вдоль цепи между элементами. При  $p = 0$  значение  $\tilde{g}(0) = 1$ , и  $\tilde{g}(\infty) = 0$  при  $p \rightarrow \infty$ .

В низкотемпературном приближении корреляционная функция  $g(p) = \langle \cos(\varphi_{n+p} - \varphi_n) \rangle$  имеет следующий вид:

$$g(p) = \mu^{2[1-(1-\delta)^p]}, \quad (14)$$

где  $0 \leq \delta = \sqrt{(q\mu/a)^2 + 2q\mu/a} - (q\mu/a) \leq 1$ .

Перенормированная корреляционная функция (13) на малых расстояниях  $0 \leq p \leq p^* = (2/\delta) - 1$  вдоль цепи и при малых степенях порядка ( $\mu q \ll 1$ )

имеет экспоненциальное поведение (рис. 5, кривая 1 при  $p \leq p^*$ )

$$\tilde{g}(p) \approx \eta^p, \quad 0 \leq p \leq p^* \quad (15)$$

В уравнении (15) величина  $\eta = \langle \cos(\varphi_{n+1} - \varphi_n) \rangle = \exp(-1/p_c)$  — средний косинус угла между соседними элементами цепи с эффективной персистентной длиной  $p_c$  в самосогласованном среднем поле

$$p_c = a[1 + (q\mu/2a)][1 + 1/\sqrt{1 + (2a/q\mu)}] \geq a \quad (16)$$

При  $q\mu/a \gg 1$  эффективная персистентная длина  $p_c \sim q\mu$  возрастает с увеличением параметра порядка  $\mu$ . Это означает, что корреляции флуктуаций ориентаций элементов увеличиваются с ростом величины среднего поля (рис. 6, кривая 1).

Для достаточно удаленных элементов ( $p > p^*$ ) корреляционная функция (13) имеет асимптотическое поведение

$$\tilde{g}(p) \approx (1 - \delta)^p C(\mu) \quad p > p^*, \quad (17)$$

где параметр  $\delta$  определяется выражением (14), а коэффициент  $C(\mu) = [1/\mu^2] - 1]^{-1} \ln(1/\mu^2)$ . При больших степенях порядка ( $\mu q \gg 1$ ) показатель  $1 - \delta \sim a/q\mu \ll 1$ , и значение коэффициента  $C(\mu)$  в соотношении (17) стремится к единице. В этом случае при  $p > p^*$  функция  $\tilde{g}(p) = (a/q\mu)^p$ , т.е. снова убывает по экспоненциальному закону, однако более быстро, чем соответствующая функция (15) при  $p \leq p^*$ , поскольку при  $q\mu \gg 1$  величина  $\eta = \exp(-1/q\mu) = 1 - 1/q\mu$  (рис. 5, кривая 1). Переход от одного экспоненциального закона поведения (15) к другому (17) происходит при значении  $p = p^* = (2/\delta) - 1$ .

В высокотемпературной области (при  $q\mu/a \ll 1$ ), т.е. при малых межцепных взаимодействиях или при сравнительно большой жесткости цепи на изгиб величина  $\eta \rightarrow \eta_0 = \exp(-1/a)$ , и выражение (15) сводится к закону

$$\tilde{g}(p) \rightarrow g_0(p) = \exp(-p/a) = \eta_0^p, \quad (18)$$

характерному [11, 12] для изолированной линейной цепи с персистентной длиной  $a$  (рис. 5, кривая 0).

## СРАВНЕНИЕ МНОГОЦЕПНОЙ МОДЕЛЬЮ И ПРИБЛИЖЕНИЕМ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

В работах [1, 3] было показано, что для двумерных многоцепных систем ориентационная корреляционная функция  $g(p)$  стремится к нулю при  $p \rightarrow \infty$ . Это означает, что в системах дальний ориентационный порядок не может существовать ни при каких температурах, кроме  $T = 0$ , в отличие от приближения самосогласованного среднего поля. При  $p > p^*$  убывание функции  $\tilde{g}(p)$

в рассматриваемой модели (рис. 5, кривая 1) происходит более быстро по сравнению со степенным законом поведения соответствующей функции  $\tilde{g}(p)$  в многоцепной модели [1, 3] (кривая 2). Однако функция  $\tilde{g}(p)$  убывает более медленно, чем экспоненциальная зависимость (18) для изолированной цепи (рис. 5, кривая 0).

В многоцепной модели также существует характерное расстояние  $r^* = (1/\pi)\sqrt{K_1/K_2}$ , с которого начинает проявляться степенной закон убывания корреляционной функции  $g(p)$ . Напомним, что в этой модели [1, 3] константы  $K_1$  и  $K_2$  описывают внутри- и межцепные взаимодействия соответственно. Зависимость  $V(K_2)$  между константами межцепного взаимодействия  $V$  и  $K_2$  в соответствующих моделях можно получить, если сравнить начальные наклоны функций  $\ln \tilde{g}(p)$  и  $\ln g(p)$  в области  $p < p^* \sim r^*$  (рис. 5). Приравнивая характерные расстояния  $r^*$  и  $r^*$ , мы получим соотношение между параметрами  $y = (q\mu/a)$  и  $r^* = (1/\pi)\sqrt{K_1/K_2}$  в обеих моделях

$$p^* = (2/\delta) - 1 = \sqrt{1 + (2/y)} = r^* \quad (19)$$

Напомним, что параметр  $p$  в выражениях (14)–(18) характеризует число элементов и, следовательно, является целым, т.е.  $p \geq 1$ . В соответствии с уравнением (19) сравнение одно- и многоцепной моделей возможно лишь при  $p^* = r^* = (1/\pi)\sqrt{K_1/K_2} \geq 1$ , причем  $r^* = 1$  только при значении  $y = (q\mu/a) = \infty$ , т.е. аналогия в виде соотношения (19) между многоцепной моделью и приближением среднего поля может быть сделана лишь для достаточно жестких цепей при сравнительно слабых межцепных взаимодействиях.

Таким образом, наилучшее соответствие между сравниваемыми моделями должно получиться при  $r^* \gg 1$ , что приводит к условию  $K_2 \ll K_1/\pi^2$ . В этом случае решение уравнения (19)  $y^* = 2/r^{*2}$ . Для сильно упорядоченной системы (при  $\mu \sim 1$ ) получается следующее соотношение между энергетическими константами межцепного взаимодействия в обеих моделях:

$$V \sim 4\pi^2 K_2, \quad (K_2 \ll K_1/\pi^2) \quad (20)$$

Как показано выше, в приближении самосогласованного среднего поля для цепи с  $1 \ll a \ll N$  температура фазового перехода  $T_c$  определяется выражением  $T_c \sim \sqrt{K_1 V}/k_B$ . Следовательно, соотношение (20) приводит к тем же самым оценкам:  $T_c \sim 2\pi\sqrt{K_1/K_2}/k_B$  или  $\gamma_c \equiv k_B T_c / 2\pi\sqrt{K_1/K_2} \approx 1$ , которые были получены в работе [3] для двумерной многоцепной модели.

Однако при достаточно сильных межцепных взаимодействиях ( $K_2 > K_1/\pi^2$ ) или низких темпера-

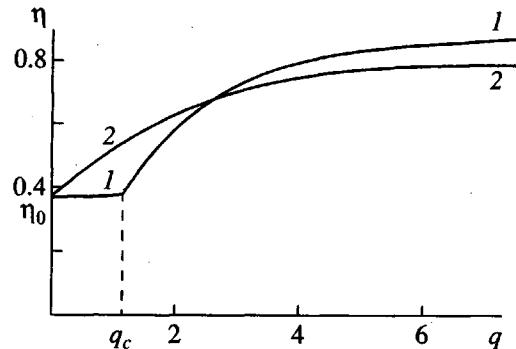


Рис. 6. Зависимость среднего косинуса угла между соседними элементами цепи  $\eta$  при заданной жесткости цепи на изгиб ( $a = 2K_1/k_B T = 1$ ) от параметра межцепного взаимодействия ( $q = V/k_B T$ ) для модели самосогласованного среднего поля (1) и многоцепной модели (2). Значение  $\eta(0) = \eta_0$  соответствует отдельной цепи.

турах, когда параметр  $r^* < 1$ , уже при малых значениях  $p$  проявляется существенное различие в поведении корреляционных функций  $\tilde{g}(p)$  и  $g(p)$  в соответствующих моделях. В этом случае в многоцепной модели степенной закон убывания функции  $g(p)$  должен осуществляться сразу же со значением  $p = 1$ . Следовательно, сравнение начальных наклонов функций  $\ln \tilde{g}(p)$  и  $\ln g(p)$  в обеих моделях не может быть проведено путем приравнивания характерных параметров моделей  $r^*$  и  $p^*$  в виде (19).

Тем не менее, при достаточно сильных межцепных взаимодействиях степени ближнего порядка в обеих моделях должны быть асимптотически близки друг к другу. Это свойство опять означает подобие начальных наклонов функций  $\ln \tilde{g}(p)$  и  $\ln g(p)$  в области малых значений  $p$ , тем более при  $p = 1$ . Следовательно, в данном случае необходимо сравнить значения среднего косинуса  $\eta$  угла между соседними элементами цепи в обеих моделях (рис. 6). Выражение (14) при  $p = 1$  и  $q = V/k_B T \gg 1$  имеет вид

$$\eta \equiv g(1) \approx \exp(-1/\mu q) \quad (21)$$

Для многоцепной модели при  $\gamma = k_B T/2\pi\sqrt{K_1/K_2} \ll 1$  или при  $K_2/k_B T \gg k_B T/4\pi^2 K_1$  выполняется соотношение  $\eta = \exp(-2\gamma)$ . Одно соответствует выражению (21), если между константами межцепного взаимодействия в обеих моделях существует соответствие

$$V - \pi\sqrt{K_1 K_2}, \quad (K_2/k_B T \gg k_B T/4\pi^2 K_1) \quad (22)$$

Соотношение (22) отличается от выражения (20), полученного ранее для системы жестких цепей со сравнительно слабыми межцепными взаимодействиями. При достаточно сильных взаимо-

действиях между цепями параметр самосогласованного среднего поля  $V$  зависит не только от константы межцепного взаимодействия  $K_2$ , но и от жесткости цепи при изгибе,  $K_1$ .

Таким образом, на малых масштабах модель с самосогласованным средним полем может соответствовать многоцепной модели как при сильных, так и при слабых межцепных взаимодействиях. Для систем с большой упорядоченностью многоцепную модель необходимо применять главным образом при описании крупномасштабных свойств. С другой стороны, в области малого порядка некоторые свойства, особенно динамические, более удобно рассматривать в рамках приближения самосогласованного среднего поля.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Максимов А.В., Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2521.
2. Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 312.
3. Готлиб Ю.Я., Максимов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 157.
4. Меркурьева А.А., Медведев Г.А., Бирштейн Т.М., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 961.
5. Меркурьева А.А., Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 141.
6. Birshstein T.M., Borisov O.V., Mercur'eva A.A., Zhulinina E.B. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1991. V. 85. P. 38.
7. Rusakov V.V., Shliomis M.I. // J. Phys. Lett. 1985. V. 46. P. 935.
8. Готлиб Ю.Я., Медведев Г.А., Карпов Е.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1136.
9. Gotlib Y.Y. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1989. V. 80. P. 245.
10. Gotlib Y.Y., Medvedev G.A., Fridrikh S.V. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 52. P. 209.
11. Флори П. // Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. С. 31, 419.
12. Ландау Л.Д., Лицшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5. Ч. 1. 431, 475, 486.

### Orientational Ordering in Two-Dimensional Polymer System with Dipole Interactions. The Self-Consistent Mean-Field Approach

A. V. Maksimov, Yu. Ya. Gotlib, and V. A. Soloukhin

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

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

*State Industrial Institute of Cherepovets  
pr. Pobedy 25, Cherepovets, 162600 Russia*

**Abstract**—The self-consistent mean-field approach was applied to a two-dimensional ordered polymer system with dipole interactions. Expression for the free energy was derived for a system of chains composed of rigid elements. Parameters of the phase transition from the disordered state to the ordered state and their dependence on the bending rigidity of a chain were obtained. Short-range and long-range orientational order of the single-chain model with a self-consistent mean field was compared with the order in the multichain model with lateral dipole interactions between the neighboring chains. The self-consistent mean-field approach can be used for a multichain system at relatively short distances, the scale of which depends on the ratio between the parameter of bending rigidity of a chain and the parameter describing the interaction between the chains.