

УДК 541.64.539.2

СОПОСТАВЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИОННЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ ДВУМЕРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ С МЕЖЦЕПНЫМИ ОРИЕНТАЦИОННЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ И ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ С ОБЪЕМНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ¹

© 1999 г. А. В. Максимов*, Ю. Я. Готлиб**, О. Г. Максимова*, Е. М. Егорова*

* Институт математики, физики и информатики,
Череповецкий государственный университет
162600 Череповец, Советский пр., 8

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

Поступила в редакцию 19.08.98 г.
Принята в печать 04.12.98 г.

Рассмотрены некоторые статистические свойства двумерных ориентационно упорядоченных полимерных систем, состоящих из цепей с жесткими элементами. Использован низкотемпературный вариант анизотропной классической модели планарных роторов. Цепи находятся в сильно вытянутых конформациях вследствие больших ориентационных взаимодействий. Корреляции ориентации элементов, достаточно удаленных вдоль данной цепи, убывают по степенному закону. Проведено сопоставление внутрицепных ориентационных корреляционных функций и среднеквадратичных размеров цепей в двумерных ориентационно упорядоченных системах и в полимерных системах с объемными взаимодействиями, в которых также имеет место степенной асимптотический закон убывания корреляций. Обсуждается физический смысл аналогии и различия между параметрами многоцепных моделей с ориентационными взаимодействиями и соответствующих величин в теории исключительного объема, исследованных ранее большим числом авторов.

ВВЕДЕНИЕ

Примерами двумерных ориентационно упорядоченных полимерных систем могут быть поверхности или слоевые мезофазные структуры: тонкие и толстые пленки, мембранны и т.д. При теоретическом изучении конформационной статистики полимерных цепей, находящихся в ориентированном состоянии, используются [1, 2] классические модельные системы упорядоченных спинов, применявшиеся ранее в теории ферромагнетиков: модели Изинга и Гейзенберга [3–5]. Для описания упорядоченных двумерных полимерных систем в работах автора [6–8] был использован анизотропный

вариант другой модели кооперативной системы с ориентационными взаимодействиями – модели плоских роторов [9]. В этой модели в качестве роторов рассматривались жесткие элементы цепей, потенциальная энергия взаимодействия которых имеет вид

$$H = -K_1 \sum_{n,m} \cos(\Phi_{n,m} - \Phi_{n-1,m}) - \\ - K_1 \sum_{n,m} \cos(\Phi_{n,m} - \Phi_{n,m-1}), \quad (1)$$

где угол $\Phi_{n,m}$ определяет ориентацию n -го элемента, расположенного в m -й цепи “квазирешетки” ($n = 1, \dots, N; m = 1, \dots, M$; рис. 1). Энергетическая константа K_1 вдоль “продольного” криволинейного

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33833 и 98-03-33361а), Программы поддержки научных школ Российской Федерации (грант 96-15-97401) и Международной Соросовской программы образования в области точных наук (грант d 97-94).

направления l "квазирешетки" описывает внутривицепные взаимодействия, а соответствующая (в "поперечном" направлении t) константа K_l – межцепные ориентационные взаимодействия. Эти константы, описывающие различные взаимодействия, могут значительно отличаться друг от друга, т.е. модель в общем случае является анизотропной. Константа K_l связана с термодинамической жесткостью цепи на изгиб, характеризуемой соответствующей персистентной длиной, определяющей средний косинус угла между соседними элементами изолированной цепи ($K_l = 0$, см. ниже формулы (10) и (11) соответственно).

В предыдущих работах [6–8] в низкотемпературном приближении для потенциала (1) было рассмотрено поведение внутри- и межцепных ориентационных корреляционных функций

$$g(p, q) = \langle \cos(\Phi_{n+p, m+q} - \Phi_{n, m}) \rangle, \quad (2)$$

определенная средний косинус угла между элементами цепей, удаленными друг от друга на расстояния p и q (в числах элементов) вдоль соответствующих направлений "квазирешетки" (рис. 1).

В работах [2, 10–13] в высокотемпературном приближении была обнаружена аналогия статистических свойств изотропных многочастичных моделей с ориентационными взаимодействиями (Гейзенберга [2, 10] и Изинга [11–13] соответственно) и моделей самонепересекающихся случайных блужданий, применяемых для описания конформационных свойств полимерных цепей в теории исключенного объема. Основной задачей данной работы является анализ соответствия законов корреляций и связанных с ними статистических свойств двумерных многоцепных систем с анизотропным потенциалом ориентационных взаимодействий (1) в низкотемпературном приближении и полимерных систем с объемными взаимодействиями.

СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ РАЗМЕРЫ ЦЕПЕЙ В ДВУМЕРНЫХ ОРИЕНТАЦИОННО УПОРЯДОЧЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Вектор длины m -й цепи, состоящей из N элементов, задается величиной

$$\mathbf{h}_N^{(m)} = b \sum_{n=1}^N \mathbf{e}_{n, m} \quad (3)$$

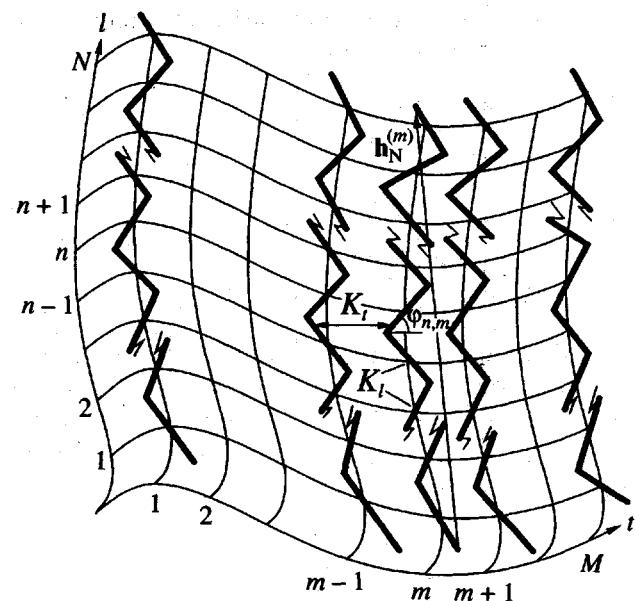


Рис. 1. Модель двумерной анизотропной многоцепной системы, состоящей из M цепей из N жестких элементов. Энергетическая постоянная K_l характеризует жесткость цепи на изгиб; K_i – постоянная межцепного ориентационного взаимодействия; угол $\Phi_{n, m}$ определяет ориентацию n -го элемента, расположенного в m -й цепи, относительно выделенного в плоскости "квазирешетки" (l, t) направления.

Ее значение вычисляется вдоль "продольной" криволинейной координатной линии (l на рис. 1). В соотношении (3) $\mathbf{e}_{n, m}$ – это единичный вектор, направленный вдоль n -го элемента длиной b , находящегося в m -й цепи. Для системы, состоящей из достаточно большого числа цепей ($M \gg 1$), среднеквадратичные размеры какой-нибудь цепи не зависят от ее положения в системе (индекса m) и вычисляются по формуле

$$\langle h_N^2 \rangle = b^2 \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N \langle \mathbf{e}_{n, m} \mathbf{e}_{n'} \rangle \quad (4)$$

Средние значения $\langle (\mathbf{e}_n \mathbf{e}_{n'}) \rangle = \langle \cos(\varphi_n - \varphi_{n'}) \rangle$ в выражении (4) для достаточно длинных цепей ($N \gg 1$) зависят только от расстояния $p = |n - n'|$ между элементами вдоль цепей и поэтому $\langle h_N^2 \rangle$ представляется в виде

$$\langle h_N^2 \rangle = b^2 \left[N + 2 \sum_{p=1}^{N-1} (N-p) g_l(p) \right] \quad (5)$$

В низкотемпературном приближении для анизотропного гамильтониана (1)

$$H^* = \frac{1}{2} K_l \sum_{n,m} (\Phi_{n,m} - \Phi_{n-1,m})^2 + \frac{1}{2} K_t \sum_{n,m} (\Phi_{n,m} - \Phi_{n,m-1})^2 \quad (6)$$

для рассматриваемой двумерной системы с ориентационными взаимодействиями внутрицепная корреляционная функция $g_t(p) = g(p, q=0) = \langle \cos(\Phi_{n+p,m} - \Phi_{n,m}) \rangle$, входящая в соотношение (5), убывает по степенному закону [7, 8]

$$g_t(p) = (1 + p/p^*)^{-\gamma} \quad (7)$$

Показатель γ равен отношению энергии теплового движения ($k_B T$) к среднегеометрическому значению от энергетических констант внутри- и межцепных взаимодействий (в формулах (1) и (6) K_l и K_t соответственно)

$$\gamma = k_B T / 2\pi\sqrt{K_l K_t} \quad (8)$$

Поведение внутрицепной корреляционной функции в выражении (7) зависит как от параметра $p^* = 1/\pi\sqrt{K_l/K_t}$, так и от показателя степени $\gamma = p^*/a$. Значение p^* определяется анизотропией ориентационных взаимодействий и характеризует пространственный масштаб убывания корреляционной функции $g_t(p)$ вдоль цепи. На достаточно малых расстояниях ($p < p^*$) зависимость (7) сводится к экспоненциальной форме

$$g_0(p) = \exp(-p/a) = \eta_0^p, \quad (9)$$

характерной для одномерных (линейных [14]) систем, в данном случае для отдельной цепи ($K_t = 0$) с конечной жесткостью на изгиб, связанной с эффектами ближнего порядка ("линейной памятью" [15]). Параметр η_0 в формуле (9) определяет средний косинус угла между соседними элементами ($p = 1$)

$$\eta_0 = \exp(-1/a) \quad (10)$$

и выражается через безразмерную персистентную длину (в числах элементов) изолированной цепи

$$a = 2K_l/k_B T \quad (11)$$

При достаточно больших расстояниях ($p > p^*$) между элементами вдоль выделенной цепи внутрицепная корреляционная функция (7) убывает по степенному асимптотическому закону вплоть до нулевого значения (при $p \rightarrow \infty$)

$$g_t(p) \approx (p^*/p)^\gamma \quad (12)$$

Степенной закон убывания корреляционной функции (12) характерен для низкотемпературного поведения большинства двумерных низкомолекулярных модельных систем, например, для континуальной модели нематического жидкого кристалла в одноконстантном приближении [16] для потенциала Франка–Озеена–Цохера, магнетика с легкой осью намагничивания, Бозе-жидкости, изотропного ферромагнетика Гейзенберга [14] и других двумерных систем [17]. Однако энергетические постоянные K_l и K_t для всех этих моделей имеют разный физический смысл.

На возможность существования степенного закона (12) убывания внутрицепных корреляций для полимерных систем указывал еще Флори в теории исключенного объема (работа [18], с. 47). Данный закон может выполняться и для отдельной изолированной цепи при наличии объемных взаимодействий, приводящих к эффектам дальнего порядка. Аналогия, вытекающая из этого соответствия законов корреляций, будет обсуждаться далее в настоящей работе.

Таким образом, параметр p^* характеризует положение области экспоненциального поведения внутрицепной корреляционной функции $g_t(p)$ (при $p < p^*$). Существенно, что он не зависит от температуры, а определяется только анизотропией внутри- и межцепных взаимодействий. Величину характеристического параметра p^* можно принять за размеры "ориентационного блока", внутри которого сохраняются слабые корреляции ориентации (убывающие по экспоненциальному закону (9)), характерные для индивидуальной цепи, хотя она уже включена в двумерную многоцепную систему. Для элементов цепи, находящихся в разных блоках, корреляции убывают по более медленному степенному закону (12).

С ростом межцепных взаимодействий размеры "ориентационного блока" уменьшаются и соответственно число блоков, на которое может быть разбита цепь, увеличивается. Наоборот, при уменьшении межцепных взаимодействий ($K_t \rightarrow 0$), параметры p^* , $\gamma \rightarrow \infty$, но отношение $\gamma/p^* = 1/a$, т.е.

остается конечным. В этом пределе изолированной цепи экспоненциальный закон (9) справедлив для всех значений расстояний p между элементами цепи. В данном случае внутрицепные корреляции определяются только ее персистентной длиной (11).

При использовании соотношения между степенной функцией и Г-функцией [19]: $(1/p)^\gamma = \int dx x^{\gamma-1} e^{-px}/\Gamma(\gamma)$ общее выражение (5) для среднеквадратичных размеров $\langle h_N^2 \rangle$ цепи в двумерной многоцепной системе с ориентационными взаимодействиями представляется в форме (ср. с работой [8])

$$\langle h_N^2 \rangle = \int_0^\infty dx \rho(x) \langle h_N^2 \rangle_0(x) \quad (13)$$

Таким образом, зависимость величины $\langle h_N^2 \rangle$ от числа элементов N при различных значениях параметра γ характеризуется двумя функциями $\langle h_N^2 \rangle_0(x)$ и $\rho(x)$. В интеграле (13) величина $\langle h_N^2 \rangle_0(x)$ определяется выражением

$$\begin{aligned} \langle h_N^2 \rangle_0(x) &= \\ &= b^2 \left[N \frac{1 + \tilde{\eta}(x)}{1 - \tilde{\eta}(x)} - \frac{2\tilde{\eta}(x)}{[1 - \tilde{\eta}(x)]^2} - \frac{2[\tilde{\eta}(x)]^{N+1}}{[1 - \tilde{\eta}(x)]^2} \right], \end{aligned} \quad (14)$$

являющимся аналогом соотношения, хорошо известного в теории конформационных свойств отдельных цепей [18], и оказывается равной среднеквадратичным размерам изолированной цепи ($K_t = 0$) с эффективной персистентной длиной $\tilde{a}(x) = p^*/x$. Выражение (14) для $\langle h_N^2 \rangle_0(x)$ формально можно получить, если использовать соотношение (5) с функцией g_0 (см. формулу (9)) с соответствующей персистентной длиной $\tilde{a}(x)$.

Значение $x = p^*/\tilde{a}$ определяет число эффективных персистентных длин \tilde{a} , укладывающихся в пределах "ориентационного блока". Соответствующий параметр $\tilde{\eta}(x)$ в выражении (14) связан с обычным параметром η_0 , определяющим среднее значение косинуса угла между соседними элементами в изолированной цепи, соотношением $\tilde{\eta}(x) = \eta_0^{a/\tilde{a}(x)}$. Параметру $\tilde{\eta}(x)$ отвечает соответствующая эффективная персистентная длина $\tilde{a}(x)$: $\tilde{\eta}(x) = \exp[-1/\tilde{a}(x)]$ (ср. с формулой (10)).

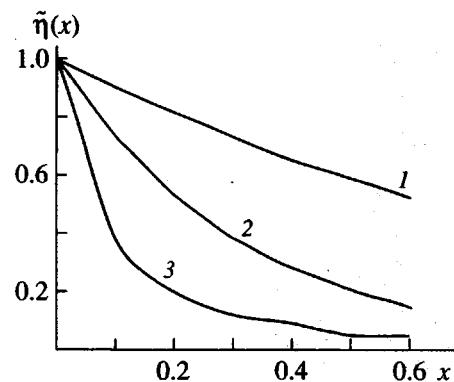


Рис. 2. Зависимость среднего косинуса $\tilde{\eta}(x)$ угла между соседними элементами цепи с эффективной персистентной длиной $\tilde{a}(x)$ от величины x при $\alpha = K_t/K_i = 10$ (1), 1 (2) и 0.1 (3).

Зависимость величины $\tilde{\eta}(x)$ от x при различных значениях параметра анизотропии $\alpha = K_t/K_i$ показана на рис. 2. При малых значениях параметра x величина $\tilde{\eta}(x) \sim 1$ и соответственно в выражении (14) необходимо учитывать все слагаемые. Это приводит к зависимости

$$\langle h_N^2 \rangle_0(x) \sim N^2$$

При достаточно больших значениях $x > p^*$, когда эффективная персистентная длина $\tilde{a}(x) = p^*/x < 1$ и $\tilde{\eta}(x) < e^{-1}$, основной вклад в соотношение (14) для достаточно длинных цепей ($N \gg \tilde{a}(x)$) вносит первое асимптотическое слагаемое, соответствующее гауссовому поведению цепи ($\langle h_N^2 \rangle_0(x) \sim N$).

Функция $\rho(x)$ в интеграле (13) определяется выражением

$$\rho(x) = e^{-x} x^{\gamma-1} / \Gamma(x) \quad (15)$$

и имеет смысл функции распределения величины $\langle h_N^2 \rangle_0(x)$ по значениям параметра x , причем она удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^\infty dx \rho(x) = 1 \quad (16)$$

Поэтому выражение (13) для $\langle h_N^2 \rangle$ можно трактовать как результат усреднения среднеквадратичных размеров по ансамблю изолированных цепей с разной жесткостью ("памятью" [15]) с функцией распределения $\rho(x)$. В этом смысле соотношение (13) соответствует выражению для

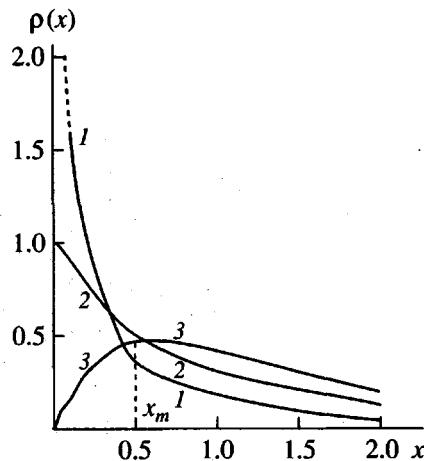


Рис. 3. Функция распределения $\rho(x)$ при $\gamma = 0.5$ (1), 1 (2) и 1.5 (3).

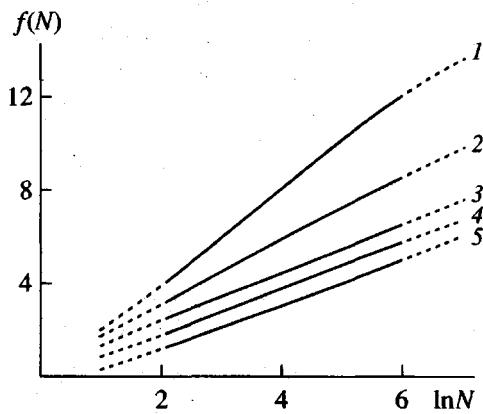


Рис. 4. Функция $f(N) = \ln[\langle h_N^2 \rangle / b^2]$ для цепи с заданной жесткостью ($a = 2K_t/k_B T = 0.1$) при $\gamma = 0$ (1), 0.5 (2), 1 (3), 1.5 (4) и ∞ (5). Случаи $\gamma = 0$ и $\gamma = \infty$ относятся к системам полностью упорядоченных цепей ($K_t = \infty$) и изолированных гауссовых клубков ($K_t = 0$) соответственно.

среднеквадратичных размеров траектории броуновской частицы в теории самонепересекающихся случайных блужданий, в которой функция $\rho(x)$ отвечает так называемая функция выживания [20] с асимптотическим поведением (15).

Поведение функции $\rho(x)$ при различных значениях параметра γ показано на рис. 3. Как видно, при сравнительно большой упорядоченности цепей ($\gamma < 1$) функция $\rho(x)$ имеет особенность в точке $x = 0$ ($\rho(0) = \infty$), поэтому наибольший вклад в выражение (13) дают малые значения x , т.е. достаточно вытянутые конформации цепей (для которых $\tilde{\eta}(x) \sim 1$ и соответственно $\langle h_N^2 \rangle_0(x) \sim N^2$).

Для значений параметра $\gamma \geq 1$, отвечающих области малого порядка, эта особенность пропадает, и зависимости $\rho(x)$ имеют немонотонный характер, причем выражение (13) определяется в основном значениями x из области, находящейся вблизи точки экстремума $x_m = \gamma - 1$ (рис. 3). При уменьшении межцепных взаимодействий (т.е. увеличении параметра γ) эта область будет смещаться вправо, что делает более предпочтительным вклад конформаций, соответствующих гауссовому поведению цепей (для которых $\tilde{\eta}(x) \ll 1$ и соответственно $\langle h_N^2 \rangle_0(x) \sim N$).

Анализ зависимости среднеквадратичных размеров $\langle h_N^2 \rangle$ от числа элементов N в цепи при различных значениях параметра γ был проведен в работе [8]. Было получено общее асимптотическое выражение для величины $\langle h_N^2 \rangle$ для достаточно длинной цепи ($N \gg 1$), находящейся в двумерной ориентационно упорядоченной многоцепной системе

$$\langle h_N^2 \rangle = A(\eta_0, \gamma)N^{2v(\gamma)} + R_N(\gamma) \quad (17)$$

Таким образом, в общем случае зависимость $\langle h_N^2 \rangle$ от N отличается от соотношения, характерного для гауссовой цепи ($\langle h_N^2 \rangle \sim N$). Вид зависимости величины $A(\gamma)$ и поправочного слагаемого $R_N(\gamma)$ от параметра γ в формуле (17) обсуждался в работе [8]. Значение характеристического показателя v в выражении (17) зависит от рассматриваемой области значений параметра γ в соотношении (8). Этот показатель определяется по наклону асимптотических участков зависимостей $\langle h_N^2 \rangle$, построенных на рис. 4 в двойном (по обеим осям) логарифмическом масштабе. При изменении константы межцепных взаимодействий от значения $K_t = \infty$ ($\gamma = 0$) до $K_t = 0$ ($\gamma = \infty$) величина $\langle h_N^2 \rangle$ при больших значениях N изменяется от $\langle h_N^2 \rangle = N^2 b^2$ (т.е. $v = 1$, что соответствует полностью вытянутым цепям в состоянии абсолютного дальнего ориентационного порядка, см. кривую 1 на рис. 4) до $\langle h_N^2 \rangle = Nb^2(1 + \eta_0)/(1 - \eta_0)$ (т.е. $v = 0.5$: случай изолированных гауссовых цепей, кривая 5 на рис. 4). Зависимость показателя $v(\gamma)$ была получена в работе [8] и представлена на рис. 5. В области низких температур ($\gamma < 1$) между параметрами v и γ выполняется соотношение

$$v = 1 - \gamma/2 \quad (18)$$

**ОБ АНАЛОГИИ
СТАТИСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ДВУМЕРНЫХ ОРИЕНТАЦИОННО
УПОРЯДОЧЕННЫХ МНОГОЦЕПНЫХ
СИСТЕМ И ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ
С ОБЪЕМНЫМИ ЭФФЕКТАМИ**

Несмотря на качественное различие многоцепные системы с ориентационными эффектами ближнего порядка и одноцепных моделей с взаимодействиями дальнего порядка (объемными эффектами [15, 18]), некоторые их статистические закономерности оказываются эквивалентными или сходными. Определенное соответствие теории исключенного объема и моделей с ориентационными взаимодействиями было обнаружено ранее в работах [2, 10–13]. При достаточно высоких температурах некоторые статистические свойства известных моделей Изинга, Гейзенберга и др. имеют соответствующие аналоги в моделях самонепересекающихся случайных блужданий, используемых для описания конформационных свойств полимерных цепей с объемными эффектами.

В настоящей работе эта аналогия проявляется в одинаковом степенном законе поведения ориентационных корреляционных функций и соответственно в сходной зависимости среднеквадратичных размеров цепей от N в рассматриваемых двумерных ориентационно упорядоченных системах и соответствующих величин в системах с объемными взаимодействиями. Эффекты исключенного объема в некоторых статистических и динамических моделях могут быть описаны квадратичным потенциалом в соответствующих переменных ([21], с. 37), так же, как гамильтониан (1) в низкотемпературном приближении (6). Поэтому объемные взаимодействия, как и ориентационные, приводят к эффекту уменьшения корреляций ориентаций элементов вдоль цепи с увеличением расстояния $r = |n - n'|$ между ними. Вместо экспоненциального закона (9) для ориентационной корреляционной функции в теории исключенного объема также имеет место степенной асимптотический закон убывания корреляций ([18], с. 31)

$$\langle \mathbf{e}_n \mathbf{e}_{n'} \rangle \sim |n - n'|^{-\tilde{\gamma}} = r^{-\tilde{\gamma}}, \quad (19)$$

причем расстояние между элементами цепи $1 \ll r = |n - n'| \ll N - 1$ (ср. с выражением (12)). Асимптотический закон (19) для цепи с объемными взаимодействиями приводит к скейлинговой зависимости среднеквадратичных размеров цепи $\langle h_N^2 \rangle \sim N^{2v}$ от числа сегментов N в ней [20–23], аналогичной

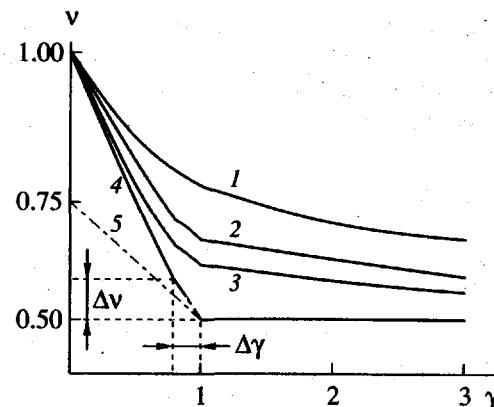


Рис. 5. Зависимость показателя $v = \lim_{N \rightarrow \infty} [\ln \langle h_N^2 \rangle / \ln N^2]$ от отношения γ для цепей с заданной жесткостью на изгиб ($a = 2K_b/k_B T = 1$) и $N = 10^2$ (1), 10^4 (2), 10^6 (3) и ∞ (4). Штрихпунктирная кривая 5 – зависимость $v(\gamma)$ в приближении среднегеометрического поля [20]. Значение $v = 0.5$ относится к изолированным гауссовым клубкам ($\gamma = \infty$). Штриховыми линиями показаны области значений показателей v и γ , при которых справедлива аналогия между двумерными полимерными системами с ориентационными взаимодействиями и системами с объемными эффектами (Δv и $\Delta \gamma$ соответственно).

соотношению (17). Таким образом, характеристические показатели v и \tilde{v} в двумерных моделях полимерных систем с ориентационными взаимодействиями и системами с объемными взаимодействиями соответственно имеют одинаковый смысл.

Показатель $\tilde{\gamma}$ в решеточных моделях теории исключенного объема зависит от размерности системы [20–23] и от величины объемных взаимодействий, определяемых, например, в теории Флори–Хаггинса качеством растворителя [18, 22]. В рассматриваемой двумерной модели с ориентационными взаимодействиями параметр γ определяется среднегеометрическим значением от энергии “продольного” и “поперечного” взаимодействий (см. формулу (8)). Однако в этой модели соотношение между показателями v и $\tilde{\gamma}$ носит более сложный характер. В области низких температур при больших степенях порядка ($0 < \gamma < 1$) указанные параметры связаны выражением (18), которое определяет область изменения показателя v : $0.5 < v < 1$ (рис. 5). В области высоких температур или при сравнительно малых межцепных взаимодействиях ($\gamma > 1$) имеет место экспоненциальный

закон убывания внутрицепной корреляционной функции [7]. В данной области среднеквадратичные размеры можно рассчитать, используя методы теории возмущений для изолированной цепи

$$\langle h_N^2 \rangle \approx b^2 N [1 + 2\eta(1 - 1/N)] \quad (\gamma > 1) \quad (20)$$

В выражении (20) η – средний косинус угла между соседними элементами, который в первом порядке приближения имеет вид $\eta = \eta_0(1 + 2\sqrt{\epsilon}/\pi a)$, где $\epsilon = K_s/K_l$, а η_0 – соответствующий параметр для изолированной цепи (см. формулы (10) и (11)). Следовательно, в высокотемпературном приближении ($\gamma > 1$) значение $v = 0.5$, и соотношение между показателями v и γ не может быть описано зависимостью (18).

В теории исключенного объема, как и в скейлинговом подходе [22, 23], конкретная форма соотношения между соответствующими критическими показателями \tilde{v} и $\tilde{\gamma}$ и области их изменения зависит от выбранного приближения. Например, в теории среднего поля, развитой для двумерных систем на основе метода Флори ([20], с. 121), получается зависимость $\tilde{v} = (3 - \tilde{\gamma})/2$ (рис. 5, кривая 5). В первоначальном варианте теории Флори [18] значения параметра $\tilde{\gamma}$ ограничивались областью $0.8 < \tilde{\gamma} < 1$ и, согласно соотношению (18), показатель $\tilde{v} = v$ должен изменяться в более узком интервале, чем в рассматриваемой модели: $0.5 < \tilde{v} < 0.6$. Следовательно, аналогия, обсуждаемая в данной работе, относится к поведению цепей с объемными взаимодействиями в хороших растворителях, где они находятся в набухшем или ориентированном состоянии.

Верхняя граница области применения аналогии между двумерными ориентационно упорядоченными полимерными системами и полимерными системами с объемными эффектами расположена вблизи известной в теории объемных взаимодействий [20–23] точки перехода клубок–глобула. Значения критических показателей \tilde{v} , и $\tilde{\gamma}$, в этой точке находятся в сравнительно узких интервалах: $0.98 < \gamma_c < 1.07$ и соответственно $0.50 < \tilde{v}_c < 0.59$. Точные значения \tilde{v}_c и $\tilde{\gamma}_c$ зависят как от выбора модели самонепересекающихся случайных блужданий, так и метода вычисления данных показателей (обширный обзор этих результатов приведен в работе [23]).

В то же время, для рассматриваемой системы с ориентационными взаимодействиями верхняя граница области значений параметра γ также ог-

раничена некоторым конечным значением $\gamma_c \sim 1$, определяющим предел использования низкотемпературного приближения (6) для данной модели. Кроме того, как было показано в работе [7], в этой области изменения параметра γ происходит переход от степенного (12) к экспоненциальному (9) закону поведения внутрицепной корреляционной функции. В самой точке $\gamma_c = 1$ резко меняется тип поведения функции $r(x)$, особенно при малых значениях x (рис. 3), а функция $v(\gamma)$ в термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$) в этой точке имеет “излом” (зависимость 4 на рис. 5). Значение γ_c соответствует некоторому фазовому переходу типа порядок–беспорядок, который должен иметь другой физический смысл, чем известный в теории исключенного объема переход клубок–глобула.

Таким образом, полученная аналогия справедлива в области низких температур и значений параметров сопоставляемых теорий, при которых фазовые переходы еще могут отсутствовать в системах, как с ориентационными, так и с объемными взаимодействиями. Для точного определения точки (значения γ_c) и типа переходов в двумерных многоцепных системах с ориентационными взаимодействиями необходим строгий анализ термодинамических потенциалов, например, свободной энергии и их производных (восприимчивости, теплоемкости и др.) [15]. Это исследование будет проведено в следующей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
2. Никомаров Е.С., Обухов С.П. // Журн. эксперим. и теор. физики. 1981. Т. 80. № 2. С. 650.
3. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973.
4. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
5. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985.
6. Максимов А.В., Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2521.
7. Максимов А.В., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 157.
8. Готлиб Ю.Я., Максимов А.В., Максимова О.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 650.
9. Вакс В.Г., Ларкин А.И. // Журн. эксперим. и теор. физики. 1966. Т. 49. № 9. С. 975.
10. Bowers R.G., McKerrel // J. Phys. C. 1973. V. 6. № 9. P. 2721.
11. Sykes M.F. // J. Math. Phys. 1961. V. 2. № 1. P. 52.

12. Domb C., Sykes M.F. // J. Math. Phys. 1961. V. 2. № 1.
13. Domb C. // Adv. Chem. Phys. 1969. V. 15. P. 229.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5. Ч. 1.
15. Гросберг А.Ю., Хохлов А.П. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
16. Де Женн П. Физика жидкых кристаллов. М.: Мир, 1976.
17. Паташинский А.С., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975.
18. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
19. Уиттекер Э.Т., Ватсон Дж.Н. Курс современного анализа. М.: Наука, 1963. Ч. 2.
20. Фракталы в физике / Под ред. Пьетронеро Л., Тозати Э. М.: Мир, 1988.
21. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986. С. 272.
22. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
23. Birshtein T.M., Buldyrev S.V. // Polymer. 1991. V. 32. № 18. P. 3387.

Comparison of the Orientational Correlation Functions for the Two-dimensional Polymer Systems with Interchain Orientational Interactions and the Polymer Systems with Volume Interactions

A. V. Maksimov*, Yu. Ya. Gotlib**, O. G. Maksimova*, and E. M. Egorova*

*Institute of Mathematics, Physics, and Informatics, Cherepovets State University,
Sovetskii pr. 8, Cherepovets, 162600 Russia

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

Abstract—Some statistical properties of two-dimensional orientationally ordered polymer systems of chains built of stiff elements are considered. A low-temperature approximation for the anisotropic classical model of planar rotators is employed. Because of strong orientational interactions between chains, they take strongly stretched conformations. The orientational correlations of the chain elements separated by large distances along the chain exhibit a power decay. The intrachain orientational correlation functions and the mean square sizes of chains in the two-dimensional orientationally ordered systems are compared with the corresponding characteristics of the polymer systems with volume interactions, where the power asymptotic law of the correlation decay is valid as well. The physical sense of the analogy and a difference in the parameters of multichain systems with orientational interactions and the corresponding characteristics used in the excluded-volume theory (previously studied by many researchers) are discussed.