

УДК 541.64:539.2

ОПИСАНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА В ДВУМЕРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ С ПОМОЩЬЮ АНИЗОТРОПНОЙ МОДЕЛИ ВАКСА–ЛАРКИНА¹

© 2003 г. А. В. Максимов, О. Г. Максимова

Череповецкий государственный университет
162600 Череповец, пр. Луначарского, 5

Поступила в редакцию 16.12.2002 г.
Принята в печать 22.04.2003 г.

Обобщенный вариант анизотропной решеточной модели планарных ротаторов (Вакса–Ларкина) используется для описания ориентационного порядка в двумерных полимерных системах, в том числе в жидких кристаллах. Эффективная потенциальная энергия системы многих цепей включает две энергетические константы K_l и K_t , первая из которых описывает взаимодействия внутри цепи и связана с термодинамической жесткостью цепи на изгиб, а вторая характеризует ориентационные взаимодействия между цепями. Потенциальная энергия в континуальном пределе изотропной модели (при $K_l = K_t$) совпадает с энергией искажения двумерного нематика в одноконстантном приближении в теории упругости жидких кристаллов. В этом случае K_l и K_t имеют смысл упругих модулей продольного и поперечного изгиба системы соответственно. Для сильно анизотропных полимерных систем ($K_l \gg K_t$) потенциальная энергия модели отличается от свободной энергии двумерного нематика слагаемым, связанным с анизотропией взаимодействий и разной симметрией потенциалов моделей относительно группы вращений в плоскости слоя. Они совпадают только в случае малой деформации системы, т.е. вблизи состояния полного ориентационного порядка. Для систем конечных размеров (доменов) усиление взаимодействий между цепями приводит к росту их продольных размеров. Наоборот, при увеличении жесткости цепей уменьшаются размеры участков цепей, входящих в домен.

ВВЕДЕНИЕ

Теория статистических свойств упорядоченных низко- и высокомолекулярных систем, в том числе жидких кристаллов, достаточно детально разработана в работах многих авторов (см., например, обзоры в книгах [1, 2]). При теоретическом изучении конформационной статистики и кинетических свойств цепей в полимерных системах, находящихся в ориентированном состоянии, успешно использован [3, 4] широкий класс статистических многочастичных моделей упорядоченных спинов с ориентационными взаимодействиями при фиксированном позиционном порядке сегментов цепей: модели Изинга, Глаубера,

Гейзенберга и другие, применяющиеся ранее [5–7] в теории ферромагнетиков. В работах [8–11] в высокотемпературном приближении обнаружено сходство статистических свойств и критического поведения ферромагнитных моделей (Гейзенберга и Изинга) и моделей случайных самонепересекающихся блужданий, применяемых для описания конформационных свойств полимерных цепей в теории исключенного объема [2, 12]. Соответствие статистик ферромагнитных моделей и полимерных цепей проявилось в виде общей аналогии магнетик–полимер [12, 13].

В различных двумерных системах с ориентационными или другими типами взаимодействий проявляются характерные промежуточные мезоморфные типы порядка и особенности фазовых переходов [14–18], существенно отличающиеся от соответствующих свойств одно- и трехмерных систем. В частности, для изотропной модели плоских ротаторов (модели Вакса–Ларкина [15–17]), применяемой для описания поведения двумерного

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 948-03-33361 и 99-03-33314), фонда INTAS (грант № 00-712) и Международной Соросовской программы образования в области точных наук (грант D2001-300).

E-mail: a_v_maximov@mail.ru (Максимов Андрей Владимирович).

ферромагнетика, получен степенной закон убывания ориентационной корреляционной функции [17]. Этот закон более медленный, чем экспоненциальный для одномерных систем с взаимодействием ближайших соседей. С другой стороны, в двумерных ферромагнетиках системах с непрерывной симметрией потенциала взаимодействий отсутствует дальний порядок [18] в отличие от соответствующих трехмерных систем.

Исследование моделей двумерных полимерных систем представляет самостоятельный интерес, так как они допускают, как правило, более строгое математическое описание, чем соответствующие трехмерные модели. Поэтому именно для двумерных моделей необходимо разработать аналитические методы, которые для трехмерных вариантов моделей становятся уже приближенными. Специальное изучение двумерных моделей может иметь и практический интерес в связи с уникальными свойствами реальных поверхностных мезофазных полимерных структур (ориентированных тонких пленок, мембран, приграничных слоев цепей и т.д.). Ориентация дипольных групп цепей в двумерных полимерных ферроэлектриках [19, 20] в электромагнитных полях, например, с помощью лазера, нашла применение при записи информации на тонкие полимерные пленки [21]. Для сохранения записанной информации на этих пленках в отсутствие внешних электромагнитных полей необходимо исследовать степень ориентационного порядка и условия стабильности упорядоченного состояния в двумерных системах, обусловленной только эффектами жесткости и ориентационных взаимодействий цепей.

Для изучения статистических свойств цепей в двумерных конденсированных системах (концентрированных растворах и расплавах) с ориентационными взаимодействиями авторы [22–26] использовали анизотропный вариант кооперативной модели плоских ротаторов (Вакса–Ларкина), применяемой для описания упорядочения в двумерных магнетиках. В работах [22–24] в низкотемпературном (гармоническом) приближении рассчитаны внутри- и межцепные ориентационные корреляционные функции, среднеквадратичные размеры и восприимчивости цепей в двумерных ориентационно упорядоченных системах. Позднее [25, 26] в этом же приближении определены области изменения соответствующих па-

метров для систем многих цепей с анизотропными ориентационными взаимодействиями и полимерных систем с объемными взаимодействиями [2, 12, 27], в пределах которых существуют аналогия и различия их статистических свойств. При этом обнаружены как эффекты, известные уже в теории исключенного объема (например, сильная зависимость типа фазовых переходов от жесткости цепей [2]), так и свойства, характерные только для систем с ориентационными взаимодействиями, в частности фазовые переходы совершенно другой природы [22–24], чем в теории объемных взаимодействий [2, 12, 27].

В данной работе на основе наиболее важных результатов, полученных ранее [22–26], найдены условия применимости предложенной модели для описания ориентационно-упорядоченного состояния в двумерных системах многих цепей, в том числе в ЖК-системах. Определены численные значения и интервалы изменения констант внутри- и межцепных взаимодействий, а также условия стабильности конечных систем (доменов), обусловленной только эффектами жесткости цепей и ориентационных взаимодействий между ними.

МОДЕЛЬ

В модели [22–26] цепи состоят из жестких элементов – планарных ротаторов длиной l . Предполагается, что N элементов, расположенных вдоль выделенного продольного криволинейного направления “квазирешетки” (l на рис. 1), образуют полимерную цепь. Индекс n характеризует положение элемента в цепи ($n = 1, \dots, N$), а индекс m нумерует сами цепи в другом – поперечном криволинейном направлении (t на рис. 1) системы: $m = 1, \dots, M$. Предложенная модель слоя является полимерным аналогом двумерного “криволинейного кристалла” [28], в котором, с одной стороны, цепи достаточно вытянуты вследствие их большой термодинамической жесткости на изгиб или сильных межмолекулярных взаимодействий, а с другой стороны, еще может сохраняться локальная ориентационная подвижность элементов цепей, например, как в ЖК-пленках.

Простейшая форма потенциала ориентационных взаимодействий для двумерных систем может быть задана [29] выражением

$$V_{i,j}^{(\sigma)} = K\Psi \{ \cos \sigma \varphi_{i,j} \}, \quad (1)$$

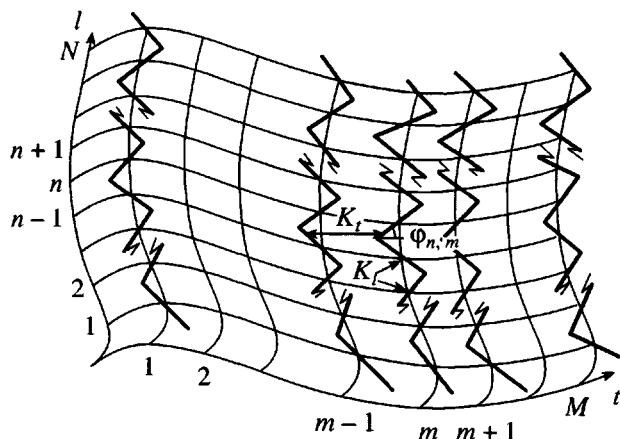


Рис. 1. Модель двумерной системы из M полимерных цепей, состоящих из N жестких элементов. Энергетическая константа K_l характеризует жесткость цепи на изгиб, K_t – величину межцепных ориентационных взаимодействий. Угол $\Phi_{n,m}$ определяет ориентацию n -го элемента, расположенного в m -й цепи, относительно выделенного в плоскости “квазирешетки” (l, t) направления.

в котором параметр σ принимает положительные целочисленные значения, а Ψ является функцией угла $\Phi_{i,j}$, определяющего взаимную ориентацию длинных осей i -го и j -го элементов системы (сегментов цепей). Энергетическая константа K в выражении (1) характеризует величину взаимодействий. Обычно используются [6, 29] два типа потенциалов ориентационных взаимодействий с различной симметрией: дипольный ($\sigma = 1$) и квадрупольный ($\sigma = 2$).

Квадрупольный потенциал применяется, как правило, для описания энергии ориентационных взаимодействий между неполярными молекулами, например, в теории обычных жидкых кристаллов [6, 29]. Теория ориентационного упорядочения низкомолекулярных и полимерных систем с квадрупольными взаимодействиями была детально разработана как в микроскопических моделях, так и в приближении самосогласованного среднего поля [1, 2, 30–33]. Однако в реальных конденсированных полимерных системах с квадрупольными взаимодействиями переориентация (переворот) сегментов макромолекул на большие углы ($\Phi_{i,j} \geq \pi$) во многом затруднена эффектами жесткости цепей и межмолекулярных взаимодействий, например, стерического типа. В таких системах ориентационные движения элементов достаточно вытянутых цепей могут происходить

только как малые колебания вблизи одного из равновесных состояний (например, $\Phi_{i,j} = 0$ или $\Phi_{i,j} = \pi$), соответствующих наиболее энергетически предпочтительным конформациям цепей. В этом случае взаимодействия между соседними элементами цепей вполне могут быть описаны потенциалом дипольного типа, для которого характерен только один минимум (например, $\Phi_{i,j} = 0$), а не два, как для квадрупольного потенциала.

Дипольный потенциал применялся ранее в теории ферромагнетизма в известных моделях Изинга, Гейзенберга, Вакса–Ларкина [5–7, 14–17]. Существует довольно широкий класс ЖК-полимеров, в которых сами макромолекулы имеют достаточно большие магнитные или дипольные моменты групп в основной или боковых цепях, например ферроэлектрики [19–21, 34]. Теоретическое исследование ориентационного упорядочения отдельных полимерных цепей во внешних дипольных полях проведено во многих работах (см., например, работу [33]). В упорядоченных структурах, самопроизвольно образованных в растворах полимеров с дипольными группами, переориентация полярных групп на большие углы относительно оси ориентационного порядка (директора в ЖК-состоянии или направления внешнего электрического или магнитного поля) во многом затруднена вследствие достаточно сильных дипольных взаимодействий [34]. Поэтому для их описания следует также использовать потенциал дипольного типа.

Энергия внутри- и межцепных дипольных взаимодействий в системе планарных цепей представляется потенциалом

$$H = -K_l \sum_{n,m} \cos(\Phi_{n,m} - \Phi_{n-1,m}) - \\ - K_t \sum_{n,m} \cos(\Phi_{n,m} - \Phi_{n,m-1}), \quad (2)$$

где угол $\Phi_{n,m}$ характеризует ориентацию n -го элемента в m -й цепи в плоскости (l, t) слоя (рис. 1). В выражении (2) учитываются взаимодействия только ближайших по “квазирешетке” соседних элементов цепей. Энергетические константы K_l и K_t характеризуют ориентационные взаимодействия элементов цепей в продольном криволинейном направлении l “квазирешетки” (вдоль цепей)

и в ее поперечном направлении t (между цепями) соответственно.

Для полимерных цепей константа K_l связана с их термодинамической жесткостью на изгиб. Значение K_l определяет такую важную конформационную характеристику изолированной полу-жесткой цепи ($K_l = 0$, $K_l/k_B T \geq 1$), как средний косинус угла между ее соседними элементами [27, 33].

$$\eta_0 = \exp(-k_B T/2K_l) \quad (3)$$

Здесь T – абсолютная температура, а k_B – постоянная Больцмана. Величина η_0 связана с безразмерным параметром $s = A/l$ – числом жестких элементов цепи в статистическом сегменте Куна с длиной A , соотношением [33]

$$\eta_0 = \frac{s-1}{s+1} \quad (4)$$

Длина жесткого элемента $l = (1.5-5)$ Å. Для гибкоцепных полимеров $A \sim 10-15$ Å [35], $s = A/l \leq 10$ и, согласно соотношениям (3) и (4), величина $\eta_0 \leq 0.7$. Следовательно, константа $K_l \leq 2k_B T \sim 10^{-20}$ Дж (при $T = 300$ °К).

Для жесткоцепных полимеров показатель экспоненты в уравнении (3) мал ($k_B T/2K_l \ll 1$), и из выражения (4) получается оценка $K_l \sim (k_B T/4)s$. При заданной длине элемента l рост жесткости цепей на изгиб (длины A сегмента Куна) приводит к увеличению константы K_l (рис. 2). Для очень жестких полимерных цепей $A \geq 100$ Å [35], $s \geq 100$, $\eta_0 \geq 0.9$ и, соответственно, $K_l \geq 16k_B T \sim 10^{-19}$ Дж (при $T = 300$ °К). Для сравнения следует отметить, что для белковых молекул, нуклеиновых кислот и других стержнеобразных органических молекул энергия внутрицепных ориентационных взаимодействий $W_l = 250-590$ кДж/моль [36]. Из этого значения следует оценка $K_l \sim 10^{-19}$ Дж.

Энергетическая константа K_t характеризует межцепные ориентационные взаимодействия. Значение K_t также определяется реальной химической структурой взаимодействующих полимерных цепей. Поскольку рассматриваемая двумерная модель должна описывать конденсированные полимерные системы (концентрированные растворы и расплавы), расчет этой константы уже нельзя провести на основе теорий, развитых для

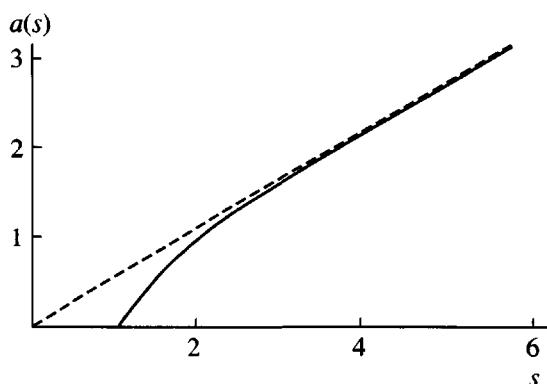


Рис. 2. Зависимость безразмерной перsistентной длины $a(s) = 2K_l(s)/k_B T$ от числа жестких элементов s в статистическом сегменте Куна. Штриховая прямая – асимптотическая зависимость $a(s)$.

достаточно разбавленных растворов, например теории самосогласованного поля Онзагера [1, 2]. Для полимерных цепей с полярными группами константу K_t можно оценить из мультипольного разложения [37] энергии взаимодействия двух одинаковых диполей μ , находящихся в соседних цепях

$$K_t = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \frac{\mu^2}{r^3}, \quad (5)$$

где r – среднее расстояние между соседними цепями, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная. Для гибких цепей дипольный момент звена $\mu \sim 6$ Д [35]. При $r \sim 10$ Å из формулы (5) получается значение $K_t \sim 10^{-20}$ Дж. Наоборот, для очень жестких (стержнеобразных) цепей $A \geq 100$ Å, $\mu \sim 1.5$ Д [35], и при том же расстоянии между диполями ($r \sim 10$ Å) константа $K_t \sim 10^{-21}$ Дж.

Таким образом, энергетические константы K_l и K_t – величины одного и того же порядка (для гибких цепей) или существенно различаются (для жестких цепей $K_l \gg K_t$), что в последнем случае проявляется как анизотропия ориентационных взаимодействий. Оценка константы межцепных взаимодействий K_l для полимеров с неполярными макромолекулами, способными к образованию упорядоченного состояния, может быть получена из типичной энергии межмолекулярного взаимодействия $W \sim 8$ кДж/моль в низкомолекулярных жидкостях кристаллах [1, 2]. Это приводит к значению $K_l \sim 10^{-20}$ Дж, согласующемуся с приведенной

выше оценкой этой константы для жестких цепей с дипольными группами.

Коэффициенты (модули) упругости трехмерных жидкых кристаллов были рассчитаны [38, 39] для растворов и расплавов стержнеобразных, персистентных и свободносочлененных цепей произвольной длины. Все три коэффициента упругости зависят от параметра ориентационного порядка в упорядоченной фазе. Формулы, приведенные в этих работах, не могут быть непосредственно использованы для двумерного жидкого кристалла (одного слоя персистентных молекул), для которого модуль кручения равен нулю. В трехмерном жидкокристалле это значение модуля достигается только в случае большого порядка, когда цепи находятся в одной плоскости, поэтому соседние плоскости могут беспрепятственно поворачиваться относительно друг друга [38, 39]. Поскольку в рассматриваемой двумерной модели с непрерывной симметрией потенциала взаимодействий (2) отсутствует дальний порядок [18] в отличие от соответствующих трехмерных моделей, то вопрос об использовании данной модели для описания ЖК-состояния в двумерных полимерных системах с неполярными макромолекулами требует ее специального сопоставления с континуальной моделью двумерного нематика в теории искажений [1, 2].

СРАВНЕНИЕ С КОНТИНУАЛЬНОЙ ТЕОРИЕЙ ФРАНКА-ОЗЕЕНА-ЦОХЕРА

При достаточно сильных взаимодействиях или низких температурах ($K_t/k_B T \gg 1$ и $K_t/k_B T \gg 1$) для потенциальной энергии (2) можно использовать низкотемпературное (гармоническое) приближение [14, 22]

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

Переход к континуальному пределу $N \rightarrow \infty$, $M \rightarrow \infty$ в потенциале (6) при условиях $Nl = \text{const}$, $Mr = \text{const}$ (l – длина элемента цепи, r – среднее расстояние между соседними цепями), приводит к

следующему выражению для энергии внутри- и межцепных взаимодействий:

$$V_{\text{eff}}\{\phi\} = \frac{1}{2} \iint \left[K_l \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + K_t \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 \right] dx dy \quad (7)$$

В интегrale (7) функция $\phi(x, y)$ характеризует непрерывную угловую деформацию бесконечно малого участка цепи в точке (x, y) относительно выделенного в плоскости слоя направления (например, оси X). Потенциальную энергию в континуальном пределе (7) можно разделить на симметричную и антисимметричную (в отношении констант K_l и K_t) части

$$V_{\text{eff}}\{\phi\} = \frac{1}{2} \iint \left[B_1 \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 \right] + B_2 \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 - \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 \right] \right] dx dy, \quad (8)$$

где коэффициенты $B_1 = (K_l + K_t)/2$ и $B_2 = (K_l - K_t)/2$ выражаются через энергетические константы внутри- и межцепных взаимодействий.

В континуальной теории упругости Франка–Озенна–Цохера [1, 2] нарушения упорядоченности молекул в плоском жидкокристалле (“искажения” по терминологии де Женна [1]) описываются двумерным векторным полем директора $\mathbf{n}(x, y) = \{n_x = \cos \phi(x, y), n_y = \sin \phi(x, y)\}$, направленного вдоль преимущественного направления ориентации молекул жидкого кристалла в данной точке (x, y) . Свободная энергия деформируемого плоского нематика представляется, как и в соотношении (7), в виде двукратного интеграла $F = \iint f dx dy$. В выражение для плотности $f = f(x, y)$ свободной энергии “искажений” жидкого кристалла в общем случае входят комбинации частных производных директора \mathbf{n} с константами, связанными с тремя основными видами деформаций: кручения, поперечного и продольного изгиба [1, 38, 39]. Если выразить функцию $f(x, y)$ не через производные директора $\mathbf{n}(x, y)$, как это обычно делается, а через производные функции $\phi(x, y)$, характеризующей непрерывную угловую деформацию плоского жидкого кристалла, то получит-

ся выражение для свободной энергии Франка–Озенна–Цохера

$$\begin{aligned} F = & \frac{1}{2} \iint \left(A_1 \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 \right] + \right. \\ & + A_2 \cos 2\phi \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 - \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 \right] + \\ & \left. + 2A_2 \sin 2\phi \frac{\partial \phi \partial \phi}{\partial x \partial y} \right) dx dy, \end{aligned} \quad (9)$$

где коэффициенты $A_1 = (K_1 + K_3)/2$ и $A_2 = (K_3 - K_1)/2$ выражаются через модули упругости двух основных деформаций двумерного жидкого кристалла: поперечного (K_1) и продольного (K_3) изгиба. В двумерном случае деформация кручения вообще отсутствует, поэтому в формуле (9) не содержится слагаемое, связанное с соответствующей константой ($K_2 = 0$).

При выполнении условия $K_l = K_t$, т.е. когда константа B_2 в выражении (8) равна нулю, эффективная потенциальная энергия в данной модели совпадает со свободной энергией искажения Франка–Озенна–Цохера для двумерного нематика в так называемом одноконстантном приближении, в котором $K_1 = K_3$ (т.е. константа A_3 в формуле (9) равна нулю). В этом случае равные друг другу константы K_l и K_t имеют смысл упругих модулей продольного и поперечного изгиба изотропной полимерной системы соответственно. Таким образом, одноконстантное приближение в теории упругости может быть использовано для описания упорядочения гибкоцепных полимерных систем, для которых константы K_l и K_t , одного и того же порядка.

Приведенные выше оценки констант K_l и K_t для анизотропных полимерных систем, состоящих из очень жестких (стержнеобразных) цепей, показывают, что для этих систем справедливо соотношение $K_l \gg K_t$, т.е. константа жесткости цепи на изгиб значительно превышает соответствующую константу межцепных ориентационных взаимодействий. В этом случае эффективная потенциальная энергия (8) отличается от свободной энергии двумерного нематика (9) в одноконстантном приближении (при $A_2 = 0$) наличием в ней слагаемого с коэффициентом $B_2 \neq 0$. Этот коэффициент как раз связан с анизотропией внутри- и межцепных взаимодействий, являющейся одним из главных отличительных свойств полимерных

систем по сравнению с низкомолекулярными жидкими кристаллами, в которых любая молекула обычно взаимодействует с соседними с одинаковыми энергетическими константами в любом направлении системы.

В самом общем случае (когда $B_2 \neq 0, A_2 \neq 0$) выражение (8) для эффективной потенциальной энергии многоцепной системы совпадает со свободной энергией (9) двумерного жидкого кристалла только при малой деформации ориентации, т.е. вблизи состояния полной упорядоченности цепей ($\phi(x, y) = 0$). Уравнение (9) было выведено в континуальной теории нематиков в предположении, что изменения директора в молекулярном масштабе малы. Это вовсе не означает малость его деформаций во всей плоскости нематика, так как при достаточно высоких температурах возможно их накопление на масштабах, значительно больших молекулярного. Поэтому эффективную потенциальную энергию (2) можно использовать для описания ориентационно упорядоченного состояния или в одноконстантном приближении для гибкоцепных полимеров, или вблизи состояния полного порядка для анизотропных жесткоцепных полимерных систем.

УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ МОДЕЛИ

Поскольку гибкость реальных цепей всегда ограничена и изгибы соседних цепей не должны создавать большое число дефектов (разрывов, изломов и т.д.) в упорядоченном состоянии, эти изгибы должны быть достаточно согласованными (рис. 1). Однако для полимерных систем, состоящих из длинных цепей, флуктуации их изгиба на сравнительно больших расстояниях могут привести к явно выраженному ориентационному беспорядку уже на уровне соседних цепей (рис. 3). Поэтому вполне возможно, что при определенных условиях (достаточно высокой температуре или низкой концентрации) довольно слабые межцепные ориентационные взаимодействия не смогут обеспечить дальний позиционный порядок, т.е. удержать “соседство” цепей в пределах всей “квазирешетки”. Выясним условия, при которых цепи могут “разойтись” т.е. предложенные модельные представления (рис. 1) будут несправедливыми.

Рассмотрим две соседние цепи, состоящие из N элементов длиной l , включенные в конечную дву-

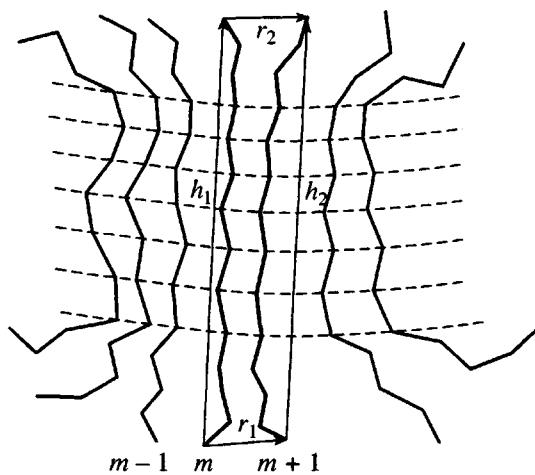


Рис. 3. Модель ориентационного домена. Векторы \mathbf{h}_1 и \mathbf{h}_2 , \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 соединяют первые ($n = 1$) и последние ($n = N$) элементы соседних цепей соответственно.

мерную ориентационно упорядоченную систему (домен). Векторы $\mathbf{h}_1 = l \sum_{n_1=1}^N \mathbf{e}_{n_1}$ и $\mathbf{h}_2 = l \sum_{n_2=1}^N \mathbf{e}_{n_2}$, соединяющие первые ($n = 1$) и последние ($n = N$) элементы цепей, вычисляются вдоль продольных криволинейных координатных линий m и $m + 1$ (рис. 3). В выражениях для векторов \mathbf{h}_1 и \mathbf{h}_2 величины \mathbf{e}_{n_1} и \mathbf{e}_{n_2} – это единичные векторы, направленные вдоль n_1 -го и n_2 -го элементов цепей. Для векторов \mathbf{h}_1 и \mathbf{h}_2 выполняется строгое соотношение

$$\mathbf{h}_2 = \mathbf{h}_1 + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \mathbf{h}_1 + \mathbf{r}, \quad (10)$$

в котором $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, а векторы \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 определяют расстояния между первыми и последними элементами (концами) соседних цепей соответственно (рис. 3). Среднее значение $\langle \mathbf{r} \rangle = 0$, так как $\langle \mathbf{h}_1 \rangle = \langle \mathbf{h}_2 \rangle = 0$ вследствие симметрии потенциала (6) относительно группы вращений элементов цепей в плоскости слоя. Поэтому удобно ввести величину $\langle \mathbf{r}^2 \rangle$ как характеристику среднеквадратичного расстояния между соседними цепями. Для систем, состоящих из достаточно большого числа цепей ($M \gg 1$), среднеквадратичные размеры какой-нибудь цепи не зависят от ее положения в системе (индекса m), т.е. $\langle \mathbf{h}_1^2 \rangle = \langle \mathbf{h}_2^2 \rangle = \langle \mathbf{h}_N^2 \rangle$. Поэтому выражение для величины $\langle \mathbf{r}^2 \rangle$ преобразуется к виду

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = [\langle \mathbf{h}_N^2 \rangle - \langle \mathbf{h}_1 \mathbf{h}_2 \rangle] \quad (11)$$

Среднеквадратичные размеры цепей $\langle \mathbf{h}_N^2 \rangle$ вычисляются по формуле [25]

$$\langle \mathbf{h}_N^2 \rangle = l^2 \left[Ng(p, 0) + 2 \sum_{p=1}^{N-1} (N-p)g(p) \right] \quad (12)$$

Выражение для ориентационной корреляционной функции $g(p) = \langle \cos(\phi_{n+p, m} - \phi_{n, m}) \rangle$ для элементов одной цепи в соотношении (12) получено в работе [23]. Оно имеет вид $g(p) = (1 + p/p^*)^{-\gamma}$, где параметр

$$p^* = (1/\pi) \sqrt{K_l/K_i} \quad (13)$$

определяет степень анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий и характеризует пространственный масштаб убывания корреляций ориентации элементов вдоль цепей. Показатель γ равен отношению энергии теплового движения $k_B T$ к среднему геометрическому значению от энергетических констант K_l и K_i , т.е.

$$\gamma = k_B T / 2\pi \sqrt{K_l K_i} \quad (14)$$

Величина $\langle \mathbf{h}_1 \mathbf{h}_2 \rangle$ в формуле (11) приводится к виду

$$\langle \mathbf{h}_1 \mathbf{h}_2 \rangle = l^2 \left[Ng_1(0) + 2 \sum_{p=1}^{N-1} (N-p)g_1(p) \right] \quad (15)$$

Выражение для ориентационной корреляционной функции $g_1(p) = \langle \cos(\phi_{n+p, m+1} - \phi_{n, m}) \rangle$ для элементов соседних цепей, расположенных друг от друга на расстоянии p (в числах элементов) вдоль координатной линии l (рис. 1), получено в работе [22]. Оно имеет вид $g_1(p) = [1 + \sqrt{(p/p^*)^2 + (1/q^*)^2}]^{-\gamma}$, где $q^* = (1/\pi) \sqrt{K_l/K_i}$ характеризует пространственный масштаб убывания корреляций ориентации элементов разных цепей, а параметры p^* и γ определяются формулами (13) и (14). При учете выражений (12) и (15) соотношение для величины $\langle \mathbf{r}^2 \rangle/l^2$ примет вид

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}^2 \rangle / l^2 &= 2 \left\{ N[1 - g_1(0)] + \right. \\ &\quad \left. + 2 \sum_{p=1}^{N-1} (N-p)[g(p) - g_1(p)] \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

С помощью метода, использованного в работах [25, 26] для расчета среднеквадратичных размеров цепей $\langle \mathbf{h}_N^2 \rangle$ в низкотемпературном приближении (6), соотношение (16) представляется в форме

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle / l^2 = \int_0^\infty dx \rho(x) [1 - \exp(-x/q^*)] \langle \mathbf{h}_N^2 \rangle_0(x) \quad (17)$$

Величина $\langle \mathbf{h}_N^2 \rangle_0(x)$ в интеграле (17) задается выражением

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{h}_N^2 \rangle_0(x) &= \\ &= N \frac{1 + \tilde{\eta}(x)}{1 - \tilde{\eta}(x)} - \frac{2\tilde{\eta}(x)}{[1 - \tilde{\eta}(x)]^2} - \frac{2[\tilde{\eta}(x)]^{N+1}}{[1 - \tilde{\eta}(x)]^2}, \end{aligned} \quad (18)$$

которое является аналогом соотношения, известного в теории конформационных свойств отдельных цепей [27, 33], и определяет среднеквадратичные размеры изолированной цепи ($K_t = 0$) с эффективной персистентной длиной $\tilde{a}(x) = p^*/x$.

Параметр $\tilde{\eta}(x)$ в выражении (18) связан с обычным параметром η_0 , определяющим среднее значение косинуса угла между соседними элементами в изолированной цепи (ср. с выражением (3)), соотношением $\tilde{\eta}(x) = \eta_0^{a/\tilde{a}(x)}$. Параметру $\tilde{\eta}(x) = \exp[-1/\tilde{a}(x)]$ отвечает [25, 26] эффективная персистентная длина $\tilde{a}(x)$. Функция $\rho(x)$ в интеграле (17) определяется как

$$\rho(x) = e^{-x} x^{\gamma-1} / \Gamma(x), \quad (19)$$

где $\Gamma(x)$ – гамма-функция, а $\rho(x)$ имеет смысл функции распределения величины $\langle \mathbf{h}_N^2 \rangle_0(x)$ по значениям параметра x и удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^\infty dx \rho(x) = 1 \quad (20)$$

Условие самосогласованности модели основано на предположении, что при достаточно сильных ориентационных взаимодействиях или низких температурах ($K_t/k_B T \gg 1$ и $K_r/k_B T \gg 1$) близ-

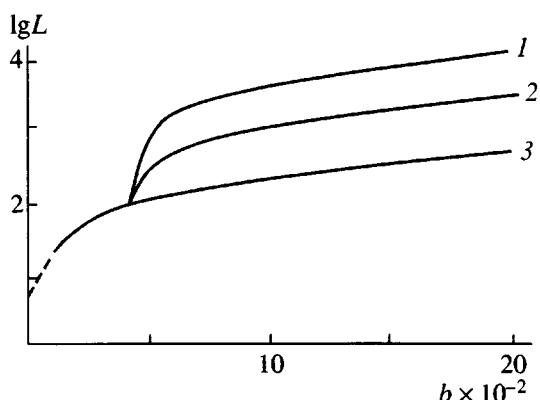


Рис. 4. Длина цепей L в “ориентационном” домене как функция параметра межцепных взаимодействий $b = 2K_t/k_B T$ (в логарифмическом масштабе). Жесткость цепей $a = 2K_r/k_B T = 1$ (1), 10 (2), 100 (3).

ний позиционный порядок может соблюдаться только для L элементов соседних цепей, входящих в ориентационный домен (рис. 3). Это условие может быть сформулировано в виде соотношения $r \sim l$ или

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle / l^2 = w(N = L, a, b) \approx 1, \quad (21)$$

где зависимость w от числа элементов в цепи N , безразмерных параметров внутри- и межцепных взаимодействий $a = 2K_r/k_B T$ и $b = 2K_t/k_B T$ определяется выражением (17).

На рис. 4 для цепей с заданной жесткостью ($a = 1, 10, 100$) показан продольный размер L “ориентационного” домена, удовлетворяющий условию (21), в зависимости от величины межцепных взаимодействий (параметра b). Анализ приведенных зависимостей показывает, что продольный размер домена L , в пределах которого реализуется близкий позиционный порядок цепей, увеличивается с ростом константы K_t , т.е. межцепные взаимодействия способствуют образованию ориентационных доменов. Такие домены могут формироваться, например, в растворах некоторых полисиларенов с амидоароматическими фрагментами, обладающими достаточно большими дипольными моментами [34], в тонких высокоориентированных пленках; полученных из расплавов ряда ароматических полиимидов [40] или в результате ориентационной вытяжки [41].

Существует область значений параметра b ($b \leq 4 \times 10^2$), в пределах которой влияние жесткости цепи на продольный размер домена не проявляется. Начальный участок зависимостей на рис. 4 изображен штриховой линией, так как при достаточно слабых взаимодействиях соотношение (17), выведенное в гармоническом приближении (6), становится несправедливым. При сильных межцепных взаимодействиях проявляется влияние и внутрицепных взаимодействий: увеличение жесткости цепей (параметра $a = 2K/k_B T$) приводит, наоборот, к уменьшению продольного размера домена. Результаты расчета показывают (рис. 4), что даже для гибкоцепных полимеров ($a \sim 1$) для образования домена с размерами $L \sim 10^3$ необходимы более сильные межцепные взаимодействия ($b = 2K/k_B T \sim 5 \times 10^2$), чем для реальных полимерных систем.

Полученное несоответствие объясняется следующими причинами. Во-первых, потенциал (2) внутри- и межцепных взаимодействий включает только ориентационные степени свободы – углы ориентации элементов цепей – и не зависит от расстояний между элементами. Во-вторых, при вычислениях в выражении (17) были использованы соотношения, справедливые для бесконечно протяженной двумерной системы достаточно длинных цепей, а не для конечной системы – домена. Как показано в работе [42], для доменов конечной длины эффективный модуль поперечного изгиба $\tilde{K}_t = K_t L$, т.е. пропорционален длине цепей L , входящих в домен, что приводит к дополнительному межцепному упорядочению. Это означает, что для гибкоцепных полимеров ($a \sim 1$) для образования домена с размерами $L \sim 10^3$ необходима значительно меньшая (в L раз) эффективная константа межцепных взаимодействий ($\tilde{b} = 2\tilde{K}_t/k_B T = b/L \sim 1$), чем в модели бесконечно протяженного двумерного слоя.

Некоторые из гибкоцепных полимеров при сравнительно высоких концентрациях переходят в нематическое состояние как раз за счет межцепных взаимодействий. Этот кооперативный эффект, названный [43] де Женном “вместе мы стоим – врозь падаем”, объясняется доминирующей ролью этих взаимодействий в образовании нематической фазы, которая становится упоря-

доченной в результате локальных межмолекулярных взаимодействий.

Авторы выражают искреннюю благодарность Ю.Я. Готлибу за ценные критические замечания и советы, высказанные им при обсуждении этой работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Женн П. Физика жидкких кристаллов. М.: Мир, 1976.
2. Гросберг А.Ю., Хохолов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
3. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
4. Никомаров Е.С., Обухов С.П. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1981. Т. 80. № 2. С. 650.
5. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973.
6. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
7. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985.
8. Bowers R.G., McKerrel M.F. // J. Phys. C. 1973. V. 6. № 9. P. 2721.
9. Sykes M.F. // J. Math Phys. 1961. V. 2. № 2. P. 52.
10. Domb C., Sykes M.F. // J. Math. Phys. 1961. V. 2. № 1. P. 63.
11. Domb C. // Adv. Chem. Phys. 1969. V. 15. P. 229.
12. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
13. Des Cloizeaux J. // J. phys. 1975. V. 36. P. 281.
14. Ландау Л.Д., Лишинец Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5. Ч. 1.
15. Паташинский А.С., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975.
16. Вакс В.Г., Ларкин А.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1996. Т. 49. № 9. С. 975.
17. Березинский В.А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1970. Т. 59. № 9. С. 907.
18. Mermin N., Wagner H. // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17. P. 1133.
19. Brodowsky H.M., Boehnke U.-C., Kremer F., Gebhard E., Zentel R. // Langmuir. 1997. V. 13. № 20. С. 5378.
20. Meier J.G., Stumpe J., Fisher B., Fisher Th.M., Kremer F., Oge T., Zentel R. // Proc. IV Int. Symp. Polymers for Advanced Technologies. Leipzig, 1997. P. III. 15.

21. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Platé N.A., Talroze R.V. // *Polym Comm.* 1983. V. 24. P. 363.
22. Максимов А.В., Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2521.
23. Готлиб Ю.Я., Максимов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 157.
24. Готлиб Ю.Я., Максимов А.В., Максимова О.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 650.
25. Максимов А.В., Готлиб Ю.Я., Максимова О.Г., Егорова Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7. С. 1130.
26. Maximov A.V., Maximova O.G., Gotlib Yu.Ya. // *J. Molec. Model.* 2001. V. 7. P. 413.
27. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
28. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
29. Romano S. // *Int. J. Modern Phys.* 1997. V. 11. № 17. P. 2043.
30. Меркульева А.А., Медведев Г.А., Бирштейн Т.М., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 961.
31. Rusakov V.V., Shliomis M.I. // *J. Phys. Paris.* 1985. V. 46. P. 935.
32. Gotlib Yu.Ya., Medvedev G.A., Fridrikh S.V. // *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1991. V. 52. P. 209.
33. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
34. Бирштейн Л.Л., Борисова Т.И., Малиновская В.П., Осадчев А.В., Скороходов С.С. // Тез. докл. II Междунар. симп. "Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах". Санкт-Петербург, 1996. С. 68.
35. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
36. Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.J., Gould I.R., Merz K.M., Ferguson D.M., Spellmeyer D.C., Fox T., Caldwell J.W., Kollman P.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 5179.
37. Бэкингем Э. // Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров. М.: Мир, 1981.
38. Гросберг А.Ю., Жестков А.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 86.
39. Хохлов А.Р. // Жесткоцепные полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
40. Ree M., Kim K., Woo S.H., Chang H. // *J. Appl. Phys. Soc.* 1997. V. 81. № 2. P. 698.
41. Кудашева О.В., Карпов Е.А., Росова Е.Ю., Ельяшевич Г.К. // Тез. докл. III Междунар. симп. "Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах". Санкт-Петербург, 1999. С. 78.
42. Maximov A.V., Gotlib Yu.Ya., Maximova O.G. // Proc. Int. Symp. "Synergetic of Macromolecular Hierarchic Structures". Tashkent, 2000. P. 36.
43. Де Женн П. // Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. Блюмштейна А. М.: Мир, 1981.

Orientational Order in Two-Dimensional Polymer Systems as Described in Terms of the Vaks–Larkin Model

A. V. Maksimov and O. G. Maksimova

*Cherepovets State University,
pr. Lunacharskogo 5, Cherepovets, 162600 Russia*

Abstract—A generalized version of the anisotropic lattice model of planar rotators (Vaks–Larkin model) is used to describe the orientational order in two-dimensional polymer systems, including liquid crystals. The effective potential energy of a multichain system has two energy constants K_l and K_r , of which the former describes intrachain interactions and is associated with the thermodynamic chain rigidity and the latter characterizes interchain orientation interactions. The potential energy in the continuum limit of the model in the isotropic case (at $K_l = K_r$) coincides with the energy of distortions in a two-dimensional nematic in the single-constant approximation of the elasticity theory of liquid crystals. In this case, the constants K_l and K_r have the meaning of the bend and splay elastic moduli of the system, respectively. For strongly anisotropic polymer systems ($K_l \gg K_r$), the potential energy given by the model differs from the free energy of the two-dimensional nematic by a term associated with anisotropy of interactions and with different symmetries of model potentials relative to the group of rotation in the layer plane. They coincide only in the case of small distortion of the system; i.e., near the state of the complete orientational order. For systems with finite dimensions (domains), the enhancement of interchain interactions leads to an increase in their longitudinal size. In contrast, when the chain rigidity increases, the dimensions of chain portions included in a domain decrease.