

УДК 541.64:539.3

ТЕОРИЯ УПОРЯДОЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ С ОРИЕНТАЦИОННО-ДЕФОРМАЦИОННЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ В ПРИБЛИЖЕНИИ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

© 2006 г. А. В. Максимов, О. Г. Максимова, Д. С. Федоров

Череповецкий государственный университет
162600 Череповец, пр. Луначарского, 5

Поступила в редакцию 16.06. 2005 г.

Принята в печать 09.03.2006 г.

На основе метода среднего поля (одноцепного приближения) получены выражения для свободной энергии цепи в двумерных и трехмерных полимерных системах с дипольными ориентационно-деформационными взаимодействиями гауссовых субцепей с фиксированной среднеквадратичной длиной. В этом приближении в системах происходит фазовый переход второго рода из изотропного в упорядоченное состояние. Найдены зависимости точки Кюри, параметров дипольного и квадрупольного порядка от термодинамической жесткости цепи на изгиб. Сопоставлены типы и характеристики переходов в анизотропных дискретных решеточных моделях с ориентационными взаимодействиями дипольного типа и континуальных моделях с квадрупольными взаимодействиями в приближении среднего поля (Майера-Заупе). Проведено сравнение ближнего и дальнего ориентационного порядка в одноцепных моделях (при наличии среднего молекулярного поля) и соответствующих многоцепных моделях (при учете межцепных локальных взаимодействий субцепей). Сопоставление ориентационных корреляционных функций в одноцепных и многоцепных моделях из гибких сегментов с фиксированной длиной и жестких элементов показывает их качественную эквивалентность для описания статистических свойств цепей в полимерных системах с ориентационно-деформационными межцепными взаимодействиями дипольного типа, особенно при большой упорядоченности цепей. Из-за флуктуационной неустойчивости дальнего порядка в двумерных многоцепных системах результаты среднеполевой теории можно применять лишь к участкам систем конечных размеров (доменам).

ВВЕДЕНИЕ

Низкомолекулярные соединения, испытывающие сегнетоэлектрический (или антисегнетоэлектрический) фазовый переход в ЖК-состояние, представляют собой сравнительно редкий класс веществ [1, 2]. Это объясняется тем [2], что стержнеобразные полярные молекулы, имеющие собственный дипольный момент вдоль главной оси, вследствие дипольно-дипольных взаимодействий образуют неполярные пары – мезогруппы. Поэтому эффективное среднее поле в обычных жидкких кристаллах описывается межмолекулярным квадрупольным потенциалом, симметричным по отношению к перевороту мезогрупп на большие углы относительно оси порядка.

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

Ориентационное упорядочение в полимерных системах определяется вкладом как квадрупольных, так и дипольных взаимодействий. В настоящее время широко исследуются полимеры [3], в которых дальний порядок обусловлен взаимодействиями групп макромолекул с магнитными или электрическими (дипольными) моментами. В таких полимерах затруднен переворот полярных групп на большие углы относительно направления внешнего магнитного или электрического поля, однако возможно ориентационное упорядочение как в обычных жидкких кристаллах, например, нематического типа. Способность ориентации дипольных групп цепей в двумерных полимерных ферроэлектриках или сегнетоэластиках [4, 5] в электромагнитных полях используют для записи информации на полимерные пленки с помощью лазера [3, 6]. Для хранения информации необходимо выяснить, насколько ориентированное состояние стабильно без внешних полей и ка-

кова скорость (или время) разориентации полярных групп в основных или боковых цепях полимеров.

В неполярных полимерах переориентация достаточно длинных участков цепей, а тем более самих цепей, затруднена вследствие высокой жесткости цепей и межцепных взаимодействий (например, стерических ограничений или сеточных узлов в сегнетоэластиках [4, 5]), приводящих к кинетическим препятствиям. Можно ожидать, что при упорядочении даже неполярных цепей в конденсированных полимерных системах также можно пренебречь эффектами переориентации на большие углы достаточно жестких и длинных участков цепей, как и в системах с дипольными взаимодействиями. Поэтому представляет интерес рассмотреть модели упорядочения полимеров, в которых проявляются эффекты дипольных взаимодействий и описать их температурное поведение вблизи и вдали от точки фазового перехода.

В двумерных и трехмерных моделях упорядоченных полимерных систем [7–14] структурным и кинетическим элементом является жесткий элемент цепи, который может произвольно ориентироваться в плоскости или в пространстве подобно вектору магнитного момента (спину) соответственно в классических моделях Вакса–Ларкина и Гейзенберга [15–17], где энергия локальных взаимодействий спинов зависит только от косинуса угла их взаимной ориентации. Применение этих моделей для описания упорядоченного состояния полимеров возможно лишь в различных вариантах низкотемпературного приближения [7–14], в которых потенциальную энергию удается привести к квадратичному виду, удобному для аналитических расчетов локальных статистических и динамических свойств цепей.

Крупномасштабные движения цепей, состоящих из жестких элементов, при учете дополнительных условий на реакции связей в общем случае описываются нелинейными релаксационными уравнениями [18]. Введение потенциала, обеспечивающего конечную растяжимость цепей, также приводит к нелинейным уравнениям [19], в основном при больших деформациях цепей. Поэтому для теоретического исследования ряда свойств полимеров, особенно динамических, значительно удобнее использовать модифициро-

ванные вязкоупругие модели с квазиупругим потенциалом внутри- и межцепных взаимодействий субцепей, на которые разбиваются отдельные цепи [18–21]. Главным преимуществом вязкоупругих моделей является квадратичная (гауссова) форма потенциальной энергии цепей, приводящая к линейным уравнениям движения. В основу построения таких моделей берется условие получения правильных статистических свойств, соответствующих цепям из жестких элементов при наличии корреляций между ними [18].

Для упрощенного теоретического описания перехода из изотропного в ориентационно упорядоченное состояние в низкомолекулярных и полимерных системах с квадрупольными взаимодействиями используется метод среднего (молекулярного) поля, действующего на выделенную частицу или цепь. Этот подход, разработанный в теории Майера–Заупе [22], позволяет рассмотреть более простые одночастичные [1, 2] или соответственно одноцепные задачи как при анализе равновесных и критических свойств [21–25], так и при изучении динамики анизотропных частиц и цепей в упорядоченном состоянии [26, 27]. В работе [21] показана качественная эквивалентность статистических свойств трехмерных моделей цепей из гибких сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной и жестких элементов во внешнем или среднем квадрупольном поле.

Для описания упорядочения в трехмерных низкомолекулярных системах с взаимодействиями дипольного типа (ферромагнетиках и сегнетоэлектриках) метод среднего поля применялся в теориях молекулярного поля Ланжевена–Вейсса и других [28, 29]. Однако для полимерных систем с дипольными ориентационными взаимодействиями даже в приближении среднего поля двумерная, а тем более трехмерная статистическая задача имеет строгое решение лишь для модели свободно-сочлененной цепи из жестких элементов [30]. Для исследования равновесных свойств цепей с конечной жесткостью применение этого метода уже требует различных дополнительных приближений: низко- или высокотемпературных и т.д. [31]. Поэтому разработка модифицированных вязкоупругих моделей со средним полем дипольного типа имеет важное значение, особенно в связи с развитием динамической теории полужестких цепей в упорядоченных системах.

Настоящая работа посвящена разработке среднеполевой теории перехода в упорядоченное состояние в двумерных и трехмерных полимерных системах, состоящих из гибких сегментов (гауссовых субцепей) с фиксированной среднеквадратичной длиной, и сопоставлению статистических свойств вязкоупругих моделей, рассчитанных в приближениях дипольного и квадрупольного [21–25] среднего поля. Другая задача работы состоит в сравнении ближнего и дальнего порядка для цепей из жестких и гибких элементов, рассчитанных в одноцепном приближении (среднего поля) и соответствующих многоцепных моделях полимерных систем с дипольными взаимодействиями, рассмотренных ранее авторами [7–14]. Наконец, представляет интерес сопоставление критических свойств исследуемых моделей полимерных систем и аналогичных дискретных и континуальных моделей низкомолекулярных ферромагнетиков с упорядочением дипольного типа, например моделей Изинга, Гейзенберга и сферической модели [16, 17].

МОДЕЛЬ. УСЛОВИЕ ФИКСАЦИИ

В методе среднего поля [30] в многоцепных моделях (рис. 1а) выделяется отдельная цепь (на рис. 1б показана темными кружками) как последовательность из N_1 сегментов (гауссовых субцепей), находящихся в молекулярном поле, создаваемом другими цепями. Внутрицепные взаимодействия описываются квазиупругим потенциалом

$$H_1\{u_{i,n_1}\} = \frac{1}{2}E \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{i=1}^D u_{i,n_1}^2 - E_1 \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{i=1}^D u_{i,n_1} u_{i,n_1-1} + H_0, \quad (1)$$

где H_0 – аддитивная константа, а величины u_{i,n_1} – декартовые проекции n_1 -й субцепи на оси x_i ($i = 1, \dots, D$) двумерной ($D = 2$) или трехмерной ($D = 3$) систем координат. Параметры E и E_1 в потенциале (1) связаны с равновесными характеристиками отдельной цепи: среднеквадратичной длиной субцепи и термодинамической жесткостью цепи на изгиб [18].

Отметим, что в данной работе вводится такая внутрицепная жесткость с использованием моде-

ли Херста–Харриса [18], которая отвечает по форме диполь–дипольному взаимодействию соседних сегментов, но при выгодности “параллельной” ориентации соседних звеньев (жесткость на изгиб) для вытянутых цепей.

В многоцепных моделях [14, 20] энергия локальных межмолекулярных взаимодействий сегментов соседних цепей имеет вид

$$H_2\{u_{i,n_1}, \dots, u_{d,n_d}\} = -E_2 \sum_{i=1}^D \sum_{n_1=1}^{N_1} \dots \sum_{n_d=1}^{N_d} u_{i,n_1} \dots u_{i,n_d} u_{i,n_1, \dots, n_d-1} \quad (2)$$

здесь E_2 – константа локальных межцепных ориентационно–деформационных взаимодействий (рис. 1а). В приближении среднего поля [30] межмолекулярный потенциал (2) заменяется на соответствующий потенциал

$$\tilde{H}_2\{u_{1,n_1}\} = -(V\mu/l) \sum_{n_1=1}^{N_1} u_{1,n_1} \equiv -\mu V h_{N_1}/l \quad (3)$$

с параметром V , который характеризует взаимодействия сегментов данной цепи с молекулярным полем дипольного типа, создаваемым другими цепями (ср. рис. 1а и 1б). В выражении (3) величина $h_{N_1} = \sum_{n_1=1}^{N_1} u_{1,n_1}$ – проекция на направление молекулярного поля (в данной модели на ось x_1) вектора \mathbf{h} цепи из N_1 сегментов со среднеквадратичной длиной l . Величина H_0 и параметр μ в соотношениях (1) и (3) будут определены ниже (см. формулы (12) и (14)) из условия самосогласования для среднего поля (3) дипольного типа.

Таким образом, полная энергия внутри- и межцепных взаимодействий сегментов цепи, находящейся в среднем поле, имеет вид

$$H \equiv H_1 + \tilde{H}_2 = \frac{1}{2}E \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{i=1}^D u_{i,n_1}^2 - E_1 \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{i=1}^D u_{i,n_1} u_{i,n_1-1} - (V\mu/l) \sum_{n_1=1}^{N_1} u_{1,n_1} + H_0(\mu) \quad (4)$$

При введении потенциала межцепных взаимодействий (2) или (3) средние значения $\langle u_{1,n_1} \rangle$ и среднеквадратичные размеры проекции субцепи

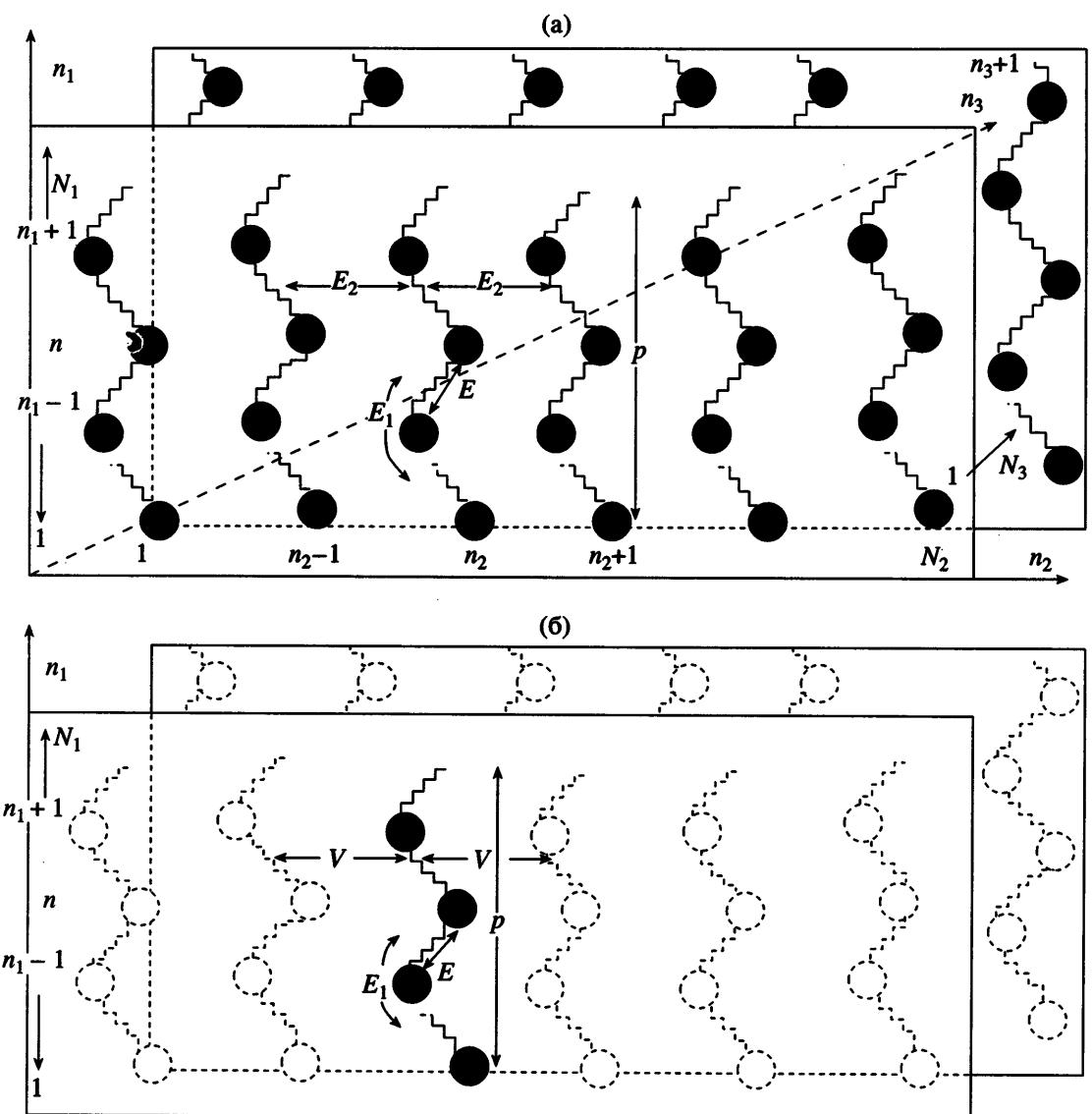


Рис. 1. Многоцепная модель из гибких сегментов (субцепей) с локальными ориентационными взаимодействиями (а) в приближении среднего молекулярного поля (б). Константа E определяет взаимодействия, обусловленные кинематической связью субцепей; параметр E_1 характеризует жесткость цепи на изгиб; константы E_2 и V описывают взаимодействия с другими цепями; параметр p определяет расстояние между субцепями выделенной цепи.

$\langle u_{i,n_i}^2 \rangle$ на различные направления ($i = 1, \dots, D$) зависят от величины указанных взаимодействий (констант E_2 и V). Для нахождения этих зависимостей необходимо провести усреднение с равновесной функцией распределения $\rho \sim \exp[-H/k_B T]$, где H определяется выражением (4). Для достаточно длинных цепей ($N_1 \gg 1$) средние значения проекции субцепей $\langle u_{i,n_i} \rangle$ на направление среднего поля (ось x_1) приводятся к виду

$$\langle u_{1,n_1} \rangle / l = q\mu/D(\alpha - 2\alpha_1), \quad (5)$$

а среднеквадратичные размеры $\langle u_{i,n_i}^2 \rangle$ определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \langle u_{i,n_i}^2 \rangle &= \\ &= \left\{ \begin{array}{ll} (l^2/D)[(1/\sqrt{\alpha^2 - 4\alpha_1^2}) + [\mu q/(\alpha - 2\alpha_1)]^2/D], & i = 1 \\ (l^2/D)\sqrt{\alpha^2 - 4\alpha_1^2}, & i \neq 1 \end{array} \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

В выражениях (5) и (6) $\alpha = E/E_0$, $\alpha_1 = E_1/E_0$ и $q = V/k_B T$ – безразмерные параметры, а величина $E_0 = Dk_B T/l^2$ характеризует реакцию связей субцепей в изолированной свободно-сочлененной цепи ($E_1 = 0$, $V = 0$). При заданной жесткости цепей (параметрах E и E_1) средние и среднеквадратичные размеры субцепи ($\langle u_{1,n_1} \rangle$ и $\langle u_{1,n_1}^2 \rangle$) на выделенное направление в пространстве (x_1) увеличиваются с ростом константы межцепных взаимодействий (E_2 или V соответственно), что приводит не только к ориентации, но и к удлинению субцепей. При достаточно больших взаимодействиях между цепями в двумерной и трехмерной многоцепных моделях без фиксации (в среднем) длины гауссовых субцепей [14, 20] существует критическая точка, в которой система теряет устойчивость. Для описания поведения системы вблизи и после критической точки необходимо учитывать конечную растяжимость самих субцепей [14]. Это можно сделать, если принимать в выражении для потенциальной энергии (1) константы взаимодействия E , E_1 и H_0 зависящими от степени деформации субцепей [19] или ввести условие фиксации среднеквадратичной длины субцепи [14, 21]. Чтобы при упорядочении выделить в основном ориентационные эффекты, рассмотрим модель цепи, в которой вводится условие фиксированной среднеквадратичной длины субцепей $\sum_{i=1}^D u_{i,n_1}^2 = l^2$, связанное с их конечной растяжимостью в изменяющемся молекулярном поле. При учете соотношений (6) это условие выглядит следующим образом:

$$1/\sqrt{\alpha^2 - 4\alpha_1^2} + [\mu q/D(\alpha - 2\alpha_1)]^2 = 1 \quad (7)$$

Для цепи с заданной жесткостью ($\alpha_1 = E_1/E_0$) уравнение (7) определяет зависимость коэффициента реакции связи цепей $\alpha = E/E_0$ от параметра μ в цепи вследствие взаимодействия цепи со средним полем.

Свободная энергия и параметры порядка

Свободная энергия частицы или цепи в среднем поле имеет вид [1, 23]

$$E = -k_B T \ln Z - (1/2)\langle \tilde{H}_2 \rangle \quad (8)$$

В данной модели величина \tilde{H}_2 – энергия ориентационного взаимодействия субцепей со средним полем (3), а

$$Z \equiv (1/l)^{DN_1} \prod_{n_1=1}^{N_1} \prod_{i=1}^D \int du_{i,n_1} \exp(-H/k_B T)$$

– статистический интеграл, рассчитанный с потенциальной энергией (4). Анизотропная часть свободной энергии субцепи $f = (F - F_0)/N_1 k_B T$, связанная с наличием среднего поля (3), приводится к виду

$$\begin{aligned} f = & (1/2)q\mu^2 - [1/2D(\alpha - 2\alpha_1)]q^2\mu^2 + \\ & + (D/2)\ln[(\alpha + \sqrt{\alpha^2 - 4\alpha_1^2})/(\alpha_0 + \sqrt{\alpha_0^2 - 4\alpha_1^2})] + (9) \\ & + [H_0(\mu) - H_0(0)]/N_1 k_B T, \end{aligned}$$

где N_1 – число сегментов в цепи, F_0 – свободная энергия отдельной цепи ($q = V/k_B T = 0$), для которой значение константы реакции связи

$$\alpha_0 = \sqrt{1 + 4\alpha_1^2} \quad (10)$$

Равновесное значение параметра μ определяется из условия экстремума свободной энергии $\partial f / \partial \mu = 0$, которое с учетом выражений (5) и (6) выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu = & \langle u_{1,n_1} \rangle / l + \left\{ \frac{D}{2q} \left[\frac{1}{\sqrt{\alpha^2 - 4\alpha_1^2}} + \frac{1}{D^2(\alpha - 2\alpha_1)^2} \right] + \right. \\ & \left. + \frac{1}{N_1 k_B T} \frac{\partial H_0}{\partial \alpha} \right\} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu} \right) = 0 \quad (11) \end{aligned}$$

Второе слагаемое в правой части уравнения (11) обращается в нуль вследствие условия (7) фиксированной среднеквадратичной длины субцепей, если зависимость величины $H_0(\mu, l)$ от параметров μ и l в выражениях (1), (4), (9) и (11) такова:

$$H_0(\mu, l) = -\alpha(\mu)Dk_B TN_1/2 = -(1/2)E(\mu)N_1 l^2 \quad (12)$$

Здесь величина $\alpha(\mu)$ определяется из уравнения (7). Зависимость (12) была получена также для трехмерной модели ($D = 3$) цепи из квазиупругих сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной, находящейся в квадрупольном среднем

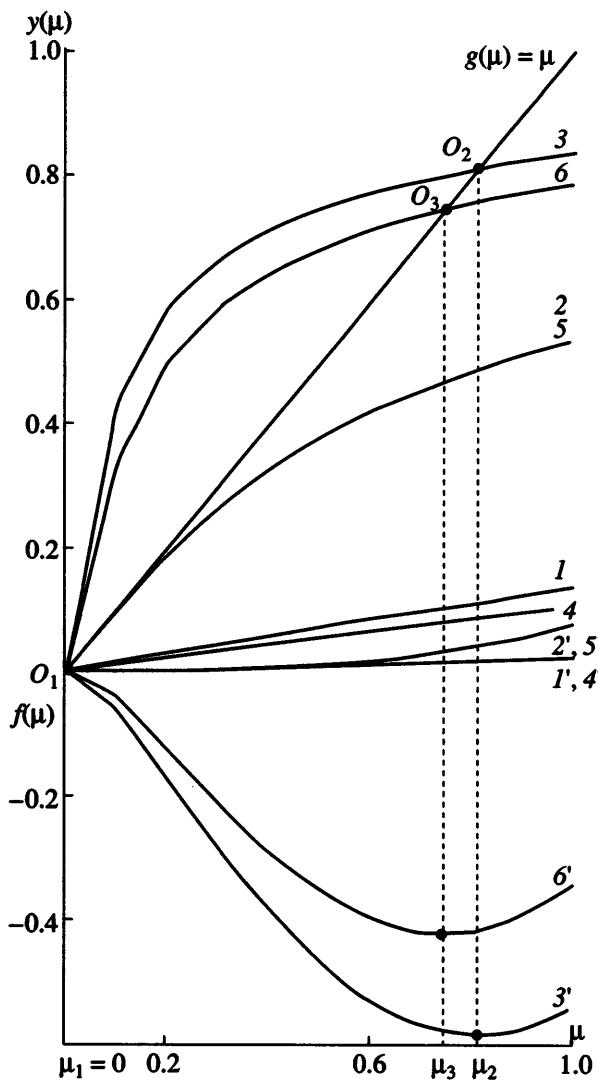


Рис. 2. Графическое решение уравнения самосогласования (14) (1–6) и зависимости приведенной свободной энергии $f(\mu)$ субцепи (1'–6') от параметра порядка μ при различных значениях параметра молекулярного поля q в двумерной модели ($q < q_c$ (1, 1'), $q = q_c$ (2, 2'), $q > q_c$ (3, 3')) и трехмерной модели ($q < q_c$ (4, 4'), $q = q_c$ (5, 5'), $q > q_c$ (6, 6')) для цепи с заданной жесткостью ($\alpha_1 = E_1/E_0 = 1$). Значения μ_1 , μ_2 и μ_3 – корни уравнения (14), соответствующие точкам пересечения O_1 , O_2 и O_3 зависимостей $y(\mu)$ с прямой $g(\mu) = \mu$ и экстремумам функции $f(\mu)$.

поле [21]. Таким образом, при учете выражения (12) соотношения (9) и (11) приводится к виду

$$\begin{aligned} f = & (1/2)q\mu^2 - [1/2D(\alpha - 2\alpha_1)]q^2\mu^2 + \\ & + (D/2)\ln[(\alpha + \sqrt{\alpha^2 - 4\alpha_1^2})/(\alpha_0 + \sqrt{\alpha_0^2 - 4\alpha_1^2})] - (13) \\ & - [\alpha(\mu) - \alpha_0(0)]/N_1 k_B T \\ \mu = & y(\mu), \quad (14) \end{aligned}$$

где функция $y(\mu) = q\mu/D[\alpha(\mu) - 2\alpha_1]$. Уравнение (14) является условием самосогласования для среднего поля для параметра дипольного порядка $\mu = \langle u_{1,n_1} \rangle / l$, характерного в случае дипольных взаимодействий [28, 29] в отличие от параметра порядка

$$S = (3 - D/2)[(\langle u_{1,n_1}^2 \rangle / l^2) - (1/D)], \quad (15)$$

типовичного для двумерных ($D = 2$) или трехмерных ($D = 3$) систем с квадрупольным типом упорядочения [21–27].

Уравнение самосогласования (14) для цепи с заданной жесткостью ($\alpha_1 = E_1/E_0$) и параметре молекулярного поля $q = V/k_B T$ позволяет определить среднюю степень ориентации субцепей на выделенное направление в пространстве (x_1). Физический смысл имеет решение, отвечающее минимуму выражения (13), когда $\partial f/\partial\mu = 0$, $[\partial^2 f/\partial\mu^2] > 0$. Следует выделить две области поведения анизотропной части свободной энергии (13) при различных значениях параметра q (рис. 2).

1. При значениях $q = q_c$ существует лишь одно решение $\mu_1 = 0$ уравнения (14), описывающее изотропное состояние и соответствующее минимуму свободной энергии $f(\mu)$.

2. При значениях $q > q_c$ уравнение (14) имеет два решения: $\mu_1 = 0$ и $\mu_2 \neq 0$ ($\mu_1 = 0$ и $\mu_3 \neq 0$ в трехмерной модели), отвечающие экстремумам функции $f(\mu)$. В данном случае значение μ_1 соответствует максимуму свободной энергии $f(\mu)$, поскольку в этой точке $[\partial^2 f/\partial\mu^2] < 0$ (рис. 2), что отвечает неустойчивости изотропного состояния.

Второе решение соответствует минимуму функции $f(\mu)$, где $[\partial^2 f/\partial\mu^2] > 0$, и описывает упорядоченное состояние с параметром порядка $\mu = \mu_2$ (в двумерной) или $\mu = \mu_3$ (в трехмерной модели), значение которых зависит от константы молекулярного поля $q = V/k_B T$ вследствие уравнения (14). В упорядоченном состоянии (при $\mu \neq 0$) это уравнение упрощается:

$$\alpha = 2\alpha_1 + q/D, \quad (16)$$

а также определяет линейную зависимость константы реакции связи ($\alpha = E/E_0$) от параметра среднего поля $q = V/k_B T$ (рис. 3). В изотропном состоянии (при $q = q_c$), когда $\mu = 0$, соотношение (16) несправедливо. В этом случае константа реакции

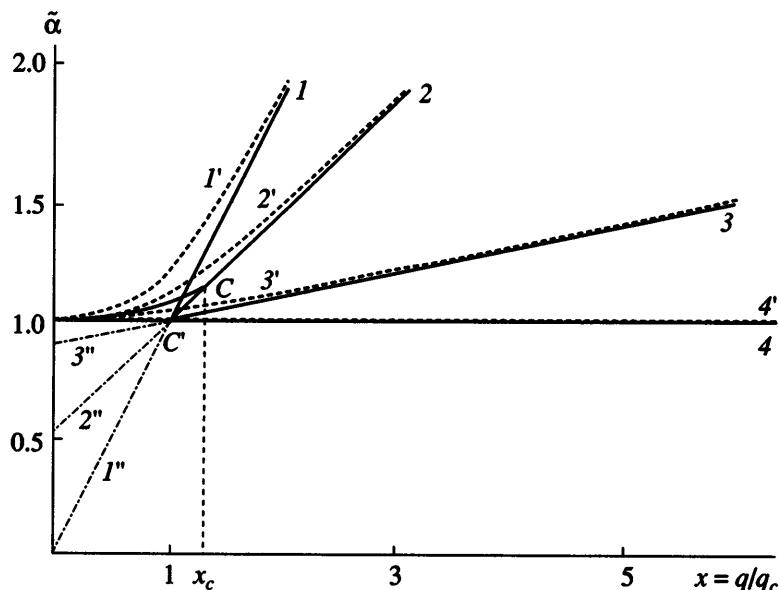


Рис. 3. Зависимость приведенной константы реакции связи субцепей $\tilde{\alpha} = \alpha/\alpha_0$ от отношения $x = q/q_c$ для цепей с различной жесткостью $\alpha_1 = E_1/E_0 = 0$ (1), 0.3 (2), 1 (3) в приближении среднего поля для двумерных и трехмерных многоцепочных моделей без фиксации среднеквадратичной длины субцепей (4). $1'-3'$ – соответствующие зависимости для двумерных систем субцепей с фиксированной в среднем длиной. Прямые $1''-3''$ соответствуют критическому поведению двумерных и трехмерных систем.

связи постоянна и определяется формулой (10), т.е. зависит только от жесткости цепи (параметра α_1), как и для изолированной цепи с потенциалом (1) внутрицепных взаимодействий. Из условий (7) и (16) получается уравнение

$$\mu^2 = 1 - D/q\sqrt{1 + (4\alpha_1 D/q)} \quad (17)$$

для параметра порядка. Таким образом, если некоторое значение $\mu \neq 0$ представляет собой решение уравнения (17), то величина $-\mu$ тоже будет его решением. Это свойство характерно и для других моделей с дипольными взаимодействиями, например, Изинга и Гейзенберга [16, 17] или для высокотемпературного приближения для цепи, построенной из жестких элементов, в среднем дипольном поле [30]. Формула (17) приводится к виду

$$\mu^2 = 1 - \left[1 + \frac{4\alpha_1 x}{(\alpha_0 - 2\alpha_1)} \right]^{-1/2} \frac{x}{(\alpha_0 - 2\alpha_1)}, \quad (18)$$

зависящему от отношения $x = q_c/q$, одинаковому как для двумерных ($D = 2$), так и трехмерных ($D = 3$) моделей, однако с различными значениями параметра q_c для этих моделей

$$q_c = D(\alpha_0 - 2\alpha_1), \quad (19)$$

где величина α_0 определяется формулой (10). Значение $q_c = V/k_B T_c$ в выражениях (18) и (19) для термотропных жидких кристаллов соответствует точке потери устойчивости изотропной фазы (точке Кюри, кривые 2 и 2' на рис. 2). Условие перехода в рассматриваемых моделях получается из уравнения $[\partial^2 f(\mu)/\partial \mu^2]_{q=q_c} = 0$, которое имеет решение (19). Если учесть, что среднее значение косинуса угла между соседними сегментами η_0 в изолированной цепи ($q = V/k_B T = 0$) определяется [14, 18] как

$$\eta_0 \equiv \sum_{i=1}^D \langle u_{i,n} u_{i,n-1} \rangle / l^2 = (\sqrt{1 + 4\alpha_1^2} - 1) / 2\alpha_1, \quad (20)$$

то соотношение (19) для величины $q_c(\alpha_1)$ приводится к виду

$$q_c = D(1 - \eta_0) / (1 + \eta_0), \quad (21)$$

который совпадает с соответствующим выражением в высокотемпературном приближении в методе среднего дипольного поля в модели жестких элементов [30]. Таким образом, критическое значение параметра $q_c = V/k_B T_c$ для достаточно длинных цепей ($N \gg 1$) определяется только жесткостью цепи (рис. 4). Для свободносочлененной цепи

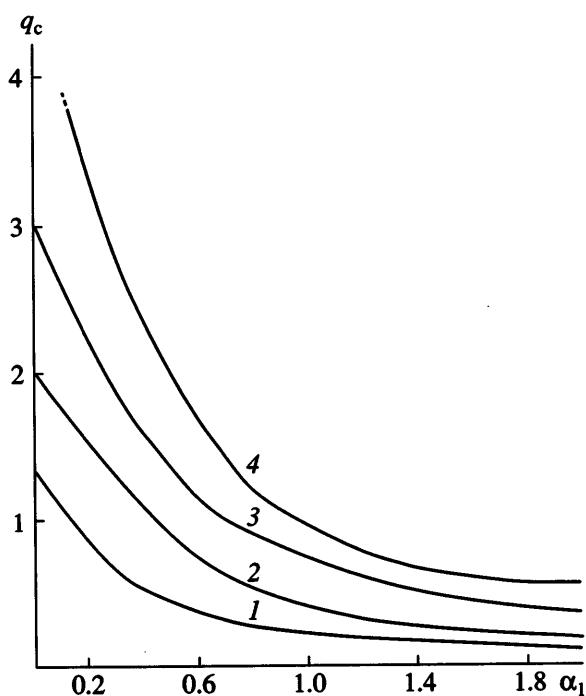


Рис. 4. Зависимость параметра фазового перехода $q_c = V/k_B T$ от термодинамической жесткости цепи на изгиб (параметра $\alpha_1 = E_1/E_0$, где $E_0 = Dk_B T/l^2$) в двумерной модели из жестких элементов в среднем поле дипольного типа в низкотемпературном приближении (1), в двумерной (2) и трехмерных (3, 4) моделях из гибких сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной в среднем (2, 3) и локальном (4) дипольном межмолекулярном поле.

($\eta_0 = 0$) величина $q_c = D$, а для цепей с предельно большой жесткостью ($\eta_0 \rightarrow 1$) величина $q_{\infty} \rightarrow 0$. Следовательно, чем больше жесткость цепи (параметр α_1), тем при меньшем значении параметра $q_c = V/k_B T_c$ (соответственно при большей критической температуре T_c) наблюдается переход в упорядоченное состояние (рис. 4).

Вблизи критической точки ($q \geq q_c$) из формулы (18) для параметра порядка следует соотношение $\mu \cong \sqrt{1 - (q_c/q)} = \sqrt{1 - (T/T_c)}$, которое является строгим в общей теории среднего поля [31], для сферической модели в теории ферромагнетизма [16, 17] и модели свободносочлененной цепи ($\alpha_1 = 0$). В самой критической точке (при $q = q_c$) значение $\mu = 0$, т.е. нет скачка параметра порядка (рис. 5). Таким образом, в приближении среднего поля, как для двумерных, так и трехмерных моделей гауссовых субцепей с дипольными ориента-

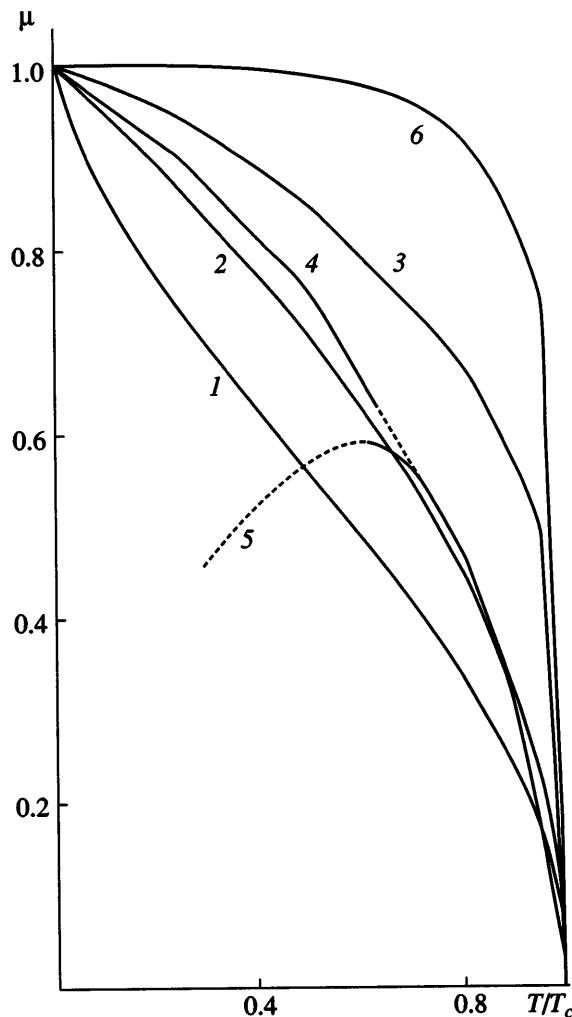


Рис. 5. Зависимость параметра дипольного порядка μ от отношения T/T_c в приближении среднего поля дипольного типа для континуальных двумерных и трехмерных моделей из гибких сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной при заданной жесткости цепи $\alpha_1 = E_1/E_0 = 1$ (1), 0 (2), свободносочлененных жестких элементов ($\alpha_1 = 0$): точное, низко- и высокотемпературное решение (кривые 3, 4 и 5 соответственно); двумерной дискретной модели Изинга на квадратной решетке (6).

ционно-деформационными взаимодействиями в точке Кюри происходит фазовый переход второго рода из изотропного в анизотропное упорядоченное состояние с параметром порядка $\mu \neq 0$, определяемым формулой (18). Согласно результатам среднеполевых теорий [23], в трехмерных системах с квадрупольными взаимодействиями переход из изотропного состояния в нематическое реализуется как фазовый переход первого рода со скачком параметра порядка в точке пере-

хода от нуля в изотропном состоянии до некоторого конечного значения. Однако в двумерных решеточных моделях с дискретными ориентациями частиц переходы в упорядоченное состояние могут быть как первого, так и второго рода в зависимости от симметрии решетки [23].

Зависимости параметра дипольного и квадрупольного порядка (μ и S соответственно) от отношения q/q_c для цепей с различной жесткостью (α_1) в разных моделях и приближениях представлены на рис. 5 и 6. Независимо от размерности рассматриваемых моделей с дипольными взаимодействиями выполняется общее соотношение $S = \mu^2$. Из формул (17) и (19) следует, что при заданном отношении q/q_c с увеличением жесткости (α_1) значения параметра порядка μ , и следовательно, S увеличиваются (рис. 5 и 6). Следует отметить, что для трехмерных и двумерных моделей с квадрупольными взаимодействиями [21, 23] в приближении среднего поля (Майера–Заупе) универсальной зависимости, подобной (18), для параметра порядка S не существует. Тем не менее, при заданных значениях параметра среднего поля $q = V/k_B T$,

константах реакции связей ($\alpha_0 = \sqrt{1 + 4\alpha_1^2}$) и жесткости ($\alpha_1 = E_1/E_0$) отдельных цепей значение q_c в выражении (19) зависит только от размерности модели (D). Поэтому параметры дипольного (μ) и квадрупольного (S) ориентационного порядка в рассматриваемой трехмерной модели всегда меньше, чем в соответствующей двумерной модели, как и в моделях среднего поля с квадрупольными взаимодействиями [21, 23] (рис. 2, 5 и 6). Эти результаты можно объяснить некоторым уменьшением числа возможных ориентаций сегментов цепи в двумерных системах (по сравнению с трехмерными). Подобное наблюдается и при сравнении параметров порядка в дискретных моделях Изинга на кубической и квадратной решетках соответственно (рис. 6), в которых также существует дальний порядок [16, 17], а потенциал взаимодействия и упорядочение дипольного типа, как и в данных моделях. Однако в этих дискретных моделях ориентационный порядок существенно больше, чем в соответствующих континуальных моделях (рис. 6), что можно объяснить уменьше-

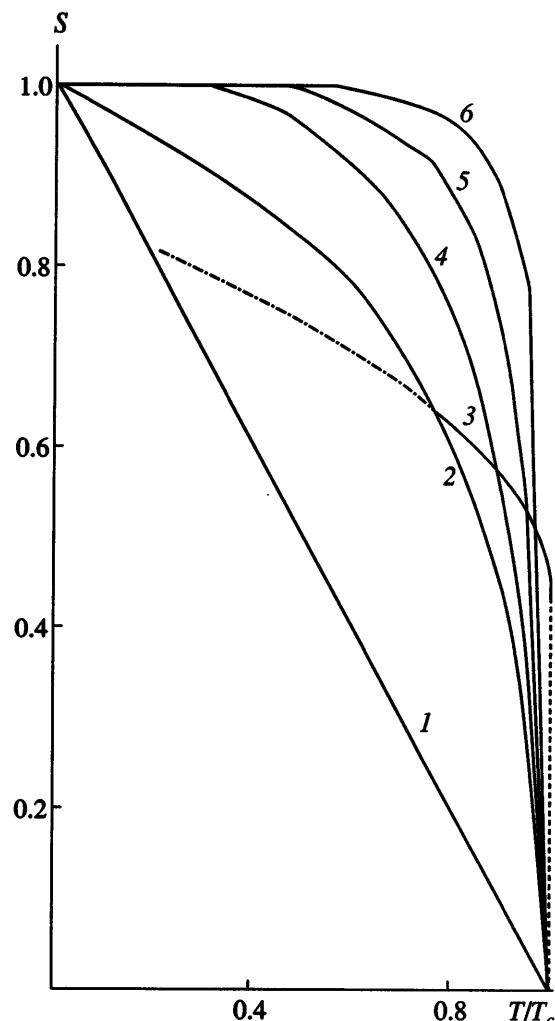


Рис. 6. Зависимость параметра квадрупольного порядка S от отношения T/T_c для континуальных двумерной и трехмерной моделей из гибких сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной при заданной жесткости цепи $\alpha_1 = E_1/E_0 = 0$ (1), 1 (2); трехмерной (3) и двумерной (4) моделей из свободносочлененных жестких элементов ($\alpha_1 = 0$) с квадрупольными взаимодействиями в приближении среднего поля (Майера–Заупе); трехмерной (5) и двумерной (6) дискретных моделей Изинга на кубической и квадратных решетках.

нием числа возможных ориентаций элементов цепей в этих моделях.

Ориентационные корреляционные функции

Для данных моделей эти функции определяются [14, 20] как

$$G(p) \equiv \langle \mathbf{e}_{n_1} \mathbf{e}_{n_1+p} \rangle = \sum_{i=1}^D \langle u_{i,n_1} u_{i,n_1+p} \rangle / l^2 \quad (22)$$

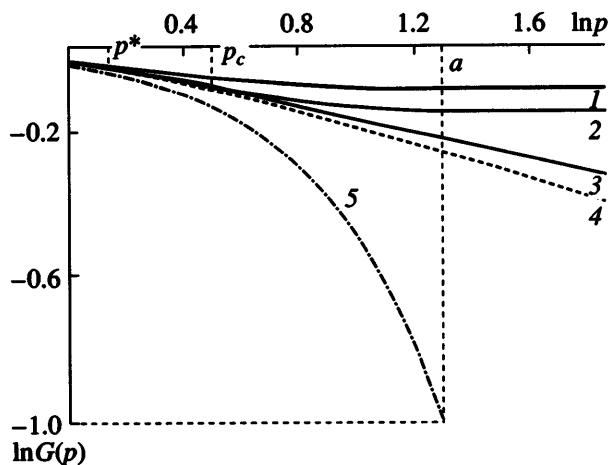


Рис. 7. Зависимость логарифма корреляционной функции $G(p)$ от логарифма расстояния p между сегментами цепи с заданной жесткостью на изгиб ($\alpha_1 = E_1/E_0 = 10$) в приближении среднего поля (1, 2) для соответствующих многоцепных двумерных моделей (3, 4) с межцепными взаимодействиями ($q = 4\alpha_2 = 2 > q_c$) для жестких (1, 3) и гибких элементов с фиксированной среднеквадратичной длиной (2, 4). Кривая 5 соответствует отдельной цепи (при $\alpha_2 = 0$ или $q < q_c$).

В выражении (22) e_{n_1} – единичный вектор, направленный вдоль n_1 -го сегмента с фиксированной среднеквадратичной длиной l , а величина p характеризует расстояние (в числах сегментов) между удаленными по цепи сегментами (рис. 1). Корреляционные функции (22) в приближении среднего поля (4) приводятся к виду

$$G(p) = \mu^2 + (1 - \mu^2)\sigma^p, \quad (23)$$

где параметр σ определяется как

$$\sigma = \sqrt{1 + \lambda^2} - \lambda, \quad (24)$$

а величина $\lambda = 1/2\alpha_1(1 - \mu^2) < 1$. Значения σ находятся в пределах $\eta_0 \leq \sigma \leq 1$. При $p = 1$ формула (23) определяет средний косинус угла между соседними сегментами цепи в среднем поле: $\eta = G(1)$. При $q > q_c$ для достаточно больших расстояний p между сегментами цепи функция (23) стремится к конечному предельному значению $G(\infty) = \mu^2 = \langle u_{1,n_1} \rangle^2/l^2 \neq 0$ (рис. 7, кривая 2), как и в модели среднего поля для цепи из жестких сегментов (кривая 1), что отвечает наличию дальнего ориентационного порядка. В упорядоченной фазе

вблизи точки перехода ($q \geq q_c$) параметр порядка $\mu \ll 1$ (рис. 5), и в выражении (24) величина, $\sigma \rightarrow \eta_0$, где параметр η_0 определяется в соотношении (20). В этом случае для функции (23) справедливо разложение

$$G(p) \approx \eta_0^p + (1 - \eta_0^p)\mu^2, \quad (25)$$

в котором основной вклад при $\mu \ll 1$ вносит слагаемое η_0^p , совпадающее с корреляционной функцией для изолированных цепей из гибких и жестких сегментов [18] (рис. 7, кривая 5). Перенормированная корреляционная функция $\tilde{G}(p) = [G(p) - G(\infty)]/[G(0) - G(\infty)]$ убывает по степенному закону

$$\tilde{G}(p) = [G(p) - \mu^2]/(1 - \mu^2) = \sigma^p, \quad (26)$$

характерному для асимптотического поведения корреляционных функций в двумерных многоцепных моделях с локальными взаимодействиями гибких или жестких сегментов [14] с фиксированной среднеквадратичной длиной (соответственно кривые 3 и 4 на рис. 7). Параметр σ в выражении (26) связан с эффективной персистентной длиной p_c цепи в среднем поле, которую можно определить из условия уменьшения функции (26) в e раз, т.е. $\tilde{G}(p = p_c) = e^{-1}$, из которого следует

$$p_c = 1/\ln(1/\sigma) \quad (27)$$

Для достаточно жесткой цепи ($\alpha_1 \gg 1$) при малых степенях порядка ($\mu \ll 1$), когда параметр $\lambda \ll 1$, значение $1/\sigma \sim 1 + \lambda$ (формулы (24) и (17)), и выражение (27) сводится к виду

$$p_c \equiv 1/\lambda = 4\alpha_1/\sqrt{q^2 + 8\alpha_1 q} \sim \sqrt{2\alpha_1/q} \gg 1 \quad (28)$$

При значениях $q \leq q_c$ параметр порядка $\mu = 0$, и величина $\sigma = \eta_0$ (формулы (20) и (24)). В этом случае выражение (25) будет выглядеть так:

$$G_0(p) = \eta_0^p, \quad (29)$$

что типично [18] для изолированной линейной цепи (рис. 7, кривая 5). В соотношении (29) величина η_0 – средний косинус угла между соседними гибкими или жесткими сегментами этой цепи с

персистентной длиной $a = 1/\ln(1/\eta_0)$ в отсутствие среднего поля, т.е. при $q = 0$.

Сравнение дальнего и ближнего порядка в приближении среднего поля и многоцепных моделях

В отличие от приближения среднего поля, в котором дальний ориентационный порядок в цепях из жестких [30] и гибких сегментов существует при значениях $q > q_c$ независимо от размерности модели, в соответствующих многоцепных двумерных моделях он отсутствует из-за его флуктуационной неустойчивости [32].

В двумерной многоцепной модели, состоящей из сегментов с фиксированной длиной [14], в отличие от соответствующей трехмерной модели (рис. 3) зависимость параметра реакции связи $\alpha(\alpha_2)$ не пересекает критическую прямую

$$\alpha = 2\alpha_1 + 2(D - 1)\alpha_2 \quad (30)$$

ни при каких значениях параметров жесткости цепи $\alpha_1 = E_1/E_0$ и межцепных взаимодействий $\alpha_2 = E_2/E_0$. Данный результат также можно трактовать как отсутствие критической точки и фазового перехода в состояние с дальним порядком в двумерной многоцепной модели. Поэтому требует специального рассмотрения вопрос о возможности применения приближения среднего поля в таких случаях. В двумерной многоцепной системе из гибких сегментов с фиксированной длиной [14] имеется характерный масштабный параметр r^*

$$r^* \equiv \sqrt{[(\alpha_1 + \alpha_2)/4\alpha_2]} \exp(2\pi\sqrt{\alpha_1\alpha_2}), \quad (31)$$

где $\alpha_i = E_i/E_0$ ($i = 1, 2$), а константы E_1 и E_2 описывают соответственно внутри- и межцепные локальные взаимодействия сегментов (выражения (1) и (2)). Параметр r^* разделяет две области поведения внутрицепной корреляционной функции $G(p)$ в этой системе, в которой для достаточно больших расстояний ($p > r^*$) справедлив степенной закон убывания корреляций ориентации сегментов [14]. Однако при $p < r^*$ функция $G(p)$ убывает по экспоненциальному закону (29), как и в приближении среднего поля на малых расстояниях между сегментами цепи (рис. 7). Таким образом, в указанной области законы поведения кор-

реляционной функции $G(p)$ в двумерной многоцепной модели и перенормированной функции $\tilde{G}(p)$ в приближении среднего поля для данной модели совпадают. Поэтому имеет смысл сравнить масштабные параметры описанных моделей. При малом межцепном упорядочении в двумерной многоцепной системе из достаточно жестких цепей, когда $\sqrt{\alpha_1/\alpha_2} > 1$, но $\sqrt{\alpha_1\alpha_2} < 1$, в формуле (31) параметр $r^* \sim \sqrt{\alpha_1/4\alpha_2}$, т.е. определяется соотношением, подобным выражению (28) для параметра p_c , полученному в приближении среднего поля. Сравнение этих формул приводит к соотношению между константами межцепного взаимодействия

$$V \sim E_2 l^2 \quad (32)$$

в указанных моделях (l – среднеквадратичная длина субцепи). При достаточно большом упорядочении зависимости (16) и (30) констант реакции связи от параметра межцепных взаимодействий $q = V/k_B T$ (в модели среднего поля) и $\alpha_2 = E_2/E_0$ (в многоцепных моделях) асимптотически совпадают друг с другом (рис. 3), если выполняется соотношение между энергетическими константами

$$V = 2(D - 1)E_2 l^2 \quad (33)$$

этих взаимодействий, подобное выражению (32), но с уточненным коэффициентом, равным $2(D - 1)$. Данный коэффициент можно трактовать как результат эффективного усреднения в двумерной ($D = 2$) или трехмерной ($D = 3$) многоцепных решеточных моделях, в которых каждая субцепь цепи взаимодействует с константой E_2 соответственно с двумя или четырьмя ближайшими субцепями (рис. 1а).

Соотношения (33) позволяют сравнить количественно поведение дальних и ближних корреляций сегментов цепи, например среднего косинуса угла между удаленными и соседними сегментами ($G(p)$ и $\eta = G(1)$ соответственно) в приближениях среднего поля и многоцепных моделях (рис. 7 и 8). В обеих моделях значение η монотонно увеличивается как с ростом жесткости цепей (константы E_1), так и с увеличением параметра межцепных взаимодействий E_2 . Однако в многоцепных

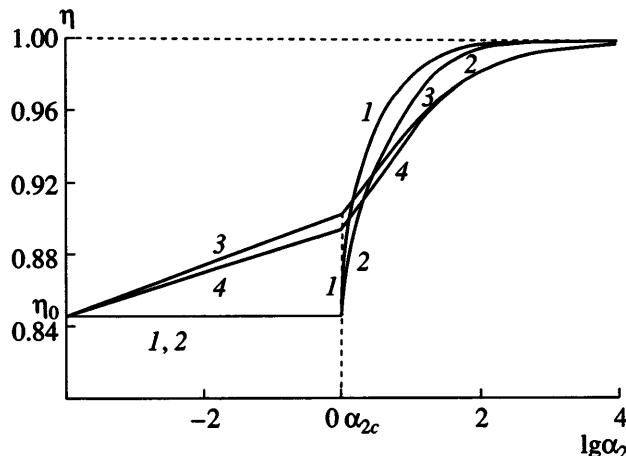


Рис. 8. Зависимость среднего косинуса угла между соседними сегментами η от приведенного параметра межцепного взаимодействия ($\alpha_2 = E_2/E_0$) в моделях со средним полем (1, 2) и двумерных многоцепенных моделях (3, 4) для цепей с заданной жесткостью на изгиб ($\alpha_1 = E_1/E_0 = 3$), состоящих из жестких (1, 3) и гибких элементов с фиксированной среднеквадратичной длиной (2, 4). Значение $\eta_0 = \eta(0)$ соответствует отдельной цепи ($\alpha_2 = 0$).

моделях при $\alpha_2 \leq \alpha_{2c}$ ближний порядок в цепи с жесткостью на изгиб несколько больше, чем в приближении среднего поля. Лишь при достаточно сильных взаимодействиях или низких температурах зависимости, описывающие поведение ближних (при $\alpha_2 \geq \alpha_{2c}$) появление среднего поля увеличивает ближние корреляции сегментов цепи по сравнению с многоцепными моделями. При $\alpha_2 \rightarrow \infty$ все зависимости асимптотически приближаются друг к другу (рис. 8). При описании корреляций удаленных сегментов из-за флуктуационной неустойчивости дальнего порядка в двумерных многоцепенных системах результаты среднеполевой теории, полученные в данной работе, можно относить лишь к системам конечных размеров ($p < r^*$) – доменам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление результатов этой и предыдущих работ авторов [7–14, 30], полученных для разрабатываемых моделей полимерных систем с дипольными ориентационными взаимодействиями, позволяют найти соотношения между энергетическими и геометрическими параметрами этих

моделей и сравнить статистические свойства цепей из жестких и гибких сегментов, как на уровне многоцепных моделей, так и в приближении среднего поля. Например, выражение (20) для среднего косинуса угла η_0 между соседними субцепями в достаточно жесткой изолированной цепи ($\alpha_1 \gg 1$) приводится к такому же виду, $(\eta_0 \approx 1 - 1/2\alpha_1)$, как и в модели отдельной цепи из жестких элементов [18] при большой степени внутрицепного порядка: $\eta_0 = \exp(-k_B T/2K_1) \approx 1 - k_B T/2K_1$, где константа K_1 характеризует жесткость цепи на изгиб. Это сходство позволяет сразу (до введения межцепных взаимодействий) определить соотношение между параметрами, определяющими жесткость отдельных цепей в данных моделях

$$K_1 D = E_1 l^2, \quad (34)$$

такое же, как при сравнении среднего косинуса угла между соседними гибкими и жесткими элементами в приближении среднего поля [18].

Сопоставление соответствующих выражений для параметров ближнего порядка в цепях из гибких и жестких сегментов в двумерных ($D = 2$) многоцепных моделях [14] позволяет получить соотношения между константами межцепных взаимодействий в этих моделях

$$2K_2 = E_2 l^2 \quad (35)$$

Длина жесткого элемента $l = (0.15–0.5)$ нм [33]. Для гибкоцепных полимеров константы $K_2 \approx K_1 \leq 2k_B T \sim 10^{-20}$ Дж (при $T = 300$ К) [10], и, согласно соотношениям (33)–(35), константы $E_i = DK_i/l^2 \leq 2E_0 \approx 10^{-1}$ Дж/м² ($i = 1, 2$) и параметры $\alpha_i = E_i/E_0 \leq 2$ (в многоцепных моделях), а в моделях среднего поля константа $V \sim 10^{-19}$ Дж. Для жесткоцепных полимеров константы $K_1 \geq 16k_B T \sim 10^{-19}$ Дж, $K_2 \sim 10^{-21}$ Дж (при $T = 300$ К) [10], соответственно $E_1 = DK_1/l^2 \geq 8E_0 \approx 1$ Дж/м², $E_2 = 2K_2/l^2 \leq 2E_0 \approx 10^{-2}$ Дж/м², и параметры $\alpha_1 = E_1/E_0 \geq 8$, $\alpha_2 = E_2/E_0 \leq 2$ (в многоцепных моделях), а в моделях среднего поля константа $V \sim 10^{-20}$ Дж, что совпадает по порядку величины с ее оценкой, полученной из типичной энергии межмолекулярного взаимодействия $W \sim 8$ кДж/моль в низкомолекулярных жидкких кристаллах [1, 2].

Соотношения (33)–(35) между энергетическими константами позволяют сравнить поведение

параметров порядка, среднего косинуса угла между удаленными или соседними сегментами в различных моделях и приближениях (рис. 5–8 соответственно). На рис. 5 предельное значение параметра порядка $\mu = 1$ достигается асимптотически при $q = \infty$ ($T = 0$) во всех подходах, кроме высокотемпературного приближения для модели из жестких элементов (кривая 5). Ближний порядок в цепи, состоящей из жестких элементов, независимо от модельного подхода (одно- или многоцепного) всегда несколько больше, чем в цепи из гибких сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной (рис. 8). Только при достаточно сильных межцепных взаимодействиях или низких температурах параметры ближнего порядка в обеих моделях (из жестких и гибких сегментов) становятся асимптотически близки друг к другу и в пределе ($\alpha_2 \rightarrow \infty$) стремятся к единице.

Таким образом, и локальные, и крупномасштабные статистические свойства цепей из сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной и цепей жестких элементов с дипольными ориентационными взаимодействиями соответствуют друг другу как на уровне многоцепных моделей, так и в приближениях среднего поля. Однако для двумерных многоцепных моделей это соответствие можно использовать только на сравнительно малых масштабах расстояний между сегментами цепей ($r < r^*$). Количественное различие в характере асимптотического поведения корреляционных функций и наличие дальнего порядка в приближении среднего поля в двумерных моделях (рис. 7) проявляется на достаточно больших расстояниях между сегментами цепи ($r > r^*$). На этих расстояниях в соответствующих многоцепных моделях [7–10] наблюдается “квазидальний” ориентационный порядок, характеризуемый степенным законом убывания внутрицепной корреляционной функции. Это промежуточный случай между экспоненциальным законом (29) для изолированной цепи и законом (24), полученным в приближении среднего поля, в котором существует дальний порядок. Поэтому переход от многоцепного описания к приближению среднего поля для каждой из рассматриваемых моделей (жестких или гибких сегментов) следует проводить только при описании мелкомасштабных статистических и динамических свойств цепей, для

которых еще не проявляется наличие дальнего порядка.

При рассмотрении диполь-дипольных взаимодействий сегментов соседних цепей в многоцепных моделях фактически вводится система плотно упакованных, упорядоченных цепей, где возникают малые ориентационные колебания вблизи одного положения равновесия, и нет возможности переориентации (тогда был бы квадрупольный порядок), т.е. предполагается, что соседним сегментам разных цепей также выгодно быть параллельными друг другу. Такая ситуация имеет место в области низких температур, когда стерические взаимодействия фиксируют плотную упаковку и соседние звенья соседних цепей не расходятся [7–9]. Однако при повышении температуры или для достаточно гибких цепей и сравнительно слабых ориентационных взаимодействий соседство фиксированных элементов соседних цепей не сохраняется [10]. Поэтому в данном случае использование многоцепных моделей с фиксированными соседними элементами не корректно (в отличие, например, от моделей Изинга, где соседи фиксированы). В этом смысле среднеполевой подход менее чувствителен к способу учета взаимодействия соседних цепей, поскольку он не требует в явной форме учета взаимодействий соседних элементов разных цепей. Указанный метод сохраняет силу при любых температурах, но он, естественно, менее корректно описывает межцепные взаимодействия, особенно при высоких температурах.

Сопоставление моделей цепей из сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной и жестких элементов показывает их качественную эквивалентность в области высокого порядка для описания статистических свойств цепей в полимерных системах с дипольными ориентационно-деформационными взаимодействиями. Ранее эта эквивалентность была доказана для одноцепных и многоцепных трехмерных моделей с межмолекулярными взаимодействиями квадрупольного типа [21]. Поэтому полученное соответствие позволяет использовать более простые квазиупругие модели при изучении статистических свойств как отдельных полужестких цепей, так и цепей с учетом межцепных локальных ориентационных взаимодействий в многоцепных моделях. Для решения более сложных задач динамики цепей в ori-

ентационно упорядоченном состоянии (при низких температурах) следует применять более простое приближение среднего поля для этих моделей. Для каждой из многоцепных моделей (жестких или гибких сегментов) переход к такому приближению не очень сильно скажется на описании локальных статистических свойств достаточно жестких цепей, особенно при больших степенях порядка (рис. 3 и 8).

В отличие от двумерных систем в трехмерном случае дальний ориентационный порядок может существовать как в приближении среднего поля, так и в многоцепных моделях. В частности, в трехмерной многоцепной модели из сегментов с фиксированной длиной зависимость параметра реакции связи $\alpha(\alpha_2)$ пересекает критическую прямую (30) при некотором значении α_{2c} , соответствующем точке фазового перехода в ориентационно упорядоченное состояние (точка x_c на рис. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Женн П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1976.
2. Чандрасекар С. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
3. Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Жесткоцепные полимеры / Под ред. Платэ. М.: Химия, 1988.
4. Brodowsky H.M., Boehnke U.-C., Kremer F., Gebhard E., Zentel R. // Langmuir. 1997. V. 13. № 20. C. 5378.
5. 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. Р III. 15.
6. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Plate N.A., Talroze R.V. // Polym. Commun. 1983. V. 24. P. 363.
7. Максимов А.В., Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2521.
8. Готлиб Ю.Я., Максимов А.В., Максимова О.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 650.
9. Максимов А.В., Готлиб Ю.Я., Максимова О.Г., Егорова Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7. С. 1130.
10. Максимов А.В., Максимова О.Г. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1476.
11. Готлиб Ю.Я., Максимов А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 822.
12. Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2620.
13. Готлиб Ю.Я., Максимов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1411.
14. Готлиб Ю.Я., Максимов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 157.
15. Вакс В.Г., Ларкин А.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1966. Т. 49. № 9. С. 975.
16. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
17. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985.
18. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.С. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
19. Bird R.B., Hassager O., Armstrong R.C., Curtiss C.F. Dynamics of Polymer Liquids. New York, 1997. V. II.
20. Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 312.
21. Готлиб Ю.Я., Медведев Г.А., Карпов Е.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1136.
22. Maier W., Saupe A. // Z. Naturforsch. 1958. V. 13a. P. 564; 1959. V. 14a. P. 882; 1960. V. 15a. P. 287.
23. Меркульева А.А., Медведев Г.А., Бирштейн Т.М., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 961.
24. Меркульева А.А., Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 141.
25. Birshtein T.M., Borisov O.V., Merkulieva A.A., Zhulinina E.B. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1991. V. 85. P. 38.
26. Gotlib Y.Y. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1989. V. 80. P. 245.
27. Gotlib Y.Y., Medvedev G.A., Fridrikh S.V. // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 52. P. 209.
28. Langevin P. // Ann. De Chemie et Physique. 1905. V. 5. P. 70.
29. Weiss P., Forrer R. // Ann. De Phus. 1926. V. 5. P. 153.
30. Максимов А.В., Готлиб Ю.Я., Соловухин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 694.
31. Maximov A.V., Soloukhin V.A. // J. Opt. Technology. 1997. V. 64. № 5. P. 437.
32. Ландау Л.Д., Лишин Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5. Ч. 1.
33. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.

**Mean-Field Theory of Ordering in Polymer Systems
with Orientational-Deformation Interactions****A. V. Maksimov, O. G. Maksimova, and D. S. Fedorov***Cherepovets State University,
pr. Lunacharskogo 5, Cherepovets, 162600 Russia*

Abstract—On the basis of the mean-field method (single-chain approximation), expressions were derived for the free energy of a chain with dipolar orientation-deformation interactions of Gaussian subchains with a fixed mean-square length. In terms of this approach, the systems experience a second-order phase transition from the isotropic state to an ordered state. The Curie point and the dipole and quadrupole order parameters were related to the thermodynamic chain bending rigidity. The types and characteristics of transitions in anisotropic lattice models with dipolar orientational interactions were compared with those in continuous models with quadrupole interactions in terms of the mean-field approximation (Maier-Saupe theory). The short- and long-range orientational order in single-chain models (mean molecular field) and corresponding multichain model (with local intrachain interactions of subchains) were compared. A comparison of the orientational correlation functions in single-chain and multichain models composed of flexible segments of a fixed length and rigid elements showed their qualitative equivalence as applied to the description of the statistical properties of chains in polymer systems with dipolar orientational-deformational interchain interactions, especially, in the case of high chain ordering. Owing to the long-range fluctuation instability in two-dimensional multichain systems, the results of the mean-field theory are applicable only to parts of systems with a finite size (domains).