

УДК 541.64.539.2

МОДЕЛЬ ПЕРЕХОДА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В МЕЗОФАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

© 2007 г. А. А. Забелина, Е. С. Савин

Московская государственная академия
тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 06.07.2006 г.
Принята в печать 02.11.2006 г.

Структурная неустойчивость полимерного кристалла может быть связана с захватом в нелинейный резонанс колебаний решетки различных типов. Условием захвата является превышение внутримодового ангармонизма над межмодовым взаимодействием. Построена модель фазовых переходов в полимерах типа ПММА. Ниже точек перехода образуются когерентные состояния ориентационных колебаний тяжелых боковых привесков. Найдены термодинамические характеристики этих состояний. Структурная неустойчивость решетки полимера является фазовым переходом второго рода.

ВВЕДЕНИЕ

В научной литературе большое внимание уделяется изучению структурных фазовых превращений в полимерных материалах. Были обнаружены состояния с промежуточным уровнем организации структуры между истинно кристаллическим и аморфным, называемые мезофазными состояниями или мезофазами. Такие структуры могут существовать в равновесии с другими фазами в частично кристаллическом полимере.

Считается, что для полимеров возможны мезофазы двух классов. Макромолекулы, содержащие жесткие мезогенные фрагменты в основной или в боковых цепях, способны находиться в ЖК-состоянии, характеризующемся наличием дальнего ориентационного порядка и в основном отсутствием позиционной упорядоченности. Другой тип мезоморфного состояния – конформационно разупорядоченный кристалл (кондис-кристалл), в котором сохраняется дальний ориентационный и дальний позиционный порядок упаковки центров параллельно расположенных макромолекул, а конформационная упорядоченность в определенной степени утрачена. Кондис-кристаллам отвечают высокий уровень выпрямленности макромолекул и их параллельная ориентация. Существенно, что фазовые переходы

кристалл–кондис-кристалл – это, как правило, превращения первого рода, сопровождающиеся тепловым эффектом и скачком первой производной функции свободной энергии Гиббса – энтропии. Наряду с рассмотренными двумя классами мезофаз, как будет показано ниже, может осуществляться и другая форма мезофазного состояния. В этом случае сохраняются ориентационный порядок и позиционная конформационная упорядоченность, но нарушается порядок в динамическом поведении некоторых определенных структурных элементов решетки.

На практике мезоморфные состояния полимера можно получить либо понижая температуру расплава, либо повышая температуру полимера, находящегося в аморфно-кристаллическом состоянии. Теоретические модели при переходе в мезофазу из раствора главным образом основаны на континуальном или решеточном подходах [1]. Были разработаны модели, базирующиеся на применении метода среднего молекулярного поля (Maier, Saupe [2], Jahnig [3], Русаков и Шлиомис [4], Warner [5], Wang, Warner [6] и другие).

В меньшей степени изучали возможность перехода полимера в мезофазу из кристаллического состояния. С динамической точки зрения такой переход может осуществляться или в результате колебательной неустойчивости (появление “мяг-

E-mail: av87576@comtv.ru (Забелина Анастасия Андреевна).

кой моды”, частота которой стремится к нулю при $T \rightarrow T_{cr}$ [7]), или неустойчивости резонансного типа, возникающей в результате взаимодействия определенных типов степеней свободы кристаллической решетки [8, 9]. Здесь T_{cr} – критическая температура, при которой происходит структурный переход.

Изменение внешних условий (температуры, поля деформаций, электромагнитного поля и т.д.) может привести к сближению некоторых собственных частот системы атомов и их резонансному взаимодействию. Поскольку вблизи фазового перехода должны иметь место значительные ангармонические эффекты, нелинейный резонанс приводит к сильной качественной перестройке фазового портрета системы и соответственно к структурному переходу [10].

По сравнению с изучением фазовых переходов в низкомолекулярных кристаллах [7, 8] определение температурной эволюции полимера от кристаллического к разупорядоченному состоянию является более сложной задачей ввиду того, что элементарная ячейка полимерного кристалла содержит много атомов. Однако, как и при описании фазовых переходов в низкомолекулярных кристаллах, в полимерах удается выделить группу атомов, характер движения которых существенно зависит от температуры, так что их можно считать ответственными за возникновение фазового перехода. При этом в первом приближении действие остальных атомов заменяется средним статическим полем. Так как качественные особенности кристаллических полимеров являются следствием специфически полимерной иерархии межатомного взаимодействия, можно предположить, что в полимерах за переход в разупорядоченное состояние ответственны смещения атомов, связанные слабым межмолекулярным взаимодействием макромолекул.

Цель настоящей работы – построение динамической модели структурного перехода полимера в мезофазное состояние, обусловленного захватом в нелинейный резонанс различных типов колебаний решетки. Чтобы произошел фазовый переход из-за неустойчивости резонансного типа, существенен ангармонизм колебаний. В работах [8, 9] рассматривали модель структурного (сегнето-электрического) перехода, связанного с нелиней-

ностью одной из двух взаимодействующих ветвей колебаний. При этом условии резонансные процессы взаимодействия колебаний приводят к фазовому переходу второго рода, состоящему в появлении при температуре $T < T_{cr}$ спонтанной когерентности колебаний атомов (аналогично спонтанной намагниченности в системе спинов) [11]. В работе [12] рассмотрен фазовый переход в ПЭ, вызванный резонансным взаимодействием двух нелинейных ветвей колебаний. В данном случае структурному изменению отвечает фазовый переход первого рода, близкий к переходу второго рода.

В настоящей работе, следуя работам [9, 12], рассматривается фазовый переход в полимерах, имеющих более сложную структуру, чем ПЭ. В сложных решетках могут существовать различные виды структурных групп атомов, сравнительно слабо связанных с остальной решеткой и совершающих движения, почти независимые от других групп. При изменении температуры происходит упорядочение тех или иных структурных элементов, следовательно, в таких полимерах может осуществляться целый ряд последовательных фазовых переходов. В частности, можно предположить, что в ПММА ориентационные колебания к фазовым переходам приводят упорядочение групп CH_3 , с одной стороны, и групп COOCCH_3 – с другой. Атомы углерода основной цепи ПММА совершают трансляционные колебания и образуют коллективные ансамбли. Боковые группы CH_2 и COOCCH_3 делают в значительной степени локализованные ориентационные колебания. Фазовым переходам способствует резонанс между трансляционными и ориентационными колебаниями.

Динамический подход к проблеме неустойчивости решеточных структур дает возможность установить появление ниже T_{ci} спонтанной когерентности колебаний атомных групп в различных ячейках решетки. В данном случае когерентность колебаний означает, что изменение фаз колеблющихся боковых групп на разных узлах становится когерентным. Появление такого колебательного упорядоченного состояния обусловлено образованием связанных движений трансляционных и ориентационных типов. В свою очередь связанное состояние происходит в результате за-

хвата в нелинейный резонанс двух колебаний, близких по частоте. Вследствие резонанса изменяется амплитуда колебаний, что вызывает изменение частоты колебаний из-за ангармоничности. Последнее приводит к расстройке условия резонанса и к его насыщению.

Модель

Предлагаемая модель фазовых превращений в ПММА, обусловленных упорядочением движения двух видов боковых привесков основной цепи, имеет достаточно общий характер и может быть применена к другим полимерам. Можно надеяться, что анализ, учитывающий нелинейную динамику решетки полимера, даст дополнительную информацию о структуре перехода и позволит провести сравнение с более широким классом экспериментальных данных.

Наиболее удобными переменными при исследовании нелинейных колебаний считаются канонически сопряженные переменные действие (J) – угол (θ). Переменные действия играют роль обобщенных импульсов (при медленном изменении параметров системы действия являются адабатическими инвариантами). Угловые переменные – циклические и представляют собой фазы колебаний. Под действием J_i понимается интеграл

$$J_i = \oint p_i dq_i,$$

взятый по периоду колебания, когда импульс p_i и координата q_i – периодические функции времени с одним периодом, либо по периоду вращения, если p_i периодически зависит от q_i . Действие связано с энергией системы E соотношениями

$$\frac{dE}{dJ_i} = \omega_i(J_i), \quad \theta_i = \omega_i t + \phi_i,$$

где $\omega_i(J_i)$ – частота нелинейных колебаний.

Гамильтониан системы, описывающий только выделенные типы движения, в переменных действие – угол можно представить в виде

$$H = H_c + H_e + \epsilon V \quad (1)$$

Здесь $H_c = \sum_{k,i} H_{ck}^{(i)}(J_{ck}^{(i)})$, $H_e = \sum_{j,i} H_{ej}^{(i)}(J_{ej}^{(i)})$, $V = \sum_{j,k,i} V_{jk}^{(i)}(J_{ck}^{(i)}, J_{ej}^{(i)}; \theta_{ci}, \theta_{ei})$, где $J_{ck}^{(i)}$ – действие коллективизированной (трансляционной) моды типа i ($i = 1, 2$), имеющей волновой вектор \mathbf{k} , $J_{ej}^{(i)}$ – действия группы атомов типа i , совершающих локализованное ориентационное колебание вблизи координаты r_j , $V_{jk}^{(i)}$ – компоненты энергии взаимодействия, θ_{ci} , θ_{ei} – угол соответствующих степеней свободы, ϵ – безразмерный малый параметр ($\epsilon \ll 1$). Вблизи температуры перехода T_{ci} амплитуда локализованных колебаний может быть значительной, так что $H_{ej}^{(i)}$ описывает нелинейные колебания следующим образом:

$$\omega_{ej}^{(i)}(J_{ej}^{(i)}) = \partial H_{ej}^{(i)} / \partial J_{ej}^{(i)}$$

В области малых k (вблизи T_{ci} основной вклад дают длинноволновые колебания) различием частот (рассматриваем оптические колебания) при изменении k на Δk из-за дисперсии можно пренебречь.

При достаточно высоких температурах боковые группы разупорядочены, совершают хаотические колебания с частотами $\omega_{ej}^{(i)}$ относительно центров r_j и вследствие сильных тепловых флуктуаций слабо связаны с трансляционными (коллективизированными) колебаниями ω_{ci} цепи. Если при приближении к T_{ci} изменение ω_{ci} и ω_{ei} может привести к резонансу (нелинейному), то возможно образование связанных c_i-l_i колебательных состояний ниже T_{ci} . Вблизи резонанса, когда выполняется условие

$$n_{ci}\omega_{ci}(J_{cr}^{(i)}) - n_j\omega_j(J_{jr}^{(i)}) \approx 0$$

(n_{ci} , n_j – целые фиксированные числа, $J_{cr}^{(i)}$ и $J_{jr}^{(i)}$ – значения действий, при которых возникает резонанс), эффективный гамильтониан, описывающий связь локализованных и коллективизированных колебаний, можно представить, следуя работе [8], в виде

$$\begin{aligned}
 H = & \omega_{c1} J_{c1} + \omega_{c2} J_{c2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \omega'_{1j} (J_j^{(1)} - J_r^{(1)})^2 + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \omega'_{2j} (J_j^{(2)} - J_r^{(2)})^2 + \\
 & + \frac{2\epsilon_1}{\sqrt{N}} V_1(J_r^{(1)}, J_{c1}) \sum_{j=1}^N \cos \Psi_j^{(1)} + \\
 & + \frac{2\epsilon_2}{\sqrt{N}} V_2(J_r^{(2)}, J_{c2}) \sum_{j=1}^N \cos \Psi_j^{(2)},
 \end{aligned} \tag{2}$$

где

$$\begin{aligned}
 \Psi_j^{(1)} &= n\theta_j^{(1)} - n_{c1}\theta_{c1} - \mathbf{k}\mathbf{r}_j \\
 \Psi_j^{(2)} &= m\theta_j^{(2)} - n_{c2}\theta_{c2} - \mathbf{k}\mathbf{r}_j
 \end{aligned} \tag{3}$$

определяют относительную расстройку фаз колебаний,

$$\begin{aligned}
 \omega'_{ci} &= \omega'_{cio}(1 - \gamma_{ci}\sigma), \quad \omega'_{ij} = \omega'_{ij}(1 + \gamma_{ij}\sigma) \\
 \omega'_{ci} &= d\omega_{ci}/dJ_{ci}, \quad \omega'_{ji} = d\omega_{ji}/dJ_{ji}
 \end{aligned} \tag{4}$$

Гамильтониан (2) описывает поведение только тех “фононов”, которые захвачены в нелинейный резонанс. Первые два слагаемые в формуле (2) соответствуют энергии фононов коллективизированных мод, вторые два – энергии фононов локальных колебаний. Последние два слагаемых отвечают энергии их взаимодействий. В гамильтониане (2) через частоты (4) было учтено также влияние внешнего поля напряжений σ на фазовый переход (γ_{ci} – константы).

Движению захваченных в резонанс “частиц” соответствуют на фазовой плоскости финитные траектории внутри сепаратрисы. Сепаратриса ограничивает область нелинейного резонанса, внутри которой имеют место фазовые колебания, т.е. ограниченные изменения фаз $\Psi_j^{(i)}$ (выражение (3)). Согласно уравнению (2), максимальная ширина нелинейного резонанса (размер сепаратрисы)

$$\delta J_k = \max(J_k - J_{kr}) = \left[\frac{4\epsilon_k V_k}{d\omega_k/dJ_k} \right]^{1/2} \tag{5}$$

$(k = c_i, j)$

и условие захвата системы в резонанс получается из неравенства $\delta J \leq J$, или с учетом выражения (5), $(\alpha_i/\epsilon_i)^{1/2} \gg 1$, где безразмерный параметр нелинейности $\alpha_i = (d\omega_i/dJ_i)(J_i/\omega_i)$. Отсюда следует, что нелинейный резонанс может возникнуть и при слабом ангармонизме ($\alpha_i \ll 1$), если только константа связи мод ϵ_i достаточно мала.

Поведение рассматриваемой системы зависит от того, чему равна каждая сумма в гамильтониане (2). Поскольку каждое слагаемое в формуле (2) осциллирует, сумма может принимать значения в очень широком диапазоне. Это связано с тем, что хотя фаза $\Psi_j^{(i)}$ при условии резонанса и является инвариантом движения для каждого узла решетки в отдельности ($d\Psi_j^{(i)}/dt = n_i\omega_j - n_c\omega_c \approx 0$), она может принимать сильно отличающиеся значения, случайные от узла к узлу. В частности, может быть $\sum_j \cos \Psi_j^{(i)} \approx 0$. Такой случай реализуется при высоких температурах ($T > T_{ci}$), когда боковые группы ведут себя нескоррелированным образом и эффективная связь l - и c -колебаний пропадает. При низких температурах ($T < T_{ci}$) взаимодействие ориентационной и коллективизированной волн может происходить скоррелированным образом, и $\sum_j \cos \Psi_j^{(i)} \neq 0$, что означает когерентность фаз колебаний $\Psi_j^{(i)}$ и образование связанного состояния l - и c -колебаний.

УСЛОВИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Не зависящие от времени (“равновесные”) свойства системы, испытывающей структурный фазовый переход, определяются статистической суммой

$$Z = \int e^{-\beta H} d\Gamma, \tag{6}$$

где $\beta = 1/T$, $d\Gamma$ – элемент фазового объема

$$d\Gamma = d\Gamma_{c1} d\Gamma_{c2} \prod_{j=1}^N d\Gamma_j^{(1)} d\Gamma_j^{(2)} \tag{7}$$

Здесь $d\Gamma_{ci}$ – элемент объема коллективизированной степени свободы, $d\Gamma_j^{(1)}$ – элемент объема j -го атома. Используя выражение (3), получим

$$\begin{aligned} d\Gamma_{c1} &= dJ_{c1}d\theta_{c1}, \quad d\Gamma_{c2} = dJ_{c2}d\theta_{c2}, \\ d\Gamma_j^{(1)} &= dJ_j^{(1)}d\theta_j^{(1)} \\ d\Gamma_j^{(2)} &= dJ_j^{(2)}d\theta_j^{(2)}, \quad P_j^{(1)} \equiv J_j^{(1)} - J_r^{(1)}, \\ P_j^{(2)} &\equiv J_j^{(2)} - J_r^{(2)} \\ d\theta_j^{(1)} &= \frac{1}{n}d\Psi_j^{(1)}, \quad d\theta_j^{(2)} = \frac{1}{m}d\Psi_j^{(2)} \end{aligned} \quad (8)$$

Подставляя выражения (2), (7) и (8) в уравнение (6), находим

$$\begin{aligned} Z = \text{const} \int_0^\infty dJ_{c1} \int_0^\infty dJ_{c2} \exp \{-\beta\omega_{c1}J_{c1} - \beta\omega_{c2}J_{c2}\} \times \\ \times \prod_{j=1}^N \int dP_j^{(1)} \int dP_j^{(2)} \int d\Psi_j^{(1)} \int d\Psi_j^{(2)} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{1}{2}\beta\omega_{(1)}'P_j^{2(1)} - \frac{1}{2}\beta\omega_{(2)}'P_j^{2(2)} - \right. \\ \left. - 2\epsilon_1\beta V_1(J_r^{(1)}, J_{c1}) \cos \Psi_j^{(1)} - \right. \\ \left. - 2\epsilon_2\beta V_2(J_r^{(2)}, J_{c2}) \cos \Psi_j^{(2)} \right\} = \quad (9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} = \text{const} \int_0^\infty dJ_{c1} \int_0^\infty dJ_{c2} \exp \{-\beta\omega_{c1}J_{c1} - \beta\omega_{c2}J_{c2}\} \times \\ \times Q^N(J_{c1}, J_{c2}) = \text{const} \int_0^\infty dJ_{c1} \int_0^\infty dJ_{c2} \times \\ \times \exp \left\{ N \left[-\beta\omega_{c1} \frac{J_{c1}}{N} - \beta\omega_{c2} \frac{J_{c2}}{N} + \ln Q(J_{c1}, J_{c2}) \right] \right\}, \end{aligned}$$

где $\omega_{(i)}' = d\omega(J_{ci})/dJ_{ci}$ и введено обозначение

$$\begin{aligned} Q(J_{c1}, J_{c2}) = \int dP^{(1)} \int dP^{(2)} \int d\Psi^{(1)} \int d\Psi^{(2)} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{1}{2}\beta\omega_1'P^{2(1)} - \frac{1}{2}\beta\omega_2'P^{2(2)} - \right. \\ \left. - 2\beta\epsilon_1 V_1 \cos \Psi^{(1)} - 2\beta\epsilon_2 V_2 \cos \Psi^{(2)} \right\} \quad (10) \end{aligned}$$

В первом порядке по амплитудам колебаний взаимодействие носит дипольный характер, тогда матричный элемент можно представить в виде

$$\begin{aligned} V_1(J_r^{(1)}, J_{c1}) &= g_1(J_r^{(1)}) J_{c1}^{1/2}; \\ V_2(J_r^{(2)}, J_{c2}) &= g_2(J_r^{(2)}) J_{c2}^{1/2} \end{aligned} \quad (11)$$

(g_i – постоянные).

С учетом (11) выражение (10) становится

$$\begin{aligned} Q(J_{c1}, J_{c2}) = \iint dP^{(1)} dP^{(2)} \int_0^{2\pi} d\Psi^{(1)} \int_0^{2\pi} d\Psi^{(2)} \times \\ \times \exp \left[-\frac{1}{2}\beta\omega_1'P^{2(1)} - \frac{1}{2}\beta\omega_2'P^{2(2)} - \right. \\ \left. - 2\beta\epsilon_1 g_1 \sqrt{J_{c1}} \cos \Psi^{(1)} - 2\beta\epsilon_2 g_2 \sqrt{J_{c2}} \cos \Psi^{(2)} \right] = \\ = \int dP^{(1)} \int dP^{(2)} \exp \left\{ -\frac{1}{2}\beta\omega_1'P^{2(1)} - \frac{1}{2}\beta\omega_2'P^{2(2)} \right\} \times \\ \times I_0(2\beta\epsilon_1 g_1 \sqrt{J_{c1}}) I_0(2\beta\epsilon_2 g_2 \sqrt{J_{c2}}) \end{aligned}$$

Здесь I_0 – функция Бесселя мнимого аргумента.

В пределе $N \rightarrow \infty$ значение статистической суммы (9) определяется экстремумом

$$Z = \text{const} \exp [-\beta N(\omega_{c1} J_{c1}^{(0)} + \omega_{c2} J_{c2}^{(0)}) + \quad (12) \\ + N \ln Q(J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)})],$$

где точки перевала $J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)}$ удовлетворяют системе

$$\begin{aligned} \beta\omega_{c1} Q(J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)}) &= \frac{\partial Q(J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)})}{\partial J_{c1}}, \\ \beta\omega_{c2} Q(J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)}) &= \frac{\partial Q(J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)})}{\partial J_{c2}} \end{aligned} \quad (13)$$

Если система (13) не имеет решения, то возможны следующие три случая: либо $J_{c1}^{(0)} = 0$, и уравнение

$$\beta\omega_{c2} Q(0, J_{c2}^{(0)}) = \frac{\partial Q(0, J_{c2}^{(0)})}{\partial J_{c2}} \quad (14)$$

имеет решение с $J_{c2}^{(0)} \neq 0$, либо $J_{c2}^{(0)} = 0$, и уравнение

$$\beta\omega_{ci}Q(J_{c1}^{(0)}, 0) = \frac{\partial Q(J_{c1}^{(0)}, 0)}{\partial J_{c1}} \quad (15)$$

имеет решение с $J_{c1}^{(0)} \neq 0$, либо ни одно из выражений (13)–(15) не имеет решений, и тогда $J_{c1}^{(0)} = J_{c2}^{(0)} = 0$ в уравнении (12).

При достаточно малых T , если выполняются условия

$$\beta\omega'_{c1}J_r^{(1)2} \gg 1, \quad \beta\omega'_{c2}J_r^{(2)2} \gg 1,$$

выражение для $Q(J_{c1}, J_{c2})$ упрощается:

$$Q(J_{c1}, J_{c2}) = \text{const } Q_1(J_{c1})Q_2(J_{c2}), \\ Q_i(J_{ci}) = I_0(2\beta\epsilon_i g_i \sqrt{J_{ci}}) \quad \text{при } i = 1 \text{ и } 2$$

Система (13) распадается на два независимых уравнения:

$$\frac{\omega_{ci}\sqrt{J_{ci}}}{\epsilon_i g_i} = \frac{I_1(2\beta\epsilon_i g_i \sqrt{J_{ci}})}{I_0(2\beta\epsilon_i g_i \sqrt{J_{ci}})} \quad \text{при } i = 1 \text{ и } 2 \quad (16)$$

Каждая из формул (16) является аналогом уравнения Кюри–Вейсса. Следующий из них характер температурной зависимости величины $J_{ci}(T)$ отвечает фазовому переходу второго рода. Нетривиальные решения системы (13) отсутствуют при достаточно высоких температурах. С понижением T может возникнуть фазовый переход в спонтанное когерентное состояние. При $T < T_{ci}$ взаимодействие между коллективизированной модой и локальными колебаниями групп приводит к образованию связанного состояния. Движение отдельных групп, участвующих в ориентационной моде, упорядочивается по фазе, т.е. становится когерентным. Выше T_{ci} температурные флуктуации разрушают связанное состояние, и существование конечной плотности связанных фононов $J_{ci}^{(0)}$ коллективной моды становится энергетически невыгодным. С уменьшением температуры происходят последовательные фазовые переходы соответственно при температурах T_1, T_2 . Соотношение между T_1 и T_2 зависит от констант g_1, g_2 . Если, например, $T_2 > T_1$ (что реализу-

ется при $g_2 > g_1$), то при $T > T_2$ величина $J_{c1}^{(0)} = J_{c2}^{(0)} = 0$, и связанного состояния не образуется; при $T_1 < T < T_2$ значения $J_{c1}^{(0)} = 0, J_{c2}^{(0)} \neq 0$ и определяются из выражения (14), в когерентное состояние переходит одна из двух боковых групп; при $T < T_1$ величины $J_{c1}^{(0)}, J_{c2}^{(0)} \neq 0$ и находятся из формул (16). В последнем случае в когерентное состояние переходят обе боковые группы. Критическая температура T_{ci} определяется из соотношений (16) при $J_{ci} \rightarrow 0$:

$$T_i = \frac{\epsilon_i^2 g_i^2}{\omega_{ci}^{(0)}} (1 + \gamma_{ci} \sigma) \quad \text{при } i = 1 \text{ и } 2 \quad (17)$$

Отсюда следует, что отношение критических температур, связанных с переходом в когерентное состояние боковых привесков CH_3 и COOCH_3 , равно

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{\epsilon_2 g_2}{\epsilon_1 g_1}\right)^2 \frac{\omega_{c1}^{(0)}(1 + \gamma_{c2} \sigma)}{\omega_{c2}^{(0)}(1 + \gamma_{c1} \sigma)} \quad (18)$$

Выражения J_{c1}, J_{c2} при $T = 0$ для максимальной плотности фононов коллективной моды имеют вид

$$J_{c1} = \left(\frac{\epsilon_i g_i}{\omega_{ci}'}\right)^2 \quad (19)$$

Из формулы (17) видно, что температура фазового перехода зависит от величины напряжения σ и тем самым доступна внешнему управлению. Если температура фиксирована, то из уравнений (16), учитывая зависимость члена взаимодействия в гамильтониане (2) от σ , следует, что существует фазовый переход по параметру внешнего напряжения. Когерентное состояние возникает при напряжении

$$\sigma > \sigma_{ci} = \frac{1}{\gamma_{ci}} \left(1 - \frac{2\epsilon_i^2 g_i^2}{T \omega_{cio}'^2}\right) \quad (20)$$

При фазовых переходах наблюдается структурное изменение, обусловленное появлением среднего молекулярного поля смещений при $T < T_{ci}$.

Пусть x_i – смещение i -го атома, которое представим в виде

$$x_i = \sum_m c_m(J_i) e^{im\theta_i}$$

При $T > T_{ci}$ фазы θ_i распределены хаотически, и $\langle x_i \rangle = 0$. Однако при $T < T_{ci}$, учитывая выражение (2), из условия равновесия получим, что $\langle \exp(im\theta_i) \rangle \neq 0$ и, следовательно, $\langle x_i \rangle \neq 0$, т.е. существует среднее поле смещений.

В результате взаимодействия локальных колебаний с коллективизированной модой возможно появление периодической структуры с длиной волны c_i -колебаний. Действительно, выражение для пространственного коррелятора смещений x имеет вид

$$R_m^{(x)} = \langle x_i x_{i+m} \rangle = \text{const} J_{ci}(T) \cos[\mathbf{k}(\mathbf{r}_{i+m} - \mathbf{r}_i)],$$

где J_{ci} – решение уравнения (16). Для $T < T_{ci}$ он осциллирует с периодом, равным периоду коллективизированного колебания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поскольку при $T < T_{ci}$ проявляются когерентные свойства локализованных колебаний, интенсивность рассеяния света на ориентационных колебаниях резко падает при $T > T_{ci}$ из-за случайного разброса фаз рассеивающих боковых привесков. Одновременно происходит резкое уширение линий рассеяния, что должно наблюдаться в экспериментах по комбинационному рассеянию света. При $T < T_{ci}$ возможно появление сверхструктуры, имеющей характерный

период, равный периоду трансляционной моды, поэтому представляет интерес провести рентгеноструктурный анализ на предмет ее выявления в ПММА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов А.Н., Хохлов А.Р. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 156. № 3. С. 427.
2. Maier W., Saupe A. // Z. Naturforsch. A. 1958. B. 13. № 7. S. 564.
3. Jahnig F. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 3279.
4. Rusakov V.V., Schliomis M.I. // J. Phys. Lett. 1985. V. 46. P. L1065.
5. Warner V., Gelling K. P., Vilgis T.A. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 4008.
6. Wang X.J., Warner M. // J. Phys. A. 1986. V. 19. P. 2215.
7. Bruce A.D., Cowley R.A. // Structural Phase Transitions. London: Taylor and Francis Ltd, 1981.
8. Александров К.С., Александрова И.П., Заславский Г.М., Сорокин А.В., Шабанов В.Ф. // Письма в ЖЭТФ. 1975. Т. 21. № 1. С. 58.
9. Заславский Г. М., Шабанов В.Ф., Александров К.С., Александрова И.П. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1977. Т. 72. № 2. С. 602.
10. Заславский Г.М., Сагдеев Р.З. Введение в нелинейную физику. М.: Наука, 1988.
11. Заславский Г.М., Куденко Ю.А., Сливинский А.П. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1975. Т. 68. № 6. С. 2276.
12. Савин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 974.

Model for Transition to Mesomorphic State in Poly(methyl methacrylate)

A. A. Zabelina and E. S. Savin

Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia
e-mail: av87576@comtv.ru

Abstract—The structural instability of a polymer crystal may be due to the involvement of various lattice vibrations in nonlinear resonance. The condition of this involvement is the prevalence of intramode anharmonicity over intermode interaction. A model of phase transitions in polymers of the PMMA type was constructed. Below transition points, coherent states of orientational vibrations of heavy side pendants are formed. The thermodynamic characteristics of these states were found. The structural instability of the polymer lattice is a second-order phase transition.