

УДК 541.64:539.2

ТЕОРИЯ УПОРЯДОЧЕНИЯ ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ С ЛОКАЛЬНЫМИ ОРИЕНТАЦИОННО-ДЕФОРМАЦИОННЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

© 2007 г. А. В. Максимов

Череповецкий государственный университет
162600 Череповец, пр. Луначарского, 5

Поступила в редакцию 27.02.2006 г.
Принята в печать 23.11.2006 г.

Рассмотрено упорядочение трехмерной системы полимерных цепей из гибких сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной при наличии локальных внутри- и межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий. Фиксация длины сегмента в среднем возможна лишь при сравнительно слабых межцепных взаимодействиях или высоких температурах, т.е. в изотропном состоянии. В трехмерной модели в отличие от ее двумерного варианта существует критическая точка, в которой происходит фазовый переход второго рода из изотропного в упорядоченное состояние. Критическое поведение многоцепной модели описывается сферическим приближением для анизотропного гейзенберговского ферромагнетика. Определена зависимость положения критической точки и параметров дальнего дипольного и квадрупольного ориентационного порядка от жесткости цепей и величины межцепных взаимодействий. В изотропном состоянии корреляции ориентаций сегментов убывают по асимптотическому закону Орнштейна–Цернике, как в трехмерной многоцепной модели гауссовых субцепей без фиксации их среднеквадратичной длины. В упорядоченном состоянии корреляционные функции стремятся к конечному предельному значению, соответствующему наличию дальнего порядка, как в многоцепной модели из жестких сегментов вблизи состояния полного порядка. Сравнение ближнего и дальнего порядка в моделях цепей из сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной и недеформируемых (жестких) элементов в приближении среднего поля, с одной стороны, и многоцепных моделях, с другой, показывает их эквивалентность, особенно при больших степенях порядка.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время существует значительный интерес к сегнетоэлектрическим и сегнетоэластическим полимерам, обладающим уникальными электрическими и механическими свойствами [1–3]. Эти свойства обусловлены возникновением соответственно спонтанной поляризации или деформации при фазовых переходах из изотропного в упорядоченное состояние. Наибольшие перспективы использования сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков связаны с созданием управляемых принципиально новых устройств обработки сигналов: акустоэлектронных, оптических и электромеханических [4–6].

Гибкость полимерных цепей в сочетании со способностью некоторых полимеров к ЖК-упорядочению создает еще большие возможности

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

для проявления указанных свойств [1–3]. Поэтому является актуальным теоретическое исследование равновесных и динамических свойств полимерных систем, проявляющих сегнетоэлектрические или сегнетоэластические свойства. Для этого необходимы специальные модели, в которых, с одной стороны, учитываются взаимодействия сегментов цепей дипольного типа, как при описании обычных сегнетоэлектриков [7], а с другой стороны, участки цепей должны обладать способностью к конечным деформациям (растяжению), как, например, в полимерных сетках [8–11].

Сходные черты ферромагнитных, сегнетоэлектрических и сегнетоэластических фазовых переходов, установленные экспериментальными методами [4–6], позволяют разрабатывать общие подходы для их анализа (например, метод среднего поля), в том числе и для полимерных систем [1–3]. Для исследования статистики, динамики и особен-

ностей фазовых переходов в полимерных системах с нематическим типом порядка можно использовать континуальные и решеточные модели из гибких или жестких сегментов [12–15], где вводится среднее молекулярное поле квадрупольного типа. Однако для описания эффектов ориентации в полимерных системах, проявляющих сегнетоэлектрические и сегнетоэластические свойства, необходимы модели, в которых учитывались бы жесткость цепей на изгиб и межцепные взаимодействия дипольного типа. Класс таких систем и условия, при которых они могут существовать, рассмотрены в работе [16].

В работах [16–22] разработана теория ориентационного упорядочения в двумерных полимерных системах из жестких элементов [17–21], гибких квазивпругих сегментов цепей при наличии [16, 21] или отсутствии [22] фиксации среднеквадратичной длины, как при учете локальных внутри- и межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий [17–22], так и в приближении среднего поля дипольного типа [16]. Сравнение ближнего и дальнего ориентационного порядка в двумерных одно- и многоцепных моделях показало качественную эквивалентность моделей из жестких и гибких сегментов, особенно при большой упорядоченности цепей. В одноцепном приближении (среднего поля) [16] в указанных системах происходит фазовый переход второго рода из изотропного в упорядоченное состояние, в котором ориентационная корреляционная функция стремится к конечному предельному значению, соответствующему наличию дальнего порядка. Однако в двумерных многоцепных полимерных системах с континуальным распределением ориентаций элементов цепей дальний порядок не должен существовать в соответствии с общей теоремой Мермина–Вагнера [23]. Согласно данной теореме, дальний порядок отсутствует в тех двумерных системах, в которых потенциал взаимодействия имеет непрерывные группы преобразований симметрии (например, группы вращений в двумерных моделях из жестких элементов [17–21]). Действительно, в двумерных многоцепных моделях при переходе от высокотемпературной области изменяется закон убывания корреляций сегментов цепей от экспоненциального к степенному [18–20]. В связи с этим из-за флуктуационной неустойчивости дальнего порядка в двумерных многоцепных системах результа-

ты теории среднего поля можно применять лишь к участкам конечных размеров (доменам) [16].

В отличие от двумерных систем в трехмерном случае дальний ориентационный порядок может существовать как в приближении среднего поля [16], так и в многоцепных моделях [24, 25]. Однако приближение среднего поля обычно обостряет черты фазового перехода для одномерных и двумерных систем [26] и успешно работает при описании упорядоченного состояния вдали от области фазового перехода. Поэтому для описания изотропного состояния и самого перехода предпочтительнее использовать многоцепные модели.

Для трехмерных многоцепных моделей из жестких элементов потенциал локальных ориентационных взаимодействий в общем случае не приводится к квадратичному виду, удобному для расчета статистических и динамических свойств цепей. В работах [24, 25] для указанных моделей использовано низкотемпературное (гармоническое) приближение, в котором уже существует дальний ориентационный порядок и невозможен анализ фазового перехода. Кроме того, в уравнениях движения для жестких элементов следует дополнительно учитывать реакции жестких связей сегментов, что затруднительно сделать даже на уровне отдельной цепи [27].

Цель настоящей работы – анализ возможности фазового перехода в упорядоченное состояние и степени ориентационного порядка в трехмерных многоцепных системах из гибких сегментов с локальными внутри- и межцепными ориентационно-деформационными взаимодействиями дипольного типа. В различных приближениях в зависимости от параметров этих взаимодействий будет проведен расчет константы квазивпругого взаимодействия (реакции связей [27]) сегментов цепей в изотропном и упорядоченном состоянии, температуры фазового перехода, параметров ближнего и дальнего порядка. Будет проведено сравнение с другими трехмерными моделями с дипольными взаимодействиями: моделями из жестких элементов [24, 25], а также моделями, используемыми в теории упорядочения ферромагнетиков [28, 29].

Модель. Определение упругой константы реакции связи сегментов цепей в изотропном состоянии

В модели рассматривается трехмерная система цепей, построенных из гибких сегментов с внутри- и межцепными ориентационно-деформационными взаимодействиями [22]. Квазиупругий элемент ориентационного взаимодействия является также и естественной кинетической единицей модели, как в известных моделях Каргина–Слонимского–Рауза [27]. Предположим, что N полимерных молекул, каждая из которых состоит из $N_1 + 1$ центра вязкого сопротивления N_1 деформируемых связей, образуют криволинейную трехмерную решетку $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ – “квазирешетку” цепей [16, 22]. Величина \mathbf{n} характеризует совокупность индексов данного гибкого сегмента; индекс n_1 отсчитывается вдоль контура цепи: $n_1 = 1, \dots, N_1$; индексы n_i (для $i = 2, 3$) нумеруют соседние сегменты разных цепей: $n_i = 1, \dots, N_i$. Величины N_i (при $i \geq 2$) определяют число цепей вдоль соответствующих направлений “квазирешетки”, так что число цепей $N = N_2 N_3$.

Потенциальная энергия локальных внутри- и межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий описывается квазиупругим потенциалом дипольного типа

$$\begin{aligned} V_{\text{зф}}\{u_{\mathbf{n}}, v_{\mathbf{n}}, w_{\mathbf{n}}\} = & \frac{1}{2}E \sum_{\mathbf{n}} (u_{\mathbf{n}}^2 + v_{\mathbf{n}}^2 + w_{\mathbf{n}}^2) - \\ & - E_1 \sum_{n_2 = m_2} \sum_{n_3 = m_3} \sum_{|n_1 - m_1| = 1} (u_{\mathbf{n}} u_{\mathbf{m}} + v_{\mathbf{n}} v_{\mathbf{m}} + w_{\mathbf{n}} w_{\mathbf{m}}) - (1) \\ & - E_2 \sum_{n_1 = m_1} \sum_{|n_2 - m_2| = 1} \sum_{|n_3 - m_3| = 1} (u_{\mathbf{n}} u_{\mathbf{m}} + v_{\mathbf{n}} v_{\mathbf{m}} + w_{\mathbf{n}} w_{\mathbf{m}}), \end{aligned}$$

где $u_{\mathbf{n}}$, $v_{\mathbf{n}}$ и $w_{\mathbf{n}}$ – проекции вектора ориентации сегмента цепи, расположенного в узле $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ “квазирешетки” цепей, на оси декартовой системы координат. Первое слагаемое в выражении (1) с положительной константой E – энергия квазиупругого взаимодействия, которое вводится в рамках моделей Каргина–Слонимского–Рауза [27]. Оно описывает внутрицепные взаимодействия, обусловленные кинематической связью гибких сегментов в цепи.

Второе слагаемое в потенциале (1) с константой E_1 , как и в модели Херста–Харриса [27], учи-

тывает жесткость цепи на изгиб, которая отвечает по форме диполь–дипольному взаимодействию соседних сегментов. Параметры E и E_1 связаны с равновесными характеристиками отдельной цепи: среднеквадратичной длиной субцепи и термодинамической жесткостью цепи на изгиб.

Третье слагаемое в выражении (1) с константой E_2 описывает энергию локальных межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий дипольного типа. Отрицательные знаки у констант E_2 и E_1 , как и в ферромагнитной модели Изинга [28], выбраны для того, чтобы параллельная ориентация ближайших сегментов (как в одной цепи, так и в соседних цепях) была бы предпочтительнее, чем антипараллельная. Оценка значений констант проведена в работе [16].

При введении внутри- и межцепных взаимодействий константа квазиупругих реакций связей (параметр E в потенциале (1)) будет зависеть от величины этих взаимодействий (констант E_1 и E_2) [16, 21]. Для нахождения такой зависимости необходимо рассчитать среднеквадратичные размеры проекции сегмента $\langle u_{\mathbf{n}}^2 \rangle$ на выделенное в пространстве направление (оси координат, внешнего поля), причем усреднение проводится с равновесной функцией распределения $\rho_e \sim \exp[-V_{\text{зф}}/k_B T]$, где величина $V_{\text{зф}}$ определяется выражением (1).

Среднеквадратичные размеры проекции $\langle u_{\mathbf{n}}^2 \rangle$ сегмента с помощью метода нормальных координат [27] приводятся к виду

$$\langle u_{\mathbf{n}}^2 \rangle = \frac{k_B T}{\pi^3} \iiint_{0 \ 0 \ 0}^{\pi \ \pi \ \pi} \frac{dxdydz}{E - 2E_1 \cos x - 2E_2 \cos y - 2E_2 \cos z} \quad (2)$$

При заданной жесткости цепей (параметрах E и E_1) значение $\langle u_{\mathbf{n}}^2 \rangle$ увеличивается с ростом константы межцепных взаимодействий E_2 , что способствует и ориентации, и растяжению сегментов. При достаточно сильных взаимодействиях между цепями в трехмерной многоцепной модели гибких сегментов [22] существует соотношение констант

$$E = 2E_1 + 4E_2, \quad (3)$$

которое определяет критическую точку в указанной модели. В критической точке система теряет устойчивость, в частности, интеграл в выражении

(2) имеет особенность. Для описания ее поведения вблизи и после критической точки необходимо учитывать конечную растяжимость сегментов [12, 16, 21, 30]. Это можно сделать, например, если считать константы взаимодействия в потенциальной энергии (1) зависящими от степени деформации сегментов [30] или ввести условие фиксации их длины [12, 16, 21]. Чтобы при упорядочении выделить в основном ориентационные эффекты, рассмотрим модель, в которой вводится условие фиксированной среднеквадратичной длины сегмента l

$$\langle u_n^2 \rangle + \langle v_n^2 \rangle + \langle w_n^2 \rangle = l^2 \quad (4)$$

Оно должно соблюдаться независимо от степени ориентации цепей (величины константы межцепных взаимодействий E_2). В частности, в изотропном состоянии должно выполняться соотношение

$$\langle u_n^2 \rangle = \langle v_n^2 \rangle = \langle w_n^2 \rangle = (1/3)l^2, \quad (5)$$

которое с учетом выражения (2) приводит к уравнению

$$A(\alpha, \beta) = 2\alpha_2 \quad (6)$$

для трехмерного интеграла

$$A(\alpha, \beta) = (1/\pi^3) \iiint_{0 \ 0 \ 0}^{\pi \ \pi \ \pi} \frac{dxdydz}{(\alpha/2\alpha_2) - \cos x - \cos y - \beta \cos z}, \quad (7)$$

зависящего от анизотропии взаимодействий $\beta = \alpha_1/\alpha_2$ и безразмерных параметров $\alpha = E/E_0$, $\alpha_1 = E_1/E_0$, $\alpha_2 = E_2/E_0$, где $E_0 = 3k_B T/l^2$. Как видно из выражений (6) и (7), при заданной жесткости цепей (α_1) коэффициент квазиупругой реакции связей (параметр α) действительно зависит от величины межцепных взаимодействий (α_2). Проведем вначале оценку зависимости $A(\alpha_2)$ в одноконстантном приближении [31], в котором отношение $\beta = \alpha_1/\alpha_2 = 1$. Для сходимости интеграла $A(\alpha) \equiv A(\alpha, \beta = 1)$ в выражении (7) должно выполняться условие $\alpha/2\alpha_2 \geq 3$, приводящее к следующей оценке: $A(\alpha) \leq C$, где $C = 0.506$ – значение трехкратного интеграла Ватсона [32]. Таким образом, при $\beta = 1$ решение уравнения (6) возможно лишь при значениях $0 < \alpha_1 = \alpha_2 < C/2$. Следовательно, уже в одноконстантном приближении при

достаточно большой жесткости цепей и межцепных взаимодействиях таких, что $\alpha_1 = \alpha_2 > C/2$, нельзя удовлетворить условию (5) фиксации среднеквадратичной длины сегмента в изотропном состоянии.

В общем случае ($\beta \neq 1$) зависимости $\alpha(\alpha_2)$ при разных значениях параметра α_1 получаются из численного решения трансцендентного уравнения (6), преобразуемого к виду

$$\int_0^\pi \frac{K(4\alpha_2/(\alpha - 2\alpha_1 \cos t))}{\alpha - 2\alpha_1 \cos t} dt = \pi^2/2 \quad (8)$$

(K – полный эллиптический интеграл первого рода). Результаты этого решения представлены на рис. 1.

В частном предельном случае – трехмерной системы свободносочлененных цепей ($\alpha_1 = 0$) – зависимость $\alpha(\alpha_2)$, полученная из решения уравнения (8), ни при каких значениях α_2 не имеет точек пересечений с прямой, определяемой условием (3) или выражением

$$\alpha_c = 2\alpha_1 + 4\alpha_2, \quad (9)$$

как и в двумерном варианте данной модели [21], где нет критической точки при любых значениях α_1 (рис. 1а). При $\alpha_1 = 0$ рассматриваемая система фактически становится двумерной (по числу ближайших взаимодействующих сегментов), в которой дальний порядок не должен существовать согласно общей теореме Мермина–Вагнера [23].

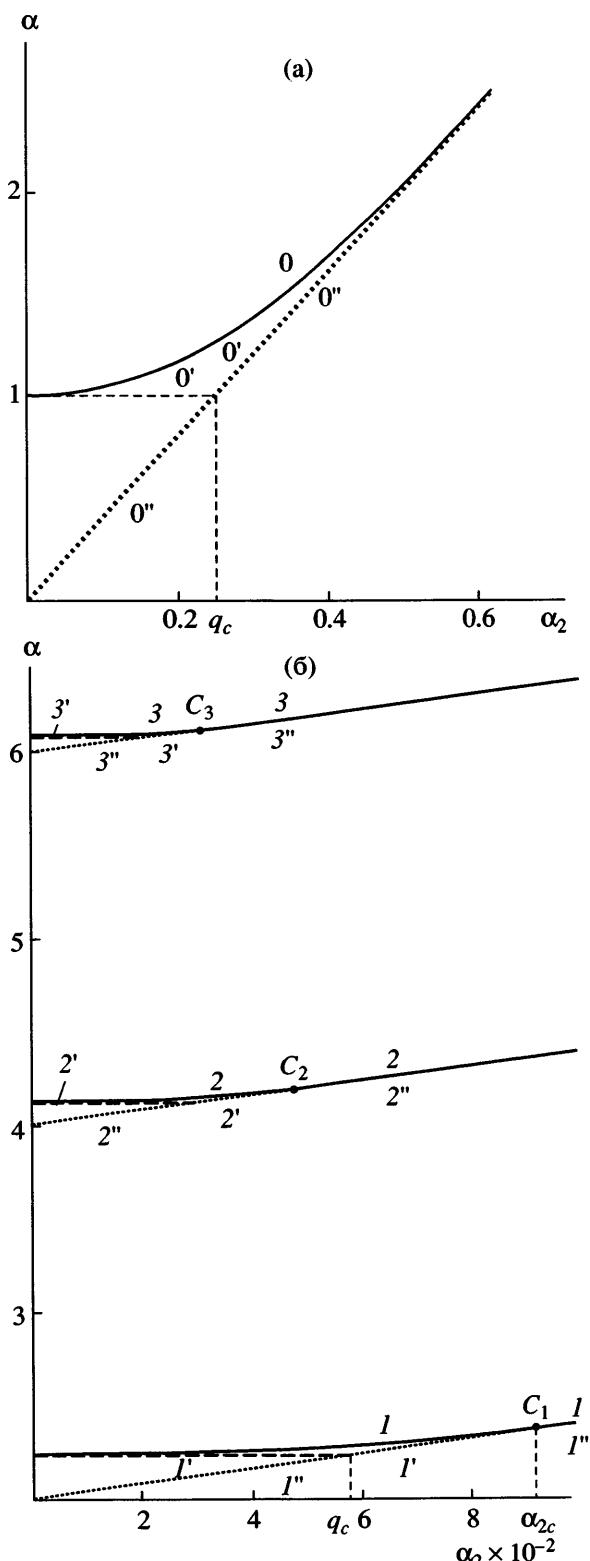
Для цепей с произвольной жесткостью ($\alpha_1 \neq 0$) уравнения (6) или (8) имеют решение только при значениях $\alpha_2 < \alpha_{2c}$ (рис. 1б). В самой критической точке (9) при заданной величине параметра $\alpha_1 = E_1/E_0$ величина $A(\alpha_c, \beta) \equiv A(\beta)$, и уравнение (6) выглядит следующим образом:

$$A(\beta) = 2\alpha_{2c}, \quad (10)$$

где величина $A(\beta)$ выражается через интеграл (7): $A(\beta) \equiv A(\alpha_c, \beta)$.

При значении $\alpha_2 = \alpha_{2c}$ для параметров в трехмерной модели гибких сегментов выполняется условие (9) критической точки [22], которое определяется соотношением констант, характеризующих среднеквадратичные размеры сегментов ($\alpha = E/E_0$), внутрицепную жесткость на из-

гиб – для сегментов, включенных в одну цепь ($\alpha_1 = E_1/E_0$), и локальные межцепные ориентационно-деформационные взаимодействия – между сегментами, находящими в соседних цепях ($\alpha_2 = E_2/E_0$).



Константы E , E_1 и E_2 зависят от природы взаимодействий сегментов цепей и имеют разную зависимость от температуры, концентрации, свойств растворителя и других факторов. Например, константа $E(T) \sim k_B T / \langle u_n^2 \rangle$, т.е. имеет преимущественно энтропийный характер [27]. Если значение E_1 определяется в основном жесткостью цепи на изгиб, то в данном случае эта константа имеет энергетический характер. Однако для модели цепи с фиксированным валентным углом между соседними сегментами [27] константы E и E_1 имеют энтропийную природу. В лиотропных жидкких кристаллах, например, в атермических растворах из жестких, взаимно непроницаемых макромолекул, межцепные взаимодействия носят стерический характер и зависят в основном от концентрации цепей в системе [31]. Тогда условие критической точки (9) будет осуществляться при некоторой определенной концентрации.

В термотропных полимерных жидкких кристаллах константа E_2 имеет смысл энергии взаимодействия, в отличие от энтропийных констант E и E_1 , зависящих от температуры. Тогда можно предположить, что для этих систем существует такая критическая температура T_c , при которой в соответствии с условием (9) выполняется соотношение $E(T_c) = 2E_1(T_c) + 4E_2$. Выражение для температуры перехода T_c в упорядоченное состояние для рассматриваемой модели получается из уравнения (10) и определения параметра $\alpha_2 = E_2/E_0 = E_2 l^2 / 3k_B T$. Оно имеет вид

$$T_c = 2E_2 l^2 / 3k_B A(\beta) \quad (11)$$

Соотношение (11) совпадает с выражением для температуры Кюри, полученным в сферическом приближении [28, 29] для анизотропной мо-

Рис. 1. Константа реакции связи сегментов цепи $\alpha = E/E_0$ как функция величины межцепного взаимодействия ($\alpha_2 = E_2/E_0$) для цепей с заданной жесткостью ($\alpha_1 = E_1/E_0$). $\alpha_1 = 0$ ($0, 0', 0''$), 1 ($1, 1', 1''$), 2 ($2, 2', 2''$) и 3 ($3, 3', 3''$). $0, 1, 2, 3$ – зависимости в многоцепной модели; $0', 1', 2', 3'$ – зависимости в приближении среднего поля; $0'', 1'', 2'', 3''$ соответствуют условию критической точки ($\alpha_c = 2\alpha_1 + 4\alpha_2$). q_c и α_{2c} – критические значения параметров межцепного взаимодействия в теории среднего поля и многоцепной модели соответственно (показано для случая $\alpha_1 = 1$). C_1, C_2, C_3 – критические точки в многоцепной модели.

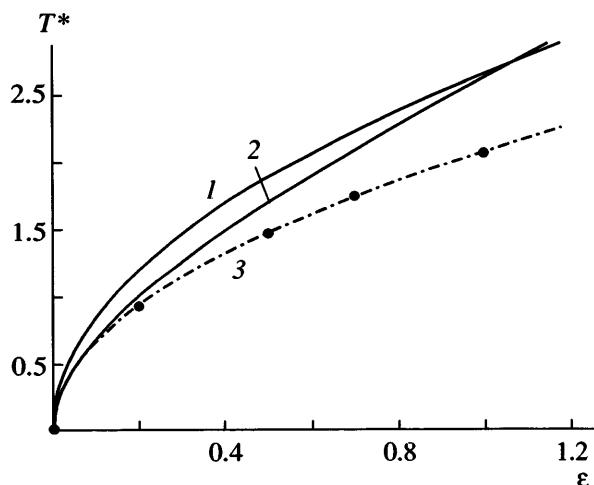


Рис. 2. Зависимости приведенной критической температуры $T^* = k_B T_c / K_1$ от отношения констант внутренних и межцепных взаимодействий $\epsilon = E_2/E_1$ в теории среднего поля (1), многоцепной модели (2) и “жесткоцепном приближении” (3) для модели из гибких сегментов; точки – расчет методом Монте-Карло с использованием алгоритма Метрополиса на кубической решетке из $10 \times 10 \times 10$ жестких сегментов с дипольным потенциалом взаимодействия и периодическими граничными условиями.

дели Гейзенберга с константами взаимодействия спинов E_1 и E_2 в соответствующих направлениях кубической решетки. Тогда системе с изотропными взаимодействиями сегментов цепей ($\beta = 1$) будет соответствовать изотропный вариант сферической модели с критической температурой $T_c = 2E_2 l^2 / 3k_B C$ [28], где $C = A(1) = 0.506$ – значение упомянутого выше интеграла Ватсона [32].

Таким образом, по статистическим свойствам рассматриваемая многоцепная модель из сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной соответствует сферическому приближению, используемому для описания поведения анизотропного гейзенберговского ферромагнетика с условием фиксации $\langle \sigma_n^2 \rangle = 1$, в котором спиновую переменную σ_n можно связать с переменными в потенциале (1) для данной модели соотношением $\sigma_n = \sqrt{3} u_n/l = \sqrt{3} v_n/l = \sqrt{3} w_n/l$. Как известно [28], в двумерной сферической модели в отличие от трехмерной действительно отсутствует критическая точка, что соответствует результатам, полученным в настоящей работе при $\alpha_1 = 0$ (рис. 1а) и работе [21], где исследован двумерный вариант данной модели.

Для достаточно жестких цепей или при слабых межцепных взаимодействиях ($\beta = \alpha_1/\alpha_2 \geq 1$) для интеграла в выражении (10) характерно асимптотическое поведение: $A(\beta) \cong 0.643/\sqrt{\beta}$. Значение критического параметра $\alpha_{2c} \leq 1$, при котором наблюдается переход в упорядоченное состояние, в этом случае определяется формулой

$$\alpha_{2c} \cong 0.103/\alpha_1 \quad (12)$$

Тогда выражение для температуры перехода (11) для термотропных систем имеет вид

$$T_c \cong 1.04 l^2 \sqrt{E_1 E_2} / k_B \quad (13)$$

Полученное в работе [21] соотношение

$$2K_i = E_i l^2 \quad (14)$$

между параметрами многоцепных моделей из жестких и гибких сегментов ($i = 1, 2$) позволяет представить выражение (13) в виде $T_c \cong 2.08 \sqrt{K_1 K_2} / k_B$, где K_1 и K_2 – константы локальных внутренних и межцепных взаимодействий жестких сегментов. Зависимости приведенной критической температуры $T^* = k_B T_c / K_1 = 2.08 \sqrt{\epsilon}$ от параметра анизотропии внутренних и межцепных взаимодействий $\epsilon = K_2/K_1 = E_2/E_1$ показаны на рис. 2. В предельном случае – при отсутствии межцепных взаимодействий ($E_2 = 0$) – критическая температура $T_c = 0$. Следовательно, в отдельной цепи фазовый переход в упорядоченное состояние не происходит. При увеличении параметра $\epsilon = K_2/K_1$ приведенная критическая температура T^* монотонно возрастает.

На рис. 2 также приведены результаты моделирования методом Монте-Карло на основе алгоритма Метрополиса критического поведения системы из $10 \times 10 \times 10$ жестких сегментов с дипольным потенциалом взаимодействия на кубической решетке и периодическими граничными условиями. Как видно из рис. 2 и 3, “жесткоцепное” приближение (12) в модели сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной можно использовать в широкой области значений параметров внутренних и межцепных взаимодействий для описания критического поведения трехмерной модели из жестких элементов.

Большая точность “жесткоцепного” приближения (12) даже при сравнительно небольших

значениях параметра α_1 подтверждена в данной работе численным решением уравнения (8) (ср. кривые 1 и 2 на рис. 3). Из выражения (12) следует, что с увеличением жесткости цепей α_1 фазовый переход происходит при меньших значениях параметра межцепных взаимодействий α_{2c} , как и в приближении среднего поля [16] для данной модели (рис. 3, кривая 3). В этом приближении потенциал межцепного взаимодействия имеет вид

$$W = -(\mu V/l) \sum_n u_n, \quad (15)$$

где V – константа взаимодействия сегментов цепей с молекулярным полем, создаваемым другими цепями в упорядоченном состоянии. Для потенциала взаимодействия (15) величина $\mu = \langle u_n \rangle / l$ характеризует среднюю ориентацию сегментов цепей [16] в направлении среднего поля и является параметром дальнего дипольного порядка в отличие от параметра $S = (3/2)[\langle u_n^2 \rangle / l^2 - (1/3)]$, характерного для квадрупольного ориентационного упорядочения, реализуемого в обычных ЖК-системах [12–15, 31]. В приближении среднего поля дипольного типа [16] переход в упорядоченное состояние происходит при

$$q_c = V/k_B T_c = 3(\sqrt{1 + 4\alpha_1^2} - 2\alpha_1) \quad (16)$$

Для предельного случая свободносочлененной цепи ($\alpha_1 = 0$) значение $q_c = 3$, в то время как в многоцепной модели в данном случае $T_c = 0$ ($\alpha_{2c} = \infty$, рис. 1а), т.е. дальний ориентационный порядок вообще отсутствует. Сравнение значений критических параметров α_{2c} в многоцепной модели и приближении среднего поля [16] показывает (рис. 3), что они становятся близкими друг к другу только для жесткоцепных полимеров ($\beta > 1$). Это означает, что для такого класса полимеров приближение среднего поля может успешно быть использовано для описания упорядоченного состояния.

Параметр перехода (16) для цепей с большой жесткостью ($\alpha_1 \gg 1$) представляется в виде $q_c \approx 3/4\alpha_1$. Подробный сравнительный анализ критического поведения трехмерной многоцепной модели из гибких сегментов в приближении среднего поля [16] показал, что при достаточно большом упорядочении цепей константы меж-

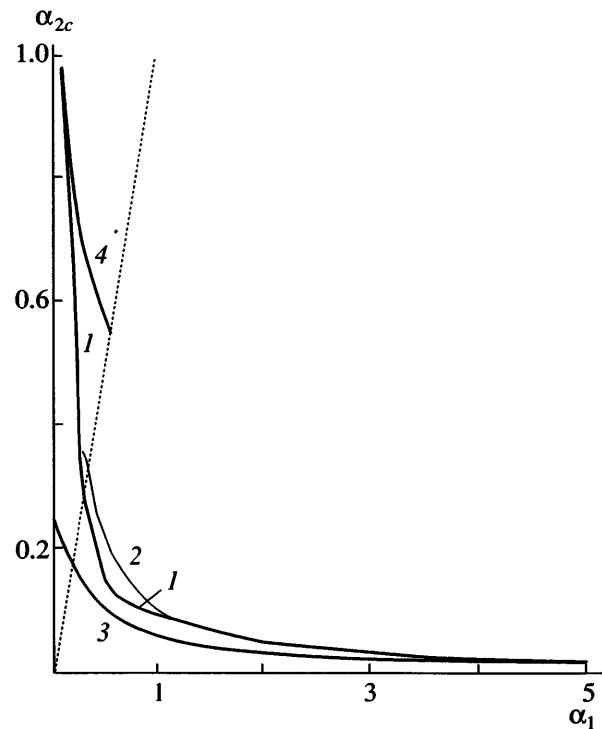


Рис. 3. Зависимости критического параметра α_{2c} от жесткости цепей на изгиб ($\alpha_1 = E_1/E_0$), полученные численным решением (1) уравнения (8) и в различных приближениях – “жесткоцепном” (2), среднего поля (3), “гибкоцепном” (4). Штриховая линия соответствует условию применения приближений $\beta_c = \alpha_1/\alpha_{2c} = 1$.

цепных взаимодействий в обеих моделях связаны соотношением

$$V = 4E_2 l^2 \quad (17)$$

Для цепей с большой жесткостью ($\alpha_1 \gg 1$) данное выражение приводит к критическому значению $\tilde{\alpha}_{2c} \approx 0.063/\alpha_1$ и соответственно температуре перехода $\tilde{T}_c \approx 4l^2 \sqrt{E_1 E_2}/3k_B$ в приближении среднего поля. Таким образом, это приближение завышает значение критической температуры для трехмерных систем (рис. 2 и 3).

Для гибкоцепных полимеров или при сильных межцепных взаимодействиях ($\beta = \alpha_1/\alpha_2 \leq 1$) для интеграла в уравнении (10) справедлива другая асимптотическая формула: $A(\beta) \approx (1/\pi)\ln(32/\beta)$. Тогда параметр α_{2c} можно найти из уравнения

$$2\alpha_{2c} = (1/\pi)[\ln \alpha_{2c} + \ln(32/\alpha_1)] \quad (18)$$

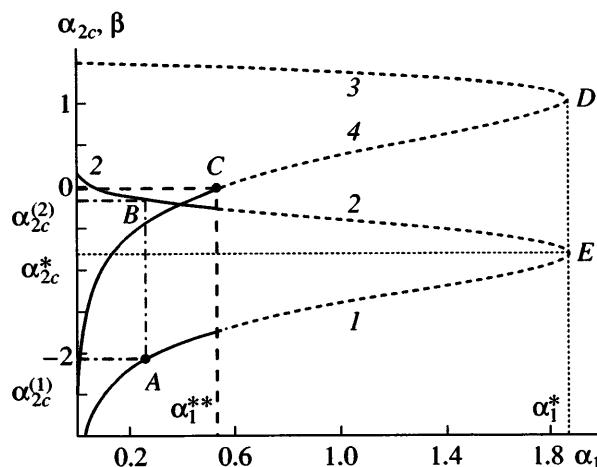


Рис. 4. Критическое значение α_{2c} (1, 2) и параметр анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий $\beta = E_1/E_2$ (3, 4) в логарифмическом масштабе в зависимости от жесткости цепей на изгиб α_1 в “гибокоцепном” приближении ($\beta = \alpha_1/\alpha_2 \leq 1$). Точки A и B соответствуют значениям $\alpha_{2c}^{(1)}$ и $\alpha_{2c}^{(2)}$, точка C определяет границу области применения “гибокоцепного” приближения ($\alpha_1 \leq \alpha_1^{**}$), точке D на зависимости $\beta(\alpha_1)$ соответствует точка ветвления решений E уравнения (18) при значении $\alpha_1 = \alpha_1^*$.

Для термотропного случая уравнение (18) определяет критическую температуру $T_c = (2\pi/3k_B)E_2l^2(\ln 32/\beta)^{-1}$ перехода в упорядоченное состояние для анизотропных слоистых ферромагнетиков со слабыми взаимодействиями между слоями ($\beta \ll 1$) [29].

Подробный графический анализ решения уравнения (18) представлен на рис. 4. При $\alpha_1 > \alpha_1^* = 16/\pi e \approx 1.874$ оно вообще не имеет решений. В этом случае критический параметр α_{2c} определяется из соотношения (12), справедливого при $\beta = \alpha_1/\alpha_2 \geq 1$, т.е. для жестких цепей. В области значений $\alpha_1 \leq \alpha_1^*$ решение уравнения (18) представляется в виде $\alpha_{2c} = -(1/2\pi)W(-1/16\pi\alpha_1)$, где $W(x)$ – функция Ламберта [33], имеющая две ветви $W(1, x)$ и $W(2, x)$ (рис. 4, кривые 1 и 2). В точке ветвления E ($\alpha_1 = \alpha_1^*$) величина $\alpha_{2c}^* = 1/2\pi = 0.159$.

При значениях $\alpha_1 < \alpha_1^*$ уравнение (18) имеет два корня $\alpha_{2c}^{(1)}$ и $\alpha_{2c}^{(2)}$, причем $\alpha_{2c}^{(1)} < \alpha_{2c}^{(2)}$ (рис. 4). Решение $\alpha_{2c}^{(1)}$ (на ветви 1) соответствует области

$\beta = \alpha_1/\alpha_2 \geq 1$ (кривая 3), в которой “гибокоцепное” приближение (18) нельзя использовать. Кроме того, значение $\alpha_{2c}^{(1)}$ монотонно увеличивается с ростом жесткости цепей (параметра α_1) и поэтому не имеет физического смысла.

Второе решение уравнения (18) $\alpha_{2c}^{(2)}$ можно рассматривать как точку потери устойчивости изотропной фазы для гибокоцепных полимеров (ветвь 2 на рис. 4) только лишь при значениях параметра цепей $\alpha_1 < \alpha_1^{**} = (1/2\pi)W(1.64/\pi) = 0.5506$, когда справедливо “гибокоцепное” приближение (18) (рис. 4, кривая 4). Значение $\alpha_{2c}^{(2)}$ монотонно уменьшается с ростом жесткости цепей (параметра α_1), как и для других приближений (рис. 3).

Таким образом, в трехмерной модели цепей из гибких сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной и конечной жесткостью на изгиб ($\alpha_1 \neq 0$) в отличие от ее двумерного варианта [21] критическая точка не устраняется, т.е. зависимость $\alpha(\alpha_2)$ на рис. 1 всегда пересекает критическую прямую (9) при значении $\alpha_2 = \alpha_{2c}$, приближенно определяемом из соотношения (12) или (18) для жестко- или гибокоцепных полимеров соответственно. Такой результат можно трактовать как фазовый переход из изотропного состояния в упорядоченное.

Расчет параметра порядка и упругой константы реакции связи сегментов цепей в упорядоченном состоянии

В критической точке и послекритической области (при $\alpha_2 \geq \alpha_{2c}$) условие фиксации среднеквадратичной длины в симметричной форме (5) для изотропного случая не выполняется. Иными словами, трехмерная система переходит в упорядоченное состояние с выделенным направлением ориентации сегментов цепей – осью порядка (директором в ЖК-системах [31]). Хотя проекции длины сегмента на различные оси системы координат в этом состоянии могут различаться, все равно должно выполняться более общее условие (4) фиксации его среднеквадратичной длины в целом, справедливое как для изотропного, так и для упорядоченного состояния.

Казалось бы, при симметричном виде потенциальной энергии (1) (относительно проекций u_n ,

v_n и w_n) нельзя получить различные значения среднеквадратичных проекций сегментов, что необходимо для описания дальнего порядка в многоцепной модели в послекритической области ($\alpha_2 \geq \alpha_{2c}$). Следовало бы ввести в выражение (1) разные константы реакции связи E_{\parallel} и E_{\perp} для продольных и поперечных проекций сегментов на направление упорядочения цепей (директора). Такая модификация модели должна привести к появлению в энергии взаимодействия (1) дополнительных слагаемых (квадратичных или линейных), что можно трактовать, как в теории ферромагнетиков [28], как появление некоторого эффективного среднего (молекулярного) поля, соответственно квадрупольного или дипольного типа. Поэтому описание многоцепной модели в упорядоченном состоянии можно упростить, если использовать метод среднего поля [16] для данной модели дипольного типа.

Рассмотрим случай обычного (“осеупорядоченного” [14]) состояния, реализуемого, как правило, для жесткоцепных полимеров, когда эффективное среднее поле ориентирует сегменты цепей предпочтительно в направлении оси порядка (директора). В данном случае к энергии (1) локальных внутри- и межцепных взаимодействий следует добавить слагаемое, описываемое выражением (15), т.е. $\tilde{V}_{\text{эфф}} \equiv V_{\text{эфф}}\{u_n, v_n, w_n\} + W\{u_n\}$. Тогда в упорядоченном состоянии (при $\alpha_2 \geq \alpha_{2c}$) средние значения должны вычисляться с функцией распределения $\rho \sim \exp[-\tilde{V}_{\text{эфф}}/k_B T]$. Расчет показал, что в этом состоянии средние значения проекций сегментов $\langle v_n \rangle = \langle w_n \rangle = 0$, а для их проекций на направление эффективного среднего поля (директора) справедливо соотношение

$$\langle u_n \rangle / l = q\mu / 3(\alpha - 2\alpha_1 - 4\alpha_2) \quad (19)$$

Среднеквадратичные размеры проекций определяются уравнениями

$$\begin{aligned} \langle u_n^2 \rangle &= (l^2/3)\{J(\alpha, \beta) + [q\mu/(\alpha - 2\alpha_1 - 4\alpha_2)]^2/3\} \\ \langle v_n^2 \rangle &= \langle w_n^2 \rangle = l^2 J(\alpha, \beta)/3, \end{aligned} \quad (20)$$

где величина $J(\alpha, \beta) = A(\alpha, \beta)2\alpha_2$ выражается через трехмерный интеграл (7). Условие (4) фикси-

рованной среднеквадратичной длины сегментов при учете соотношений (20) приводится к виду

$$J(\alpha, \beta) + [q\mu/3(\alpha - 2\alpha_1 - 4\alpha_2)]^2 = 1 \quad (21)$$

В формулах (19)–(21) $\alpha = E/E_0$, $\alpha_1 = E_1/E_0$ и $q = V/k_B T$ – безразмерные параметры, а величина $E_0 = 3k_B T/l^2$ характеризует реакцию связей сегментов в изолированной свободносочлененной цепи ($E_1 = 0$, $V = 0$). При учете условия самосогласования $\mu \equiv \langle u_n \rangle / l$ для параметра дипольного порядка [16] выражение (19) приводит к линейной зависимости константы реакции связи

$$\alpha = 2\alpha_1 + 4\alpha_2 + q/3 \quad (22)$$

от параметра среднего поля $q = V/k_B T$ в упорядоченном состоянии (при $\mu \neq 0$). Тогда соотношение (21) приводится к виду

$$S = \mu^2 = 1 - J(\alpha, \beta) \quad (23)$$

Использованный выше метод определения константы реакции связи в упорядоченном состоянии аналогичен стандартной процедуре расчета восприимчивости или параметра порядка, установившегося в результате спонтанного упорядочения в низкомолекулярных сегнетоэлектриках [7] или ферромагнетиках [28]: к потенциальной энергии диполей (спинов) добавляется слагаемое, связанное с энергией упорядочения во внешнем поле V (электрическом – для сегнетоэлектриков или магнитном – для ферромагнетиков). Тогда параметр дальнего порядка (спонтанная поляризация или соответственно намагниченность) определяется [7, 28] как $\mu \equiv \langle u_n \rangle / l = (\partial f / \partial V)_{V=0}$, где $f = -(k_B T / N_1 N_2 N_3) \ln Z$ – свободная энергия диполя (спина), рассчитанная со статистической суммой

$$Z \equiv (1/l)^{3N_1 N_2 N_3} \prod_n \iiint du_n dv_n dw_n \times \exp[-(\tilde{V}_{\text{эфф}} / k_B T)].$$

Можно обойтись без трудоемкого расчета статистической суммы и свободной энергии сегмента цепи, если в соотношениях (19)–(23) использовать условие самосогласования для параметра дальнего порядка $\mu \equiv \langle u_n \rangle / l$ [16] и сделать предельный переход $V \rightarrow 0$ ($q \rightarrow 0$), т.е. вернуться снова к потенциальному (1). Тогда в упорядоченном состоянии (при $\alpha_2 \geq \alpha_{2c}$) зависимость константы упругой реакции связи будет описываться уравне-

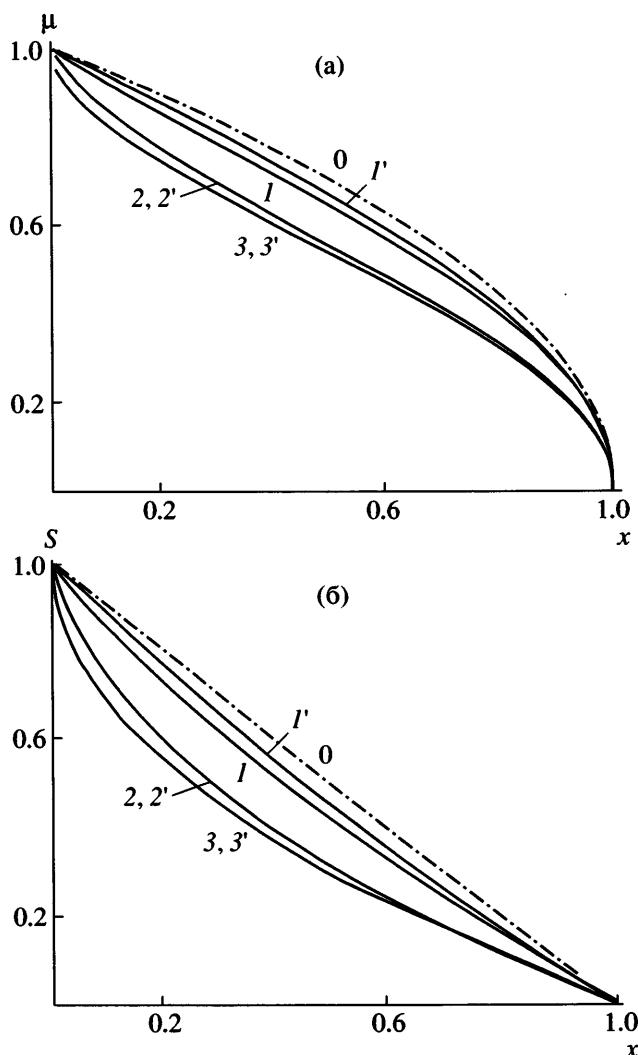


Рис. 5. Зависимости параметров дипольного μ (а) и квадрупольного S (б) порядка от отношения $x = \alpha_{2c}/\alpha_2$ для цепей с заданной жесткостью ($\alpha_1 = E_1/E_0$). $\alpha_1 = 0$ (0), 0.1 (1, 1'), 1 (2, 2') и 10 (3, 3') в трехмерной многоцепной модели (1, 2, 3) и приближении среднего поля (0, 1', 2', 3').

нием (9) для критической кривой, а соотношение (23) сводится к соотношению

$$S = \mu^2 = 1 - A(\beta)/2\alpha_2, \quad (24)$$

где величина $A(\beta) \equiv A(\alpha_c, \beta)$ выражается через интеграл (7). Формула (24) с учетом уравнения (10) может быть представлена в виде

$$S = \mu^2 = 1 - (\alpha_{2c}/\alpha_2) \quad \text{при} \quad \alpha_2 \geq \alpha_{2c} \quad (25)$$

Для термотропных систем отношение $\alpha_{2c}/\alpha_2 = T/T_c$ и параметр дипольного порядка $\mu = \sqrt{1 - (T/T_c)}$

определяются выражением для спонтанной намагниченности в приближении среднего поля и сферической модели в теории ферромагнетиков [28, 29]. Отметим, что параметры дипольного и квадрупольного порядка для многоцепной модели связаны таким же соотношением $S = \mu^2$, как и в приближении среднего поля [16].

Выражение (24) является низкотемпературным разложением параметра квадрупольного порядка в трехмерной модели планарных цепей из жестких элементов [24], если учесть соотношение (14) между параметрами указанных моделей. Формула (24) была получена также для трехмерной системы цепей из жестких сегментов, находящейся вблизи состояния полного ориентационного порядка ($S \sim 1$) [25].

На рис. 5 показаны зависимости параметров дипольного и квадрупольного порядка μ и S от отношения $x = \alpha_{2c}/\alpha_2$ в трехмерной многоцепной модели и приближении среднего поля для этой модели. В докритической области и в самой критической точке (при $\alpha_2 \leq \alpha_{2c}$ или $x \geq 1$) приведенные параметры равны нулю в соответствии с уравнением (6), что является характерным признаком фазового перехода второго рода [26]. В упорядоченном состоянии (при $\alpha_2 > \alpha_{2c}$ или $x < 1$) при усилении межцепных взаимодействий параметры S и μ увеличиваются (рис. 5) и асимптотически приближаются к единице, что соответствует состоянию полного порядка, в котором $\langle u_n^2 \rangle = l^2$, $\langle v_n^2 \rangle = \langle w_n^2 \rangle = 0$. Для гибкоцепных полимеров ($\alpha_1 \ll 1$) приближение среднего поля несколько завышает значения параметров дипольного и квадрупольного порядка по сравнению с соответствующей многоцепной моделью (ср. кривые 1 и 1' на рис. 5), однако при $\alpha_1 \geq 1$ расчеты для обеих моделей дают практически одни и те же значения S и μ . Таким образом, одноцепное приближение (в рамках модели среднего поля [16]) можно использовать для описания упорядоченного состояния в многоцепной системе даже для цепей с умеренной жесткостью ($\alpha_1 \geq 1$).

Ориентационные корреляционные функции

Ориентационная корреляционная функция $G(p) \equiv \langle \cos \Phi_{n,n+p} \rangle$, характеризующая средний косинус угла $\Phi_{n,n+p}$ между двумя сегментами, рас-

положенными в узлах \mathbf{n} и $\mathbf{n} + \mathbf{p}$ "квазирешетки", определяется как

$$\begin{aligned} G(p_1, p_2, p_3) = & \langle u_{n_1+p_1, n_2+p_2, n_3+p_3} u_{n_1, n_2, n_3} + \\ & + v_{n_1+p_1, n_2+p_2, n_3+p_3} v_{n_1, n_2, n_3} + \\ & + w_{n_1+p_1, n_2+p_2, n_3+p_3} w_{n_1, n_2, n_3} \rangle / l^2, \end{aligned} \quad (26)$$

где значения p_1, p_2, p_3 – компоненты вектора \mathbf{p} – определяют расстояния (в числах сегментов) между сегментами, находящимися соответственно в одной или разных цепях. Для бесконечно протяженной системы длинных цепей ($N_1, N_2, N_3 \gg 1$) ориентационная корреляционная функция (26) в силу пространственной однородности не зависит от положения сегментов в системе, а определяется лишь их взаимным расположением в "квазирешетке" \mathbf{n} , т.е.

$$\begin{aligned} G(p_1, p_2, p_3) = & \\ = \mu^2 + & \frac{1}{2\alpha_2\pi^3} \iiint_{000}^{\pi\pi\pi} \frac{\cos p_1 x \cos p_2 y \cos p_3 z dx dy dz}{(\alpha/2\alpha_2) - \cos z - \cos y - \beta \cos x} \end{aligned} \quad (27)$$

Вследствие соотношений (6) и (24) для корреляционной функции выполняется условие нормировки $G(0, 0, 0) \equiv 1$ как для изотропного, так и для упорядоченного состояния. Если использовать интегральное представление для модифицированных функций Бесселя $I_n(t)$, то выражение (27) приводится к виду

$$\begin{aligned} G(p_1, p_2, p_3) = & \\ = \mu^2 + & \frac{1}{2\alpha_2} \int_0^\infty dt \exp(-\alpha t/2\alpha_2) I_{p_1}(\beta t) I_{p_2}(t) I_{p_3}(t) \end{aligned} \quad (28)$$

Применяя метод перевала при оценке интеграла в выражении (28), получим, что для достаточно удаленных по "квазирешетке" сегментов ($R^2 = p_3^2 + p_2^2 + p_1^2/\beta \gg 1$) для ориентационной корреляционной функции справедлива асимптотическая формула

$$G(R) \cong \mu^2 + (1/4\pi\sqrt{\alpha_1\alpha_2}R) \exp[-R(\alpha - \alpha_c)/\alpha_2] \quad (29)$$

Ориентационная корреляционная функция для двух сегментов, находящихся на достаточно

большом расстоянии друг от друга ($p \gg 1$) в одной цепи ($p_3 = p_2 = 0$), приводится к виду

$$G_{\parallel}(p) \equiv G(p, 0, 0) \cong \mu^2 + (1/4\pi\alpha_2 p) \exp(-p/p_{\parallel}), \quad (30)$$

где параметр $p_{\parallel} = \sqrt{\alpha_1\alpha_2}/(\alpha - \alpha_c)$ – корреляционная длина (в числах сегментов) вдоль цепей. Величина $G_{\parallel}(p = 1) = \eta \equiv \langle u_{n_1+1, n_2, n_3} u_{n_1, n_2, n_3} + v_{n_1+1, n_2, n_3} v_{n_1, n_2, n_3} + w_{n_1+1, n_2, n_3} w_{n_1, n_2, n_3} \rangle / l^2$ определяет средний косинус угла между соседними сегментами.

Ориентационная корреляционная функция для сегментов разных цепей ($p_1 = 0$), удаленных на достаточно большое расстояние $p = \sqrt{p_2^2 + p_3^2} \gg 1$ друг от друга, имеет асимптотическое поведение

$$\begin{aligned} G_{\perp}(p) \equiv G(0, p_2, p_3) \cong & \mu^2 + \\ + (1/4\pi\sqrt{\alpha_1\alpha_2}p) \exp(-p/p_{\perp}) & \end{aligned} \quad (31)$$

Здесь параметр $p_{\perp} = \alpha_2/(\alpha - \alpha_c)$ определяет степень убывания корреляций ориентаций между сегментами разных цепей.

Таким образом, в изотропном состоянии (при $\alpha < \alpha_{2c}$), когда параметр дипольного порядка $\mu = 0$, для достаточно больших расстояний между сегментами ориентационные корреляционные функции (30) и (31) убывают до нуля по асимптотическому закону Орнштейна–Цернике, как в многоцепной модели гауссовых субцепей без фиксации среднеквадратичной длины [22]. Тем не менее, при большой анизотропии взаимодействий ($\beta = E_1/E_2 \gg 1$) даже в изотропном состоянии корреляционная длина p_{\parallel} вдоль цепей в $\sqrt{\beta}$ раз больше, чем корреляционная длина p_{\perp} в поперечном к ним направлении. Различие корреляций для различных направлений также является характерным для гейзенберговских систем с анизотропными взаимодействиями [29]. В изотропном состоянии корреляции сегментов цепей в поперечном направлении при увеличении расстояния между ними уменьшаются гораздо быстрее, чем вдоль цепей (рис. 6) и даже чем в изолированной цепи ($\alpha_2 = 0$), для которой ориентационная корреляци-

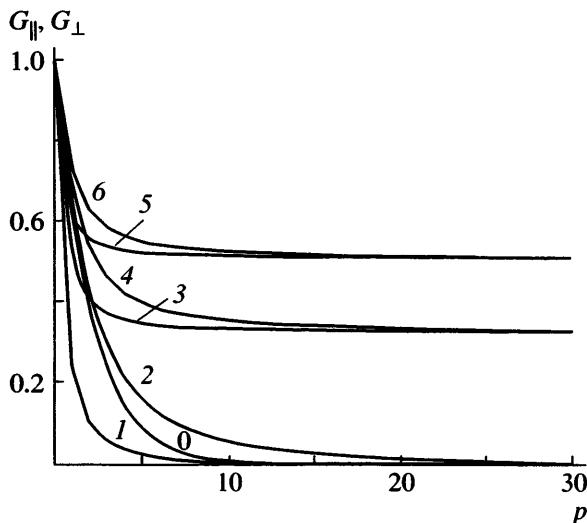


Рис. 6. Ориентационные корреляционные функции $G_{\parallel}(p)$ (для сегментов, находящихся в одной цепи) (2, 4, 6) и $G_{\perp}(p)$ (для сегментов разных цепей) (1, 3, 5) для цепей с заданной жесткостью на изгиб ($\alpha_1 = E_1/E_0 = 1$) и величиной межцепных взаимодействий: $\alpha_2 = 0.09 < \alpha_{2c}$ (1, 2) и $\alpha_2 = 0.2 > \alpha_{2c}$ (3–6) в многоцепных трехмерных моделях из гибких (1–4) и жестких сегментов в приближении “сильного порядка” (3, 4) и модели “планарных” цепей (5, 6). Кривая 0 соответствует отдельной цепи ($\alpha_2 = 0$).

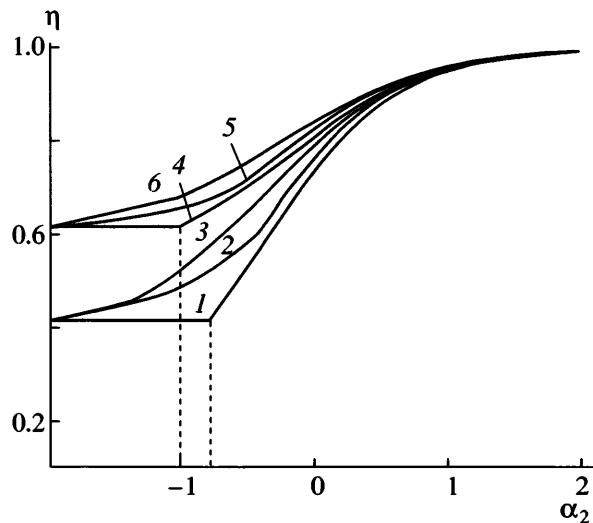


Рис. 7. Зависимость среднего косинуса угла между соседними сегментами η от приведенного параметра межцепного взаимодействия $\alpha_2 = E_2/E_0$ для цепей с заданной жесткостью на изгиб $\alpha_1 = E_1/E_0 = 0.5$ (1–3), 1 (4–6) в приближении среднего поля (1, 4) и в трехмерных многоцепных моделях из гибких и жестких сегментов в приближении “сильного порядка” (2, 5), жестких элементов в модели “планарных” цепей (3, 6).

онная функция убывает по экспоненциальному закону [27]

$$G_0(p) = \eta_0^p \quad (32)$$

Величина $\eta_0 \equiv \langle u_{n_1+1, n_2, n_3} u_{n_1, n_2, n_3} + v_{n_1+1, n_2, n_3} v_{n_1, n_2, n_3} + w_{n_1+1, n_2, n_3} w_{n_1, n_2, n_3} \rangle / l^2$ в соотношении (32) – средний косинус угла между соседними гибкими или жесткими сегментами этой цепи – определяется формулой [16, 17]

$$\eta_0 = (\sqrt{1 + 4\alpha_1^2} - 1) / 2\alpha_1 \quad (33)$$

В упорядоченном состоянии (при $\alpha_2 \geq \alpha_{2c}$) значение $\alpha = \alpha_{2c}$ и формула (27) приводится к виду

$$G(p_1, p_2, p_3) = \\ = \mu^2 + \frac{1}{2\alpha_2 \pi^3} \iiint_{0 \ 0 \ 0}^{\pi \ \pi \ \pi} \frac{\cos p_1 x \cos p_2 y \cos p_3 z dx dy dz}{2 + \beta - \cos z - \cos y - \beta \cos x} \quad (34)$$

В данном случае корреляционные длины p_{\parallel} и $p_{\perp} \rightarrow \infty$, и средний косинус угла между достаточно удаленными сегментами цепей стремится к ко-

нечному ненулевому значению μ^2 , что соответствует наличию дальнего порядка в системе. Однако при заданном параметре порядка μ отклонение ориентационной корреляционной функции $G_{\parallel}(p)$ (в направлении цепей) от предельного значения μ^2 меньше, чем в поперечном направлении (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соотношения (14) и (17) между параметрами различных трехмерных многоцепных моделей и приближений позволяют сравнить количественно поведение дальних и близких корреляций сегментов цепи в этих моделях (рис. 6 и 7). С одной стороны, формула (34) совпадает с выражением для ориентационной корреляционной функции для трехмерной системы из жестких сегментов вблизи состояния полного порядка [25]. С другой стороны, она является низкотемпературным разложением корреляционной функции в другой трехмерной модели “планарных” цепей [24], в которой при заданной жесткости цепей на изгиб α_1 и величине межцепных взаимодействий α_2 внутренние и межцепные корреляции убывают медлен-

нее, чем в рассматриваемой модели из гибких сегментов (рис. 6). Это можно объяснить некоторым уменьшением числа возможных ориентаций сегментов планарных цепей по сравнению с сегментами в трехмерных моделях.

Во всех моделях значение среднего косинуса угла между соседними сегментами $\eta = G_{\parallel}$ ($p = 1$) монотонно повышается как с ростом жесткости цепей (константы E_1), так и с увеличением параметра межцепных взаимодействий E_2 (рис. 7). Однако в отличие от двумерных моделей [16–22] ближний порядок в цепи с жесткостью на изгиб в рассматриваемых трехмерных многоцепных моделях всегда больше, чем в одноцепном приближении (среднего поля) для этих моделей, поскольку в многоцепных моделях, кроме эффективного среднего поля в упорядоченном состоянии, проявляется еще наличие локальных межцепных взаимодействий. Лишь при достаточно сильных взаимодействиях или низких температурах зависимости, описывающие поведение ближних корреляций сегментов цепи в этих моделях, асимптотически приближаются друг к другу (рис. 7).

Таким образом, сравнение критического поведения ближнего и дальнего порядка в цепях из

гибких сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной и в цепях из жестких элементов как в трехмерных многоцепных моделях, так в приближении среднего поля показывает их эквивалентность при большой степени упорядоченности цепей, характерной обычно для жесткоцепных полимеров с ориентационно-деформационными взаимодействиями дипольного типа [1–3].

В случае гибкоцепных полимеров эффективное среднее поле может ориентировать сегменты цепей в плоскости, перпендикулярной оси порядка, и тогда предпочтительнее “плоскоупорядоченное” [14] состояние. Такой тип упорядочения реализуется, например, в поверхностных слоях полисахаридов, в которых фрагменты молекулярных цепей находятся практически в плоскости слоев [34]. При малом значении константы E_1 вытянутые конформации цепей становятся менее выгодными, и для описания “плоскоупорядоченного” состояния в этой модели опять можно использовать дополнительный потенциал эффективного среднего поля в виде (15), но уже для одной из поперечных проекций (v_n или w_n). В данном случае выражение для параметра квадрупольного порядка сводится к виду

$$S = (1/2) \left\{ (1/2\alpha_2\pi^3) \iiint_{0 \ 0 \ 0}^{\pi \ \pi \ \pi} \frac{dxdydz}{2 + \beta - \cos x - \cos y - \beta \cos z} - 1 \right\}, \quad (35)$$

где $-0.5 < S < 0$. При увеличении межцепного взаимодействия (параметра α_2) параметр S стремится к предельному значению -0.5 , соответствующему состоянию, в котором $\langle u_n^2 \rangle = 0$, $\langle v_n^2 \rangle = \langle w_n^2 \rangle = (1/2)l^2$. Случай такого упорядочения в анизотропных протяженных и конечных системах (слоях) будет подробно рассмотрен в следующей работе.

Автор выражает искреннюю благодарность Ю.Я. Готлибу за ценные критические замечания и советы, высказанные им при обсуждении настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Merenga A., Shilov S.V., Kremer F., Mao G., Ober Ch.K., Brehmer M. // J. Phys. II France. 1994. T. 4. № 5. P. 859.
2. Terentjev E.M., Warner M. // J. Phys. II France. 1994. T. 4. № 5. P. 849.
3. Shilov S.V., Skupin H., Kremer F., Gebhard E., Zentel R. // Liq. Cryst. 1997. V. 22. № 2. P. 203.
4. Шувалов Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. № 8. С. 1554.
5. Гридинев С.А., Шувалов Л.А., Кудряшов В.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. № 3. С. 497.
6. Алексеев А.Н., Злоказов М.В., Осинов И.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. № 3. С. 465.
7. Вакс Б.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973.
8. Brehmer M., Zentel R. // Liq. Cryst. 1996. V. 21. № 4. P. 589.
9. Teixeira P.I., Warner M. // Phys. Rev. E. 1999. V. 60. № 1. P. 603.

10. Terentjev E.M. // J. Phys. Condens. Mat. 1999. V. 11. № 24. P. 256.
11. Gotlib Yu.Ya., Gurtovenko A.A. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 17. P. 6578.
12. Готлиб Ю.Я., Медведев Г.А., Карпов Е.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1136.
13. Gotlib Yu.Y. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1989. V. 80. P. 245.
14. Медведев Г.А., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 715.
15. Готлиб Ю.Я., Медведев Г.А., Люлин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 493.
16. Максимов А.В., Максимова О.Г., Федоров Д.С. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1151.
17. Максимов А.В., Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2521.
18. Готлиб Ю.Я., Максимов А.В., Максимова О.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 650.
19. Максимов А.В., Готлиб Ю.Я., Максимова О.Г., Егорова Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7. С. 1130.
20. Maximov A.V., Maximova O.G., Gotlib Yu.Ya. // J. Molec. Modeling. 2001. V. 7. P. 413.
21. Готлиб Ю.Я., Максимов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 157.
22. Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 312.
23. Mermin N., Wagner H. // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17. P. 1133.
24. Максимов А.В., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1411.
25. Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2620.
26. Ландау Л.Д., Лишинец Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5. Ч. 1.
27. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.С. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
28. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
29. Нагаев Э.Л. // Физика твердого тела. 1985. Т. 27. № 11. С. 3270.
30. Bird R.B., Hassager O., Armstrong R.C., Curtiss C.F. Dynamics of Polymer Liquids. New York: Interscience, 1997. V. II.
31. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1976.
32. Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Д. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М.: Мир, 1965.
33. Jeffrey D.J., Knuth D.E. // Advances in Computational Mathematics. 1996. V. 5. № 3. P. 329.
34. Павлов Г.М., Грищенко А.Е. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1882.

Theory of Ordering in Three-Dimensional Polymer Systems with Local Orientational-Deformational Interactions

A. V. Maksimov

Cherepovets State University,
pr. Lunacharskogo 5, Cherepovets, 162600 Russia
e-mail: a_v_maximov@mail.ru

Abstract—The spontaneous ordering of a three-dimensional polymer system composed of flexible segments with a fixed mean-square length in the presence of local intra- and interchain orientational-deformational interactions was considered. The fixation of the segment chain length on average is possible only at relatively weak interchain interactions or at high temperatures, i.e., in the isotropic state. The three-dimensional model, unlike its two-dimensional version, suggests the existence of the critical point at which a second-order phase transition from the isotropic state to an ordered state takes place. The critical behavior of the multichain model is described by the spherical approximation for an anisotropic Heisenberg ferromagnetic. The dependence of the critical point and the parameters of short-range dipole and long-range quadrupole orientational orders on the chain rigidity and magnitude of interchain interactions was determined. In the isotropic state, orientation correlations of segments decline according to the Ornstein-Zernike law, as in the 3D model of Gaussian subchains without fixation of their mean-square length. In the ordered state, the correlation functions tend to a finite limiting value corresponding to the presence of long-range order, as in the case of the multichain model of rigid-chain segments near the state of complete order. A comparison of the short-range and long-range orders in the model of chains composed of segments with a fixed mean-square length and undeformable (rodlike) elements in the mean-field approximation, on the one hand, and multichain models, on the other hand, showed their equivalence, especially at high degrees of ordering.