

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.186:537;539.196:537

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ЛЕННАРДА–ДЖОНСА НА ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

О.Г. Максимова

Череповецкий государственный университет, г.Череповец

Для исследования ориентационного порядка и фазовых переходов в полимерных сегнетоэлектрических и жидкокристаллических системах модифицирована модель Готлиба, в которой учитываются как ориентационные, так и деформационные взаимодействия. Рассчитаны зависимости дальнего ориентационного порядка от температуры при различных значениях константы межцепных взаимодействий и глубины потенциальной ямы в потенциале Леннарда-Джонса. Показано, что увеличение глубины потенциальной ямы приводит к смещению точки фазового перехода.

Ключевые слова: ориентационный порядок, фазовый переход, сегнетоэлектрик, жидкий кристалл, метод Монте-Карло.

Исследование ориентационно упорядоченных полимерных систем имеет особый интерес в связи с существованием реальных мезофазных структур (межфазных слоев, эластичных пленок, отдельных макромолекул в гребнеобразных полимерах, β - слоях, полипептидов и др.) [1]. При тепловом движении цепей происходит конформационная и внутримолекулярная перегруппировка, необходимая для пространственного и ориентационного упорядочения. Поэтому необходима разработка специализированных дискретных моделей, основанных на определенных представлениях о молекулярной структуре полимеров [2], в которых, с одной стороны, выделялись бы отдельные кинетические единицы, а с другой стороны, учитывались бы локальные межцепные (межчастичные) взаимодействия дипольного или квадрупольного типа (для сегнетоэлектриков или жидких кристаллов соответственно) [3].

Модель

Для исследования фазовых переходов и упорядоченности в трехмерных полимерных системах с ориентационными степенями свободы хорошо зарекомендовала себя трехмерная решеточная модель

Готлиба [4; 5] (рис.1). Решетка содержит N_1 узлов вдоль оси X , N_2 узлов вдоль оси Y и N_3 узлов вдоль оси Z . Положение узла характеризуется набором трех чисел: n_1 , n_2 и n_3 . С каждым узлом связан ротатор – элемент, имеющий только вращательные степени свободы.

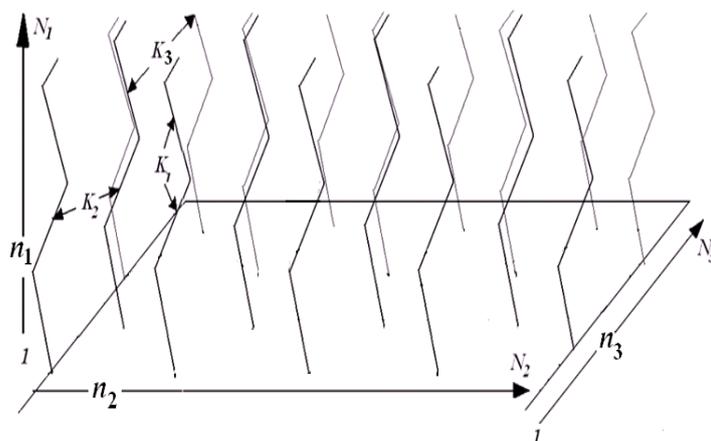


Рис. 1. Модель жесткоцепной полимерной системы [5]

Однако в этой модели не учтено, что расстояния между полимерными цепями при изменении температуры меняются. Поэтому в данной работе энергия взаимодействия сегментов-ротаторов описывается как потенциалом, учитывающим энергию ориентационных взаимодействий H_{or} (как и в модели Готлиба), так и дополнительным слагаемым, представляющим собой потенциал Леннарда-Джонса.

$$H = \sum_{\substack{n,m \\ n,m}} \varepsilon \left(\frac{r_0^{12}}{r_{n,m}^{12}} - \frac{2r_0^6}{r_{n,m}^6} \right) + H_{or} \quad (1)$$

В выражении (1) ε – глубина ямы потенциала Леннарда-Джонса; $r_{n,m}$ – расстояние между сегментами полимера, находящихся в узлах $\overset{1}{n}$ и $\overset{1}{m}$; r_0 – межцепное расстояние в отсутствие ориентационных взаимодействий. Второе слагаемое в формуле (1) определяет энергию межцепных взаимодействий, которая зависит от химического строения вещества. В данной работе будут изучены системы с потенциалом дипольного

$$H_{or} = - \sum_{n_1, n_2, n_3} K_1 \cos(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1+1, n_2, n_3}) - \sum_{n_1, n_2, n_3} K_{20} \frac{r_0^3}{r^3} \cos(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1, n_2+1, n_3}) - \sum_{i, j, k} K_{20} \frac{r_0^3}{r^3} \cos(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1, n_2, n_3+1}) \quad (2a)$$

и квадрупольного типов

$$H_{or} = - \sum_{n_1, n_2, n_3} K_1 \cos^2(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1+1, n_2, n_3}) - \sum_{n_1, n_2, n_3} K_{20} \frac{r_0^5}{r^5} \cos^2(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1, n_2+1, n_3}) - \sum_{i, j, k} K_{20} \frac{r_0^5}{r^5} \cos^2(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1, n_2, n_3+1}) \quad (26)$$

Константа K_1 связана с термодинамической жесткостью цепей на изгиб, а K_{20} характеризует межцепные взаимодействия.

Результаты моделирования

На рис. 2 приведена зависимость энергии одного ротатора от межцепного расстояния, вычисленного по формулам 1 и 2а. Видно, что эта зависимость имеет минимум, положение которого зависит от температуры, глубины потенциальной ямы в потенциале Леннарда-Джонса и значений констант меж- и внутрицепных взаимодействий.

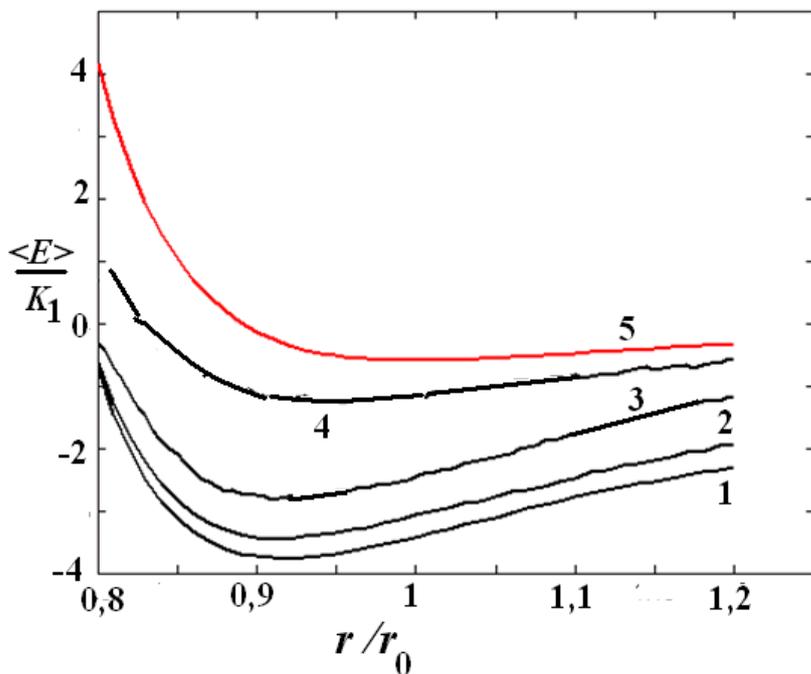


Рис. 2. Зависимость средней энергии $\langle E \rangle / K_1$ сегмента-ротатора от относительного межцепного расстояния r / r_0 между ближайшими соседями при различных значениях приведенной температуры $T^* = k_B T / K_1 = 0,2$ (1), 0,5 (2), 1 (3), 2(4). Кривая 5 – потенциал Леннарда-Джонса. Отношение $\varepsilon / K_1 = 0,2$

При высоком значении температуры минимум потенциальной энергии (1) совпадает со значением r_0 . При низком значении температуры ротаторы располагаются параллельно друг другу, поэтому значение межцепного расстояния r_{min} , при котором потенциальная энергия испытывает минимум, смещается. Его можно определить, если найти минимум функции h_d для дипольного (2а) и h_q – для квадрупольного (2б) типов взаимодействий.

$$h_d = 4\varepsilon \left(\frac{r_0^{12}}{r^{12}} - \frac{2r_0^6}{r^6} \right) - 2K_1\mu_1 - 4K_2\mu_2 \frac{r_0^3}{r^3}, \quad (3a)$$

$$h_q = 4\varepsilon \left(\frac{r_0^{12}}{r^{12}} - \frac{2r_0^6}{r^6} \right) - 2K_1s_1 - 4K_2s_2 \frac{r_0^5}{r^5}, \quad (3б)$$

где параметры ближнего ориентационного дипольного μ_1 , μ_2 и квадрупольного s_1 , s_2 порядков определяются формулами:

$$\mu_1 = \frac{1}{N_1N_2N_3} \sum_{n_1, n_2, n_3} \cos(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1+1, n_2, n_3}),$$

$$\mu_2 = \frac{1}{2N_1N_2N_3} \left(\sum_{n_1, n_2, n_3} \cos(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1, n_2+1, n_3}) + \sum_{n_1, n_2, n_3} \cos(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1, n_2, n_3+1}) \right),$$

$$s_1 = \frac{1}{N_1N_2N_3} \sum_{n_1, n_2, n_3} \cos^2(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1+1, n_2, n_3}),$$

$$s_2 = \frac{1}{2N_1N_2N_3} \left(\sum_{n_1, n_2, n_3} \cos^2(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1, n_2+1, n_3}) + \sum_{n_1, n_2, n_3} \cos^2(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1, n_2, n_3+1}) \right).$$

На рис. 3 приведены зависимости межцепного расстояния от отношения константы межцепных взаимодействий к величине потенциальной ямы, вычисленные при достаточно низком значении температуры, когда сегменты полимерных цепей располагаются параллельно друг другу, и параметры $\mu_1 = \mu_2 = s_1 = s_2 = 1$.

Так как параметры μ_1 , μ_2 , s_1 , s_2 , рассчитанные в данной работе методом Монте-Карло, зависят от межцепного расстояния r , глубины потенциальной ямы ε , констант ориентационных взаимодействий K_1 и K_2 и температуры, то для нахождения минимума функций h_d и h_q была решена задача самосогласования.

Следует отметить, что значения потенциалов ориентационных взаимодействий (2а) и (2б), зависят от температуры, в отличие от взаимодействий, описываемых потенциалом Леннарда-Джонса.

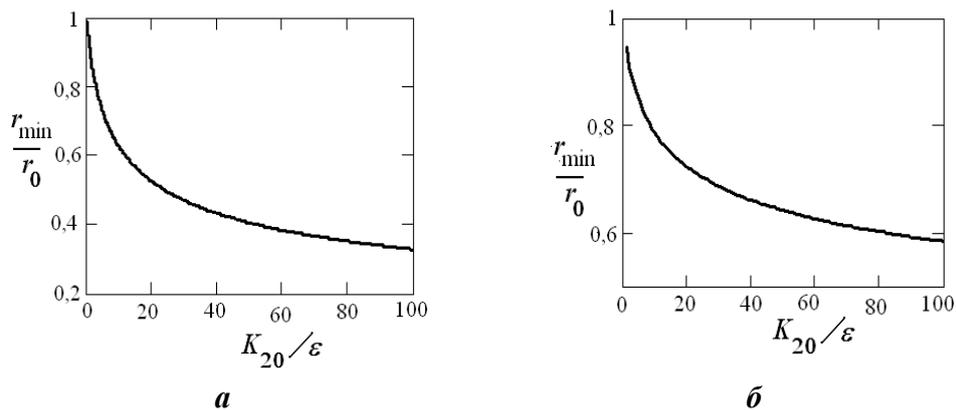


Рис. 3. Зависимость межцепного расстояния r_{\min}/r_0 от отношения константы межцепных взаимодействий K_{20} и глубины потенциальной ямы ϵ при низком значении температуры для системы с дипольным (а) и квадрупольным (б) типами взаимодействий

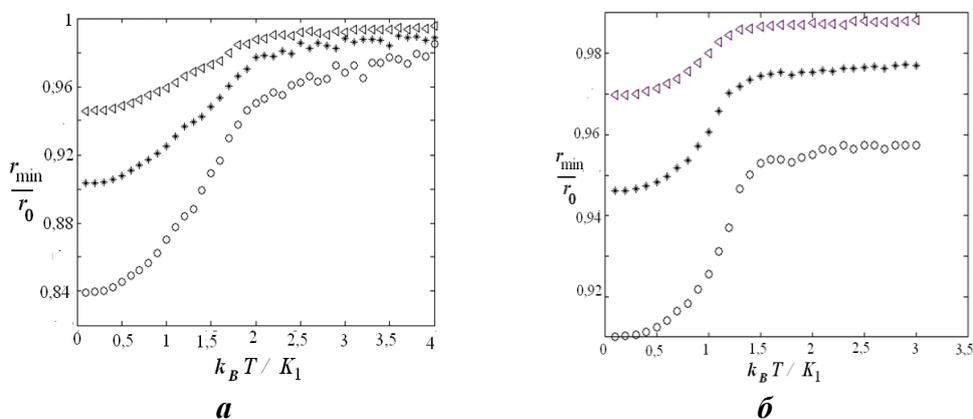


Рис. 4. Зависимость межцепного расстояния r_{\min}/r_0 от приведенной температуры при различных значениях отношения константы межцепных взаимодействий и глубины потенциальной ямы $K_{20}/\epsilon = 0,5$ (Δ), 1 (*), 2 (o). Расчеты выполнены для потенциала дипольного (а) и квадрупольного типов (б)

С ростом температуры вклад энергии ориентационных взаимодействий в общий потенциал системы становится все менее значительным, причем этот факт оказывает влияние на плотность расположения сегментов-ротаторов и, соответственно, на относительные размеры системы.

На рис. 4 приведены зависимости межцепного расстояния, при котором реализуется минимум функций h_d и h_q от приведенной температуры $k_B T / K_1$, вычисленные для дипольных и квадрупольных

взаимодействий при различных значениях глубины потенциальной ямы в потенциале Леннарда – Джонса.

На рис. 5 приведены вычисленные с помощью алгоритма Метрополиса зависимости дальнего ориентационного порядка для систем с дипольными (а) и квадрупольными (б) взаимодействиями, в зависимости от величины приведенной температуры при различных значениях глубины потенциальной ямы. Степень упорядоченности в сегнетоэлектрической системе (параметр дальнего ориентационного порядка) определялась с помощью вычисления среднего косинуса угла между сегментами и направлением их преимущественной ориентации: $\mu = \langle \cos \theta_{n_1, n_2, n_3} \rangle$. Для жидкокристаллической системы параметр порядка

определяется как фактор Цветкова по формуле: $S = \frac{3}{2} \left(\langle \cos^2 \theta_{n_1, n_2, n_3} \rangle - \frac{1}{3} \right)$.

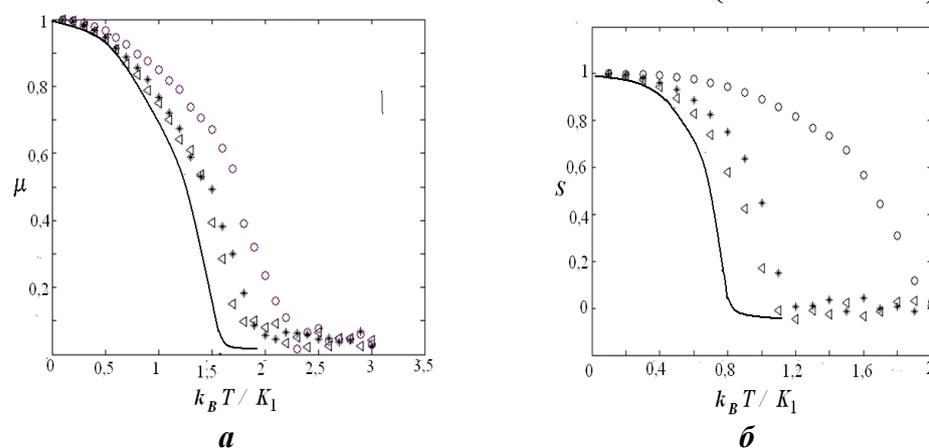


Рис. 5. Зависимости параметра дальнего ориентационного порядка от приведенной температуры для систем с дипольными (а) и квадрупольными (б) взаимодействиями при различных значениях глубины потенциальной ямы: $\varepsilon = 0,1 K_{20}$ (о), K_{20} (*), K_{20} (Δ), сплошные кривые – параметры порядка, вычисленные в модели Готлиба

Выводы

В модели Готлиба предполагается, что расстояние между цепями в полимерных системах является постоянным. Это утверждение является справедливым при достаточно большом значении глубины потенциальной ямы в потенциале Леннарда-Джонса. Однако при ее уменьшении или увеличении температуры/константы межцепных взаимодействий ориентационный порядок и расстояние между полимерными цепями увеличиваются, что приводит к смещению точки фазового перехода в сторону более высоких температур.

Список литературы

1. Грищенко А.Е. Механооптика полимеров. СПб.: Из-во СПбГУ, 1996. 194 с.
2. Lifshitz I.M., Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. //Rev. Modern Phys. 1978. V. 50. P. 683.
3. Максимов А.В., Максимова О.Г. // Высокомогл. соед. Сер. А. 2003. Т. 45, № 9. С. 1476–1468.
4. Готлиб Ю.Я., Карпов Е.А., Медведев Г.А. // Высокомогл. Соед. Сер. А. 1989. Т. 31, № 5. С. 1043–1047.
5. Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В. // Высокомогл. соед. Сер. А. 1985. Т. 27, № 2. С. 312–318.

INFLUENCE OF LENNARD-JONES POTENTIAL ON THE ORIENTATIONAL ORDER OF POLYMER SYSTEMS

O.G. Maksimova

Cherepovets State University, Cherepovets

For the study of the orientation order and phase transitions in ferroelectric and liquid crystal polymer systems, Gotlib's model has been modified. Both orientation and deformation interactions are taken into account in this model. Dependencies of long-range orientational order versus the temperature are calculated for different values of the interchain interaction constants and the depth of the Lennard-Jones potential well. It has been shown that the increase in the depth of the potential well results to the shift of the phase transition point.

Keywords: *orientational order, phase transition, ferroelectric, liquid crystal, Monte-Carlo method.*

Об авторе:

МАКСИМОВА Ольга Геннадьевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, Череповецкий государственный университет, e-mail: og62@mail.ru

Поступила в редакцию 17 марта 2017 г.