

## АНАЛОГИЯ ЖЕСТКОЦЕПНОЙ ПОЛИМЕР-МАГНЕТИК

*С.В.Панюков*

*Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН*

*117924 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 3 марта 1993 г.

Предложено теоретико-полевое описание полимерных цепей произвольной степени жесткости в случае их произвольного растяжения.

В основе современной теории сильнофлуктуирующих полимерных систем лежит аналогия между мягкоцепным полимером и  $n$ -компонентным магнетиком в пределе  $n \rightarrow 0$ <sup>1,2</sup>. Однако эта аналогия не позволяет дать описание многочисленных эффектов, связанных с жесткостью полимерных цепей. К их числу относится поведение полимеров при больших деформациях, а также жидкокристаллическое и "стекольное" упорядочение цепей при низких температурах.

В этой работе предлагается обобщение аналогии полимер-магнетик для описания системы жестких полимерных цепей. Микросостояние таких цепей описывается набором величин  $\mathbf{x}(s) = (\mathbf{r}(s), \mathbf{u}(s))$ , где  $\mathbf{r}(s)$  - координата  $s$ -го мономерного звена, а  $\mathbf{u}(s)$  - единичный вектор, направленный вдоль цепи. Жесткость полимерной цепи характеризуется персистентной длиной  $\bar{l}$ , на которой теряется память о ее направлении<sup>3,4</sup>.

Рассмотрим сначала случай одиночной невзаимодействующей цепочки, состоящей из  $N$  звеньев размера  $a$ . Такая цепь характеризуется функцией распределения  $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; N0)$ <sup>5</sup> величин  $\mathbf{x} = \mathbf{x}(N)$  и  $\mathbf{x}' = \mathbf{x}(0)$  для концевых звеньев. Как и в случае мягких цепей<sup>5</sup>, удобно ввести производящую функцию

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \tau) = \int_0^\infty dN e^{-\tau N} G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; N0), \tag{1}$$

которая может быть представлена в виде корреляционной функции случайных гауссовых полей  $\bar{\psi}(\mathbf{x})$  и  $\psi(\mathbf{x})$ :

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \tau) = Z^{-1} \int D\bar{\psi} D\psi \bar{\psi}(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}') \exp[-S_0\{\bar{\psi}, \psi\}], \tag{2}$$

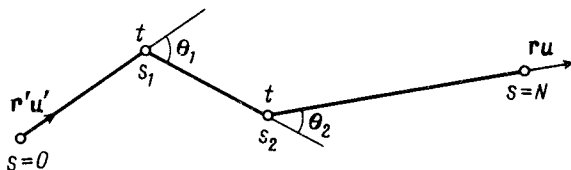
$$Z = \int D\bar{\psi} D\psi \exp[-S_0\{\bar{\psi}, \psi\}].$$

Эффективное действие  $S_0$  имеет вид

$$S_0\{\bar{\psi}, \psi\} = \int d\mathbf{x} \left[ a\bar{\psi}(\mathbf{x}) \left( \mathbf{u} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \psi(\mathbf{x}) + \tau \bar{\psi}(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) \right] - \int d\mathbf{r} d\mathbf{u} d\mathbf{u}' t \bar{\psi}(\mathbf{r}, \mathbf{u}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{u}'). \tag{3}$$

Интегрирование по  $\mathbf{x}$  означает интегрирование по координатам  $\mathbf{r}$  и направлению единичного вектора  $\mathbf{u}$ . Поле  $\bar{\psi}$  связано с полем  $\psi$  заменой направления "движения"  $\mathbf{r}(s)$  по "времени"  $s$  вдоль цепочки:  $\bar{\psi}(\mathbf{r}, \mathbf{u}) = \psi(\mathbf{r}, -\mathbf{u})$ . Основным отличием (3) от эффективного действия мягкоцепных полимеров<sup>1</sup> является наличие линейного (а не квадратичного<sup>1</sup>) по градиентам члена, который

описывает прямолинейное движение  $d\mathbf{r}(s) = a\mathbf{u}ds$  на малых, по сравнению с  $\bar{l}$ , масштабах. Матричный элемент  $t$  описывает процессы рассеяния на углы  $\theta = \arccos(\mathbf{u}\mathbf{u}')$ , которые формируют диффузный режим движения на масштабах, больших по сравнению с  $\bar{l}$  (см. рисунок).



Траектория движения, соответствующая процессам многократного рассеяния, описываемых эффективным действием (3). Показан второй порядок теории возмущений по параметру  $t$ . Полное время  $N$  движения, равное сумме времен  $s_{i+1} - s_i$  движения вдоль прямолинейных участков траектории, не зависит от ее формы, то-есть порядка теории возмущений и выбора времен  $s_i$ , и углов  $\theta_i$  рассеяния. Соответствующая полимерная цепь существенно негауссова. Ее длина вдоль цепи  $L = aN$  фиксирована и не зависит от принимаемых цепью конформаций. При изотропной амплитуде рассеяния  $t(\mathbf{u}\mathbf{u}') = \text{const}$  такая цепь эквивалентна персистентной (wormlike) модели с изотропной гибкостью <sup>4,5</sup>

Вычисляя гауссовы интегралы (2) и выполняя обратное преобразование Лапласа (1), нетрудно получить функцию распределения  $G$  для цепочки заданной длины  $L = aN$ . Найдём с помощью этой функции среднее значение косинуса угла между концевыми участками цепи:

$$\langle \mathbf{u}\mathbf{u}' \rangle \cong \int dx dx' \mathbf{u}\mathbf{u}' G(x, x'; N0) / \int dx dx' G(x, x'; N0) = e^{-L/l}. \quad (4)$$

Согласно (4) величина  $l \equiv a/t$  имеет смысл персистентной длины цепи. Для среднеквадратичного расстояния  $R$  между концами цепочки находится простое выражение:

$$R^2 \equiv \langle (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \rangle = 2\bar{l}^2 (L/\bar{l} - 1 + e^{-L/\bar{l}}). \quad (5)$$

Отметим, что длина  $l \equiv R^2/L$  (при  $L \gg \bar{l}$ ) куновского сегмента <sup>4</sup> совпадает по порядку величины с персистентной длиной ( $l = 2\bar{l}$ ). Таким образом, предложенный нами формализм (2), (3) устраняет недостаток метода интегрирования по траекториям <sup>5,6</sup>  $\{\mathbf{r}(s)\}$ , в рамках которого  $l = a$  даже при учете жесткости полимерной цепи. Это отличие связано с негауссовой статистикой рассматриваемой нами цепи. В частности, функция распределения  $G$  обращается в нуль на масштабах  $R$ , больших по сравнению с размером  $L = aN$  полностью вытянутой цепочки.

Корреляции во взаимной ориентации соседних связей в реальных полимерах могут быть учтены заданием зависимости  $t = t(\mathbf{u}\mathbf{u}')$ . В случае медленного изменения функции  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{u})$ , раскладывая ее по градиентам переменных  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{u}$ , нетрудно воспроизвести известные выражения <sup>4</sup> как для конформационной, так и для ориентационной энтропии цепочки.

В жесткоцепных полимерах взаимодействие сегментов цепи зависит от их взаимной ориентации и описывается функцией <sup>4</sup>  $w(\mathbf{u}\mathbf{u}') = w_0 + w_1 |\sin \theta|$ . Для учета этого взаимодействия удобно ввести случайные гауссовы поля  $\varphi(\mathbf{x})$  с корреляторами

$$\langle \varphi(\mathbf{x}) \rangle = 0, \quad \langle \varphi(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x}') \rangle = w(\mathbf{u}\mathbf{u}')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (6)$$

Производящая функция невзаимодействующей цепи  $G_0\{\varphi\}$ , находящейся во внешнем поле  $i\varphi$ , определяется выражениями (2), (3) с заменой  $\tau \rightarrow \tau + i\varphi$ . Точная функция  $G$  находится усреднением  $G_0\{\varphi\}$  по флуктуирующему полю  $\varphi$  (6). Представляя знаменатель в выражении (2) в виде  $Z^{n-1}$  при  $n \rightarrow 0$ , находим в результате усреднения эффективное действие взаимодействующей цепи:

$$S\{\bar{\psi}, \psi\} = \sum_{\alpha=1}^n S_0\{\bar{\psi}_\alpha, \psi_\alpha\} + S_{int}\{\bar{\psi}, \psi\}, \quad (7)$$

$$S_{int} = \frac{1}{2} \int dr du du' w(uu') \sum_{\alpha, \beta=1}^n \bar{\psi}_\alpha(r, u) \bar{\psi}_\beta(r, u') \psi_\alpha(r, u) \psi_\beta(r, u').$$

В случае конечной концентрации цепей это действие содержит также и линейные по полям  $\psi_1$  и  $\bar{\psi}_1$  члены (см. 2,3).

Итак, мы предложили простой теоретико-полевой формализм для описания полимерных цепей произвольной степени жесткости, который позволяет дать строгое микроскопическое описание ориентационного упорядочения в полимерах. В рамках этого формализма стандартным образом <sup>7</sup> могут быть описаны равновесные блок-сополимеры, состоящие из звеньев различных типов, и учтено наличие поперечных сшивок, приводящих к структурам типа полимерных сеток. Наконец, наличие теоретико-полевой формулировки позволяет воспользоваться общим подходом <sup>8</sup> для описания жесткоцепных полимеров с произвольной фиксированной химической структурой.

- 
1. P.G. de Gennes, Phys. Lett. A **38**, 339 (1972).
  2. J. de Cloizeaux, J. Phys. **36**, 281 (1975).
  3. П. де Жен, Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
  4. А.Ю.Гросберг, А.Р.Хохлов, Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
  5. K.F.Freed, Adv. Chem Phys. **22**, 1 (1972).
  6. M.Warner, J.M.Gunz, and A.Baumgartner, J. Phys. A: Math. Gen. **18**, 3007 (1985).
  7. С.В.Панюков, ЖЭТФ **88**, 1795 (1985).
  8. S.V.Panyukov and S.I.Kuchanov, J. Phys. II France **2**, 1973 (1992).