

# Анизотропные модели полимерных сегнетоэлектриков

© А.В. Максимов, Р.А. Герасимов

Череповецкий государственный университет,  
Череповец, Россия

E-mail: a\_v\_maximov@mail.ru

Рассмотрены фазовые переходы в упорядоченное состояние трехмерных полимерных систем, состоящих из гибких и жестких сегментов, при наличии внутри- и межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий дипольного типа. По статистическим свойствам предложенные модели соответствуют гауссовому и сферическому приближениям, используемым для описания поведения анизотропных гейзенберговских сегнетоэлектриков и ферромагнетиков. В рассматриваемых трехмерных моделях существует критическая точка  $T_c$ , в которой происходит фазовый переход второго рода из изотропного состояния в состояние с дальним ориентационным порядком. Аналитическими методами установлены законы изменения температуры  $T_c$  от величины анизотропии взаимодействий. Рассчитаны температурные зависимости параметра дальнего дипольного порядка, проведено сравнение с экспериментальными результатами, полученными методом PPS (piezoelectric pressure step) для толстых сегнетоэлектрических полимерных пленок ПВДФ и П(ВДФ-ТрФЭ).

PACS: 61.30.Vx, 64.60.Ej, 64.70.M-, 77.84.Nh

## 1. Введение

В последнее время проявляется значительный интерес к сегнетоэлектрическим и сегнетоэластическим фазам полимеров, обладающих 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.

Гибкость полимерных цепей в сочетании со способностью некоторых полимеров к жидкокристаллическому упорядочению создает еще большие возможности для проявления указанных свойств [1–3]. Поэтому актуально 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 [4], а с другой стороны, участки цепей должны обладать способностью к конечным деформациям (растяжению), как например в полимерных сетках [5–8].

Сходные черты ферромагнитных, сегнетоэлектрических и сегнетоэластических фазовых переходов, установленные экспериментальными методами, 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 особенностей фазовых переходов в полимерных системах с нематическим типом порядка можно использовать континуальные и решеточные модели из гибких или

жестких сегментов, 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 как жесткость цепей на изгиб, так и межцепные взаимодействия дипольного типа. Класс таких систем и условия, при которых они могут существовать, рассмотрены в работе [9].

## 2. Модели. Сферическое и гауссово приближение

В предлагаемой трехмерной модели цепи состоят из жестких элементов длиной  $l$ , меньших статистического сегмента. Предполагается, что  $N_1$  элементов, расположенных в узлах трехмерной „квазирешетки“ [10], вдоль ее продольного криволинейного направления ( $I$  на рис. 1) образуют полимерные цепи. На рис. 1 величины  $N_2$  и  $N_3$  характеризуют число цепей вдоль каждого из направлений поперечного сечения системы цепей. Таким образом, положение каждого сегмента цепи в „квазирешетке“ определяется набором трех чисел  $(n_1, n_2, n_3) \equiv n$ . Индекс  $n_1$  отсчитывается вдоль контурной длины выделенной цепи, равной  $N_1 l$ :  $n_1 = 1, \dots, N_1$ , а индексы  $n_2$  и  $n_3$  нумеруют сами цепи (в криволинейных направлениях 2 и 3 на рис. 1):  $n_2 = 1, \dots, N_2$ ;  $n_3 = 1, \dots, N_3$ . В данной модели вводится потенциал ориентационных взаимодействий дипольного типа  $V_{n,m}^{(i)}$ , зависящий от угла  $\Phi_{n,m}$  взаимной пространственной ориентации между осями сегментов, расположенных в узлах  $n$  и  $m$  „квазирешетки“

$$V_{n,m}^{(i)} = -K_i \cos \Phi_{n,m} = -K_i \frac{(u_n u_m + v_n v_m + w_n w_m)}{l^2}, \quad (1)$$

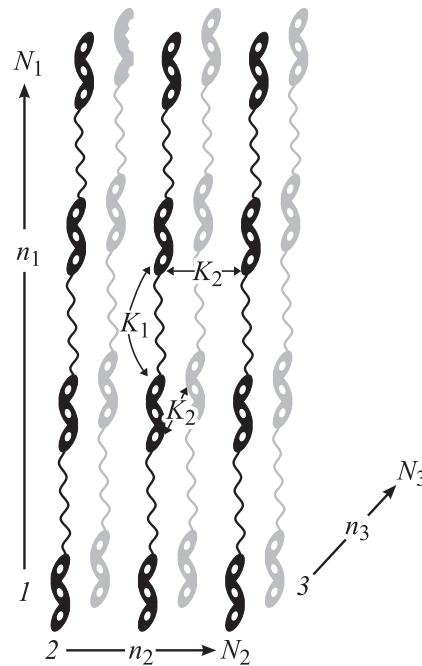
где  $u_n, v_n$  и  $w_n$  — декартовы проекции на оси координат вектора, направленного вдоль оси сегмента цепи, распо-

ложенного в узле  $n$  трехмерной „квазирешетки“ (рис. 1). В выражении (1) индекс  $i = 1$  для сегментов, принадлежащих одной цепи;  $i = 2$  — для сегментов соседних цепей, расположенных в направлениях 2 и 3 на рис. 1. Энергетическая константа  $K_1$  вдоль „продольного“ криволинейного направления 1 „квазирешетки“ описывает внутрицепные ориентационные взаимодействия и связана с термодинамической жесткостью цепи на изгиб [11], определяющей персистентную длину и средний косинус угла между соседними элементами изолированной цепи (когда  $K_2 = 0$ ). Соответствующая константа  $K_2$  характеризует локальные межцепные ориентационные взаимодействия — между соседними сегментами разных цепей в „поперечных“ направлениях 2 и 3 „квазирешетки“. Оценка констант  $K_1$  и  $K_2$  для полярных и неполярных макромолекул проведена в работе [11].

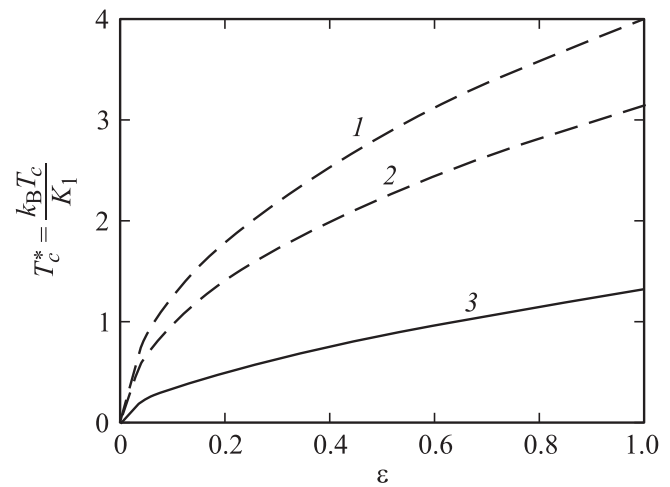
При учете взаимодействий между ближайшими сегментами потенциальная энергия системы цепей, состоящих из жестких сегментов (рис. 1), может быть представлена в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{eff}}\{u_n, v_n, w_n\} = & -J_1 \\
 & \times \sum_{|n_1-m_1|=1} \sum_{n_2=m_2} \sum_{n_3=m_3} (u_n u_m + v_n v_m + w_n w_m) - J_2 \\
 & \times \sum_{n_1=m_1} \sum_{|n_2-m_2|=1} \sum_{|n_3-m_3|=1} (u_n u_m + v_n v_m + w_n w_m), \quad (2)
 \end{aligned}$$

где  $J_i = K_i/l^2$  ( $i = 1, 2$ ). По статистическим свойствам предлагаемая модель с эффективной потенциальной энергией (2) взаимодействия дипольного типа между сегментами цепей должна соответствовать трехмерной анизотропной модели Гейзенберга с классическими спинами с фиксированной длиной ( $u_n^2 + v_n^2 + w_n^2 = l^2$ ). Поэтому даже для двумерного изотропного варианта этой модели с потенциалом (2) невозможны точные аналитические расчеты [11,12]. Из-за некоммутативности группы вращений в трехмерном пространстве распределение Гиббса, соответствующее потенциалу (1), в отличие от двумерной модели [11] не сводится к гауссовому виду. Однако, как следует из различных стандартных приближенных методов (например, из высокотемпературных разложений [12]), в трехмерной изотропной модели Гейзенберга ( $K_1 = K_2 = K$ ) существует критическая температура  $T_c \sim K/k_B$ , ниже которой система магнитных диполей (спинов) является упорядоченной. Поэтому вполне справедливо предположение, что и в рассматриваемой трехмерной многоцепной системе ниже  $T_c$  может существовать дальний ориентационный порядок. Использование более простых решаемых вариантов трехмерных моделей с гармоническим потенциалом взаимодействия для системы цепей вблизи состояния полного ориентационного порядка [13] или системы планарных цепей [14] подтверждает это предположение.



**Рис. 1.** Модель трехмерной полимерной системы. Энергетическая константа  $K_1$  описывает внутрицепные ориентационные взаимодействия (в направлении 1 „квазирешетки“  $\mathbf{n} \equiv (n_1, n_2, n_3)$ ). Константа  $K_2$  характеризует межцепные ориентационные взаимодействия (в направлениях 2 и 3 „квазирешетки“).



**Рис. 2.** Зависимости приведенной критической температуры  $T_c^* = k_B T_c / K_1$  от отношения констант внутри- и межцепных взаимодействий  $\epsilon = K_2 / K_1 = E_2 / E_1$  в приближении среднего поля (1) и многоцепном приближении (2) для трехмерной модели системы цепей из упруго-деформируемых сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной (модель гауссовых субцепей) при  $\alpha_1 = E_1 / E_0 \gg 1$  ( $\epsilon \ll 1$ ) и трехкомпонентном сферическом приближении (3) для модели цепей из жестких элементов с локальными внутри- и межцепными взаимодействиями дипольного типа.

В настоящей работе использовано то обстоятельство, что статистические свойства гейзенберговских ферромагнетиков как при низких, так и высоких температурах в классическом приближении хорошо описываются трехкомпонентной сферической моделью [12,15]. Для рассматриваемой трехмерной модели полимерной системы из  $N_1N_2N_3$  жестких элементов, как и в стандартном сферическом приближении Берлина–Каца для однокомпонентной модели Изинга [12], считается строго фиксированным не квадрат длины отдельного жесткого элемента ( $u_n^2 + v_n^2 + w_n^2 = l^2$ ), а величина

$$\frac{1}{N_1N_2N_3} \sum_n u_n^2 + v_n^2 + w_n^2 = l^2. \quad (3)$$

Выражение для температуры перехода  $T_c$  в упорядоченное состояние с помощью методов, используемых в сферическом приближении [12,15], для трехмерных протяженных полимерных систем приводится к виду

$$T_c = \frac{2J_1 l^2}{3k_B A(\varepsilon)} = \frac{2K_1}{3k_B A(\varepsilon)}, \quad (4)$$

где параметр  $\varepsilon = J_2/J_1 = K_2/K_1$  характеризует анизотропию внутри- и межцепных взаимодействий, а величина

$$A(\varepsilon) = \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{d\psi_1 d\psi_2 d\psi_3}{1 + 2\varepsilon - \cos \psi_1 - \varepsilon \cos \psi_2 - \varepsilon \cos \psi_3}. \quad (5)$$

При отсутствии межцепных взаимодействий ( $\varepsilon = 0$ ) интеграл (5) расходится. Поэтому критическая температура  $T_c = 0$ , и, следовательно, фазового перехода не происходит.

В другой многоцепной модели — гауссовых субцепей [16] — потенциальная энергия локальных внутри- и межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий описывается квазиупругим потенциалом дипольного типа

$$\begin{aligned} V_{\text{эф}}\{u_n, v_n, w_n\} = & \frac{1}{2} E \sum_n (u_n^2 + v_n^2 + w_n^2) \\ & - E_1 \sum_{|n_1-m_1|=1} \sum_{n_2=m_2} \sum_{n_3=m_3} (u_n u_m + v_n v_m + w_n w_m) \\ & - E_2 \sum_{n_1=m_1} \sum_{|n_2-m_2|=1} \sum_{|n_3-m_3|=1} (u_n u_m + v_n v_m + w_n w_m). \end{aligned} \quad (6)$$

Первое слагаемое в выражении (6) с константой  $E$  — энергия квазиупругого взаимодействия, которое вводится в рамках моделей Каргина–Слонимского–Рауза [17]. Оно описывает внутрицепные взаимодействия, обусловленные кинематической связью гибких сегментов в цепи.

Второе слагаемое в потенциале (6) с константой  $E_1$ , как и в модели Херста–Харриса [17], учитывает внутрицепную жесткость цепи на изгиб, которая отвечает по форме диполь-дипольному взаимодействию соседних сегментов. Параметры  $E$  и  $E_1$  в потенциале (6) связаны с равновесными характеристиками отдельной цепи.

Третье слагаемое в выражении (6) с константой  $E_2$  описывает энергию локальных межцепных ориентационно-деформационных взаимодействий дипольного типа. Оценка значений этих констант также проведена в работе [9].

Рассмотрим однородную модель, в которой вводится условие фиксированной среднеквадратичной длины сегмента  $l$

$$\langle u_n^2 \rangle + \langle v_n^2 \rangle + \langle w_n^2 \rangle = l^2, \quad (7)$$

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

$$\langle u_n^2 \rangle = \langle v_n^2 \rangle = \langle w_n^2 \rangle = \frac{l^2}{3}. \quad (8)$$

В трехмерной модели полимерной системы из гибких сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной сегментов [16] в самой критической точке  $T_c$  и после-критической области ( $T < T_c$ ) условие фиксации среднеквадратичной длины в симметричной форме (8) для изотропного состояния не выполняется. Это означает, что трехмерная система переходит в упорядоченное состояние с выделенным направлением ориентации сегментов цепей — осью порядка (директором в ЖК-системах). Температура перехода  $T_c$  в упорядоченное состояние определяется выражением [16]

$$T_c = \frac{2E_1 l^2}{D \cdot k_B A(\varepsilon)}, \quad (9)$$

где  $\varepsilon = E_2/E_1 = K_2/K_1$  — параметр анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий, величина  $D = 2, 3$  — число компонент вектора, характеризующего ориентацию сегмента цепи.

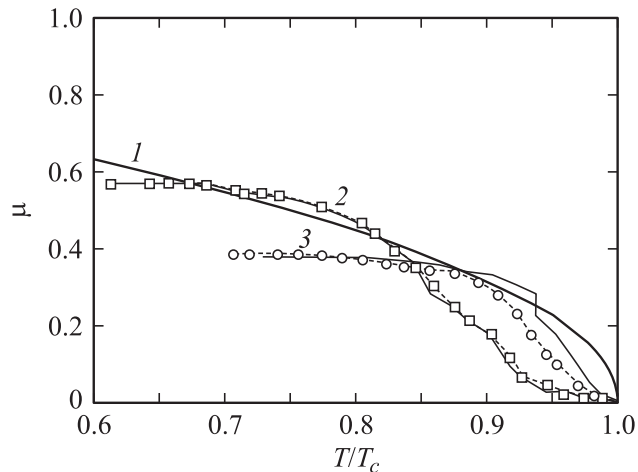
Используя соотношение, полученное в работе [18],  $E_i l^2 = DK_i$  между параметрами многоцепных моделей из жестких и гибких сегментов ( $i = 1, 2$ ) при  $\varepsilon \ll 1$ , можно представить выражение (9) в виде

$$T_c \cong 3.12 \sqrt{K_1 K_2} / k_B, \quad (10)$$

так как  $A(\varepsilon) \cong 0.643/\sqrt{\varepsilon}$ , где  $K_1$  и  $K_2$  — константы локальных внутри- и межцепных взаимодействий жестких сегментов. 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.

### 3. Теория и эксперимент

На рис. 3 показаны зависимости параметра дальнего ориентационного порядка  $\mu$  от отношения температур  $T/T_c$  для приведенных моделей полимеров. Вид-



**Рис. 3.** Зависимости параметра дальнего ориентационного порядка  $\mu$  от отношения температур  $T/T_c$  для трехмерной изотропной (при  $\varepsilon = 1$ ) многоцепной сферической модели (1) и многоцепной модели из гибких сегментов с фиксированной среднеквадратичной длиной [16] (модель гауссовых субцепей) (1). Символами представлены экспериментальные данные [19] по исследованию термодеполяризации методом PPS (piezoelectric pressure step) в полимерных пленках чистого ПВДФ (поливинилиденфторид) (2) и его сополимера П(ВДФ–ТФЭ) (винилиденфторид с тетрафторэтиленом) (3). Соответствующие им штриховые кривые — расчетные данные в рамках модели СТМ (charge trapping model) [19].

но, что с ростом температуры для всех зависимостей наблюдается плавное монотонное уменьшение величины  $\mu$  до нулевого значения, достигаемого в критической точке — точке Кюри  $T_c$ . Это свидетельствует о том, что в этих системах происходит фазовый переход второго рода из упорядоченного состояния в изотропное.

Результаты аналитических расчетов параметра дальнего дипольного порядка для модели из гибких сегментов [16] качественно согласуются с экспериментальными данными и теоретическими расчетами [19] температурной зависимости остаточной поляризации в полимерных электретных пленках (рис. 3). В этих экспериментах учитывалось, что уменьшение „обратимой“ составляющей поляризации происходит вследствие пироэффекта, причем вклад этой составляющей измерялся путем сопоставления остаточной поляризации, обнаруживаемой при увеличении температуры от 30 до 180°C, с ее значением после поляризации при комнатной температуре и после повторного охлаждения до комнатной температуры. Эксперименты [19] показали, что вплоть до 150°C спад „обратимой“ поляризации мал по сравнению с „необратимой“. Значительный эффект был обнаружен, когда неполяризованные образцы ПВДФ нагревались до 180°C (т.е. температуры плавления кристаллов). В этом случае наблюдалось аномальное увеличение поляризации при охлаждении до комнатной температуры. Объяснение этого эффекта связывают с

частичным плавлением и рекристаллизацией кристаллитов [19]. На рис. 3 также показаны результаты экспериментального исследования (методом PPS — piezoelectric pressure step) термодеполяризации чистого ПВДФ (кривая 2) и его сополимера П(ВДФ–ТФЭ), имеющего состав 65/33 (кривая 3). Образцы были получены в поляризующих полях  $1.6 \cdot 10^8$  и  $0.6 \cdot 10^8$  V/m в течение 1 и 2 min соответственно. Поляризация проводилась при комнатной температуре. Как видно из рис. 3, спад поляризации в ПВДФ происходит в широкой температурной области ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ) от комнатной температуры до температуры плавления кристаллитов. В отличие от ПВДФ остаточная поляризация в сополимере спадает в гораздо более узком температурном интервале.

## 4. Заключение

При достаточно низких (комнатных) температурах экспериментальные значения остаточной поляризации пленок оказываются несколько больше значений, рассчитанных для этой модели. Это можно объяснить влиянием неравновесных условий эксперимента, которые не учитываются в рамках модели [16], в отличие от теоретического подхода, приведенного в работе [19], где эти эффекты рассматриваются, и поэтому соответствие экспериментальных данных и теоретических расчетов в этой температурной области гораздо лучше.

## Список литературы

- [1] A. Merenga, S.V. Shilov, F. Kremer, G. Mao, Ch.K. Ober, M. Brehmer. *J. Phys. II (France)* **4**, 859 (1994).
- [2] E.M. Terentjev, M. Warner. *J. Phys. II (France)* **4**, 849 (1994).
- [3] S.V. Sholov, H. Skupin, F. Kremer, E. Gebhard, R. Zentel. *Liq. Cryst.* **22**, 203 (1997).
- [4] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. Наука, М. (1973). 327 с.
- [5] M. Brehmer, R. Zentel. *Liq. Cryst.* **21**, 589 (1996).
- [6] P.I. Teixeira, M. Warner. *Phys. Rev. E* **60**, 603 (1999).
- [7] E.M. Terentjev, M. Warner. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 239 (1999).
- [8] Yu.Ya. Gotlib, A.A. Gurtovenko. *Macromolecules* **33**, 6578 (2000).
- [9] А.В. Максимов, О.Г. Максимова, Д.С. Федоров. *Высокомолекуляр. соединения А* **48**, 1151 (2006).
- [10] А.В. Максимов. *Высокомолекуляр. соединения А* **50**, 518 (2008).
- [11] А.В. Максимов, О.Г. Максимова. *Высокомолекуляр. соединения А* **45**, 1476 (2003).
- [12] Р. Бэкстер. *Точно решаемые модели в статистической механике*. Мир, М. (1985). 488 с.
- [13] Ю.Я. Готлиб, В.Г. Баранов, А.В. Максимов. *Высокомолекуляр. соединения А* **29**, 2620 (1987).

- [14] А.В. Максимов, Ю.Я. Готлиб. Высокомолекуляр. соединения А **30**, 1411 (1988).
- [15] Э.Л. Нагаев. ФТТ **27**, 3270 (1985).
- [16] А.В. Максимов. Высокомолекуляр. соединения А **49**, 891 (2007).
- [17] Ю.Я. Готлиб, А.А. Даринский, Ю.С. Светлов. Физическая кинетика макромолекул. Химия, Л. (1986). 272 с.
- [18] Ю.Я. Готлиб, А.В. Максимов. Высокомолекуляр. соединения А **34**, 157 (1992).
- [19] А.А. Рычков, Д.А. Рычков, С.А. Трифонов. Полимерные диэлектрики. Книжный дом, СПб. (2005). С. 118.