梳型聚合物液晶的介电反应

刘红

(南京师范大学物理系 南京 210024) (1999年6月20日收到:1999年11月17日收到修改稿)

计算了梳型聚合物双轴丝状相液晶侧链的扭曲缺陷能 对处于外电场的侧链 将其哈密顿量与一维 Ising 模型相比较 得到侧链在外电场中的极化率. 结果表明 Ising 想合物的电极化率远大于普通液晶. 在低温下 Ising 模型趋于聚合度 Ising 形。对弛豫时间的计算表明 Ising 聚合物液晶的极化达到饱和的时间很长 Ising 在低温下是普通液晶的 Ising 份 Ising 有一个电损耗出现的频率则为普通液晶的 Ising 份 Ising 有型

PACC: 6130; 6140

1 引 言

主、侧链含有介晶基团的聚合物可形成稳定的液晶有序态. 当主链趋向沿某方向排列,而侧链在垂直于该方向的平面内呈无序结构时,可形成 N_{II} 相 I^{-1} . 降低温度可使侧链沿平面内任一轴相互平行排列的有序度增加,形成双轴丝状相(N_{IIb}). 从分子统计理论出发,应用平均场理论,可以得到单轴丝状相至双轴丝状相的相变 I^{-2} . 实验 I^{-3} 测得的具有刚性主链和柔性侧链的中间相表明存在这类液晶态. 降低温度,主链的刚性增强并趋于沿指向矢方向排列,而形成单轴丝状相(见图1).图1中齿的扭曲缺陷来自热运动,其热力学熵可随温度降低而降低,扭曲缺陷的数目也随温度降低而减少,当所有侧链

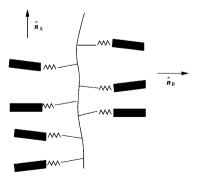


图 1 聚合物双轴丝状相液晶 $N_{\rm IIb}$ 的示意图 主链沿指向矢 \hat{n}_A 排列 而侧链则沿指向矢 \hat{n}_B 排列

在主链同侧平行排列时,扭曲缺陷的数目为零.对于含极性基团的侧链,液晶态中侧链偶极矩向上与向下的概率相等.整个分子具有电四极矩以上的多极矩.在外电场中由于大量偶极矩趋于与外电场平行,整个分子呈偶极性,可产生很强的极化电场.

能够产生双轴相液晶态的分子应具有适度的刚性主链和足够柔性的侧链.对图 1 所示的侧链取向,侧链扭转 180° 可使扭曲势能达到最大值.事实上,对于 C—C 键含有 CX_1Y_1 — CX_2Y_2 —… CX_nY_n $]_N$ 的重复单元 相邻两侧链 X_i 扭转 180° 的过程中,在 60° , 120° , 180° 处势垒具有极大值 51 . 由于势垒的周期性 , X_i 继续旋转到 360° 时扭曲势能可回到 0° 时的值.作为近似,可以假定扭曲势能在 0° — 180° 之间随旋转角而单调增加.本文将从上述分子模型出发,计算扭曲缺陷的能量,建立侧链的哈密顿量,将其结果与一维 $1\sin$ 模型哈密顿量比较,找出静电场极化响应,研究在跃变电场中极化达到饱和的弛豫时间和极化耗散最大值出现的频率.

2 扭曲缺陷

类似 de Gennes 关于主链发夹(hair pins)型弯曲能的计算 61 ,本文考虑在绝对温度 $T\rightarrow 0$ 时侧链扭曲缺陷的能量以及侧链取向沿主链的变化. 若令 $\hat{u}(s)$ 为沿侧链长轴方向的单位矢量(图 2),其中 s为侧链所在处距链端的距离,假定侧链的弹性能密度正比于 $\hat{u}(s)$ 扭曲形变的平方 则有

$$u_{\rm e} = \frac{1}{2} \varepsilon \left| \frac{\mathrm{d}\hat{\boldsymbol{u}}(s)}{\mathrm{d}s} \right|^2 = \frac{1}{2} \varepsilon \left(\frac{\partial \theta}{\partial s} \right)^2 + \frac{1}{2} \varepsilon \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \phi}{\partial s} \right)^2.$$

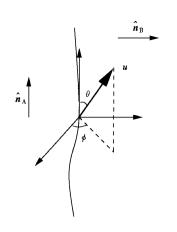


图 2 沿侧链长轴方向的单位矢量 \hat{u} 在以主链切向为z 轴的球坐标系中的示意图

根据文献 2],侧链在主,侧链的丝状相平均场中的 势能 为 $u_n = -(v_A s_A + v_c s_B) P_2(\cos\theta) - 3v_A x_A \cos 2\phi \sin^2\theta / 2$,其中 v_A , v_c 分别为侧链与侧、主链丝状相平均场相互作用的耦合系数; s_A , x_A 和 s_B , x_B 分别为侧、主链序参量. 对本文所考虑的双轴相 $N_{\rm IIb}$,主链结构单元的序参量 $x_B = 0$. 当 $T \rightarrow 0$,侧链趋向沿某一轴排列. 设该轴为 x 轴,则侧链的序参量 $x_A \rightarrow -3s_A$, $s_A \rightarrow -1/2$. 分子长链上的总能量为

$$U = \int_{-\infty}^{\infty} ds (u_e + u_n)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} ds \left\{ \frac{1}{2} \varepsilon \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial s} \right)^2 + \sin^2 \left(\frac{\partial \theta}{\partial s} \right)^2 \right] \right.$$

$$- (v_A s_A + v_c s_B) P_2(\cos \theta)$$

$$- \frac{3}{2} v_A x_A \cos 2\phi \sin^2 \theta \right\}. \tag{2}$$

在边界上 θ .♦ 满足

$$\theta \mid_{s=-\infty} = \theta \mid_{s=\infty} = \pi/2;$$

$$\phi \mid_{s=-\infty} = 0, \phi \mid_{s=\infty} = \pi.$$
(3)

对 θ ϕ 所满足的拉格朗日方程进行求解 得到

$$\theta(s) = \pi/2;$$

$$\phi(s) = 2\arctan[\exp(s/s_0)],$$
(4)

其中 $s_0 = \sqrt{\varepsilon/(6v_Ax_A}$). 将(4)式代入(2)式 得到扭曲 缺陷的能量为 $u = U - U_0 = 2\sqrt{6v_Ax_A\varepsilon}$,其中 U_0 为 侧链无扭曲形变时整个分子在丝状相场中的能量. 当 $T \rightarrow 0$ 时 (4)式表示聚合物分子长链上侧链的一个扭 曲缺陷. 在有限温度下,单位弧长上出现扭曲缺陷的 概率遵从玻耳茲曼分布 即 $\infty \exp(-u/kT)$.

3 电极化响应

在 $s=s_0$ 处 , ϕ (s_0) $\phi_{\max}=2\arctan e/\pi$, \mathbb{D} ϕ 的值降为最大值的 0.78 倍. 若定义 s_0 为缺陷的半宽度 则 s_0 中所包含的 n_0 个侧链可看成一有效侧链. 为方便起见 ,以下简称为侧链. 设电场强度 $\mathbf{E}=\mathbf{E}\hat{\mathbf{x}}$,第 i 个侧链的电偶极矩为 $p_i=\sigma_i\mu$,其中 $\sigma_i=\pm 1$ 为 $\hat{\mathbf{u}}$ 与x 轴平行或反平行时沿 $\hat{\mathbf{x}}$ 的分量 , μ 为侧链的电偶极矩 则侧链 i 在电场中的能量为 $\sigma_i\mu E$. 假设侧链与侧链之间的相互作用仅限于相邻的侧链 ,考虑到两侧链彼此平行时扭曲能量为零 ,而反平行时扭曲能量为 u 则侧链 i 在扭曲场中的能量为

$$V_i = -\frac{1}{2}u(\sigma_i\sigma_{i+1} - 1),$$
 (5)

整个分子所有侧链的哈密顿量为

$$H = -\sum_{i=1}^{N} \left[\sigma_{i} \mu E + \frac{1}{2} u (\sigma_{i} \sigma_{i+1} - 1) \right], \quad (6)$$

其中 N 为分子长链上侧链的总数. 由(6)式可得系统的配分函数

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} \exp(-\beta H)$$

$$= \sum_{\{\sigma\}} \exp\left\{\beta \sum_{\sigma_i} \left[\sigma_i \mu E + \frac{1}{2} u(\sigma_i \sigma_{i+1} - 1) \right] \right\},$$
(7)

其中 $\beta=1/kT$,{ σ }表示对 $\sigma_1=\pm 1$, $\sigma_2=\pm 1$,... , $\sigma_i=\pm 1$,...所有可能的排列求和. 若令 $\beta E=c$, $\beta U/2=\kappa$,M(7)式可写成

$$Z = \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\mu N\right) \sum_{\{\sigma\}} \exp\left(c\sum_{i} \sigma_{i} + \kappa \sum_{i} \sigma_{i} \sigma_{i+1}\right).$$
(8)

(8) 式表示的配分函数除因子 $\exp(-\beta\mu N/2)$ 外,与一维 Ising 模型的配分函数相同. 应用周期性边界条件,可得到

$$Z = \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\mu N\right) e^{\kappa} \cosh c + \left(e^{2\kappa} \sinh^2 c + e^{-2\kappa}\right)]^{N}.$$
(9)

一般而言,对由单体聚合而成的链状分子,链端的单元可能来自单体,也可能来自引发剂,溶剂或分子量调节剂。因此链端侧链的旋转势能与链中侧链的旋转势能可能很不相同。若聚合物分子密度较大,链端的侧链单元又来自构成分子侧链的单体,则周期性边界条件可以较好地成立。

利用(9)式,可以求出每一侧链的平均电偶极矩

$$p = \frac{\mu}{N} \frac{\partial \ln Z}{\partial c} = \frac{\mu \sinh c}{\sqrt{\sinh c + e^{-4\kappa}}}.$$
 (10)

设侧链的体积为 v ,则在弱电场中($c\ll1$), $N_{\rm IIIb}$ 液晶的电极化强度为 $P=E\mu^2\beta\exp(\beta u) Vv = \chi \varepsilon_0 E$,其中 $\chi=\mu^2\beta\exp(\beta u) Vv \varepsilon_0$ 为极化率. 当侧链扭曲能 u=0 ,这时可将侧链看作普通液晶分子 ,其电极 化率为 $\chi_0=\mu^2\beta/v \varepsilon_0$. 因此 $\chi=\chi_0\exp(\beta u)$. 在低温下 $\exp(\beta u)\gg1$,因此聚合物液晶的电极化率远远大于普通液晶的电极化率. 这是由于侧链之间的弹性相互作用,使得侧链的协同作用增强,沿外电场平行排列的概率大大增加.

由(9)式的配分函数,可计算出分子长链上扭曲缺陷的平均数

$$< n > = \sum_{\{\sigma\}} \frac{1}{2Z} \sum_{i=1}^{N} (\sigma_{i} \sigma_{i+1} - 1)$$

$$\cdot \exp \left[\frac{\beta u}{2} \sum_{j=1}^{N} (\sigma_{j} \sigma_{j+1} - 1) + c \sum_{j=1}^{N} \sigma_{j} \right].$$
(11)

将(9)式的配分函数代入 经过计算得到

$$< n > = \frac{N}{2} - \frac{N}{2 \cosh c + \sqrt{\sinh^2 c + e^{-4\kappa}}}$$

$$\cdot \left[\cosh c + \frac{\sinh^2 c - e^{-4\kappa}}{\sqrt{\sinh^2 c + e^{-4\kappa}}} \right]. \quad (12)$$

对弱电场($c\ll1$),有< $n>\approx N\mathrm{e}^{-2\kappa}$ /($1+\mathrm{e}^{-2\kappa}$). 在低温下,< $n>\approx N\mathrm{e}^{-\beta u}$,这满足前述的玻耳兹曼分布. 利用< n> 的表达式,可将电极化率表为 $\chi=\chi_0 N/< n>$. 由于在低温下扭曲缺陷的数目很小,因此聚合物液晶极化率与普通液晶的比值趋于聚合度 N.

4 电极化响应的弛豫时间

考虑一跃变电场 在 t < 0 时,电场强度为零,侧链向上和向下排列的概率相等,即图 3 中所列各种侧链取向分布出现的概率相同,这时平均电偶极矩为零. 当 $t \ge 0$ 时,由于电场的作用,侧链的取向发生了变化,侧链偏向于沿电场方向排列. 由于在电场中扭曲缺陷的数目仍为 $< n > \approx N e^{-\beta u}$,因此分子长链上侧链的取向可能分布仍然是图 3 的各种形式,但由于总电偶极矩不为零,图 3 (d)(e)(f)出现的概率较图 3 (a)(b)(c)分别变为图 3 (d)(e)(f)所需的最长时间,这对应于一个缺陷从

一链端扩散到另一链端所需的时间. 由于该分子上平均电偶极矩 $p = \mu$,由(10)式 ,这要求 $c = \mu E \beta \gg 2\kappa$ 即侧链在外场的能量远大于扭曲缺陷的能量. 在此条件下 ,采用类似于 $Glauber^{1/2}$ 处理弱电场的办法 ,可以求出电极化达到饱和的弛豫时间.

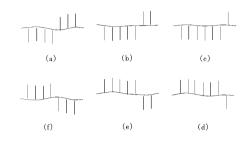


图 3 侧链沿分子主链的分布 (a)(b)(c)分别为(f)(e), (d)的镜象 在无外场时 (a)—(f)出现的概率相同 而在外电场中 设电场 E 朝上 则(f)(e)(d)出现的概率大于(a)(b)(c)

若不考虑外电场,仅考虑由于热运动引起的侧链取向改变,由于扭曲势能的存在,侧链 i 改变取向的速度与侧链 i 和相邻侧链 i-1 ,i+1 的相对取向有关. 假设当侧链 i 与 i-1 平行,而与 i+1 反平行时(见图 4(a))取向翻转的速度为 $\alpha/2$,则在侧链 i 与 i-1 ,i+1 平行或反平行时(图 4(b)(c)),其翻转速度分别为 $\alpha(1 \mp \gamma)/2$,其中 $\gamma = \tanh\beta u$. 综合起来,这三种情况的翻转速率为 $\omega(\sigma_i) = \alpha[1-1]$

图 4 侧链 i 与相邻的侧链 i-1 和 i+1 的相对取向和翻转方向 (a)为侧链 i 与 i-1 平行,而与 i+1 反平行 (b)为侧链 i 与 i-1 i+1 灭平行

 $\gamma \sigma_i (\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) / 2 / 2 \cdot M$ 上外电场 ,则侧链 i 的翻转速率修改为 $\Omega(\sigma_i) = \omega(\sigma_i) (1 - \rho \sigma_i)$,其中 $\rho = \tanh \beta \mu E$. 令在 t 时刻 N 个侧链取 σ_1 , σ_2 ,... , σ_N 的概率为 $P(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N, t)$ 则侧链 i 的平均电偶极矩 (不考虑系数 μ)为

$$<\sigma_i(t)>=\sum_{\{\sigma\}}\sigma_iP(\sigma_1,\sigma_2,\dots,\sigma_N,t)$$
,(13)
其随时间的变化为

$$\frac{\mathrm{d} < \sigma_i(t)>}{\mathrm{d}t} = \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} P(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N, t)$$

$$= \sum_{\{\sigma\}} \sigma_i \left\{ - \sum_m \sigma_m \sum_{\sigma'_m} \sigma'_m \Omega(\sigma'_m) \right\} \cdot P(\sigma_1, \dots, \sigma'_m, \dots, \sigma_N, t) \right\}, \qquad (14)$$

其中 $\sigma'_m = \sigma_m$, $-\sigma_m$. 由于 $\sigma_i = \pm 1$,上式在求和时 $m \neq i$ 的项彼此相消 ,只保留 m = i 项. 再令 $q_i(t) = \langle \sigma_i(t) \rangle$, r_i , $t \in \sigma_i(t) \rangle$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha t} q_{i}(t) = -q_{i}(t) + \frac{1}{2} \gamma [q_{i-1}(t) + q_{i+1}(t)] + \beta - \frac{1}{2} \gamma [r_{i,i-1}(t) + r_{i,i+1}(t)].$$
(15)

而 $r_{i}(t)$ 所满足的方程为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}r_{ij}(t) = -2 < \sigma_{i}\sigma_{j}\omega(\sigma_{i}) + \sigma_{i}\sigma_{j}\omega(\sigma_{j}) >$$

$$-2\alpha r_{ij} + \frac{1}{2}\gamma\alpha[r_{i}_{j-1} + r_{i}_{j+1} + r_{i-1}_{j}$$

$$+r_{i+1}_{j}] + \alpha\beta[q_{j} + q_{i}] - \frac{1}{2}\alpha\beta\gamma < \sigma_{i}\sigma_{j}\sigma_{i-1}$$

$$+\sigma_{i}\sigma_{j}\sigma_{i+1} + \sigma_{i}\sigma_{j}\sigma_{j-1} + \sigma_{i}\sigma_{j}\sigma_{j+1} >.$$

$$(16)$$

在强场 $c\gg 2\kappa$)的条件下 ,作为一级近似可以忽略 (15)(16)式中含 γ 的项 因此 (15)(16)式简化为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha t}q_{i}(t) = -q_{i}(t) + \beta,$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}r_{i,j}(t) = -2\alpha r_{i,j}(t) + \alpha\beta [q_{i}(t) + q_{j}(t)],$$
(17)

利用初始条件 $q_i(0)=0$,从上式解得 q_i , r_{j-1} 和 $r_{i,j+1}$ 的一级近似为

$$q_i(t) = \beta(1 - e^{-\alpha t}),$$
 $r_{j-1}(t) = r_{j,j+1}(t) = \beta^2(1 - 2e^{-\alpha t} + e^{-2\alpha t}).$
(18)

将(18)式代入(15)式 ,并利用强场条件 $\beta\gg\gamma$ 和 $\beta\rightarrow$ 1 求得

$$q_{i}(t) = \int_{0}^{t} \alpha \beta [1 - \gamma r_{i,i+1}(t)] e^{-\alpha (1-\gamma) (t-t')} dt'$$

$$\approx 1 + e^{-\alpha (1-\gamma)t} - 2e^{-\alpha t}.$$
(19)

因此 ,电极化达到饱和时的弛豫时间为 $\tau = 1/a(1-\gamma) = (1+e^{2\beta t})/2\alpha$. 值得指出 尽管第三节中的极化响应是对弱电场的 ,而这里计算弛豫时间却用了强场条件 . 这是由于当极化达到饱和时 ,大量聚合物分子中的某些分子的侧链扭曲缺陷需要从链的一端扩

散至另一链端. 因此分子在强场与弱场中的弛豫时间应当相同. Glauber I^{7} 给出在弱场时 N 个晶格自旋达到饱和的弛豫时间为($1+e^{4\beta I}$) $Y_{2\alpha}$,在他的计算中 2J 等价于 u ,显然这一结果与本文结果一致. 在低温下 $\tau \approx \exp(2\beta u)/2\alpha = (N/<n>) <math>Y_{2\alpha}$. 对处于外电场的普通液晶分子 ,分子长棒在从与电场反平行转向与电场平行的过程中要克服势垒 aS ,其中 a 为比例系数 ,S 为序参量. 弛豫时间为 τ_0 · exp(βaS) ,其中 τ_0 为分子长棒经锐角转向电场的时间. 与本文结果相比 ,在低温下聚合物液晶的弛豫时间可以是普通液晶的 N 倍.

5 介电常量

由于分子的极化,液晶的局部电场不再仅是外电场,而是分子电偶极矩所产生的场与外电场的叠加.由于局部电场取决于分子电偶极矩的分布,这使介电常量的推导很复杂.为简化起见,假设分子电偶极子在液晶体内均匀分布.以缺陷半宽度 s_0 为半径作一球形空腔,并假设在空腔内有许多侧链(注意,这不是有效侧链),腔内局部电场与外电场的关系为

$$E_l = \frac{\varepsilon + 2\varepsilon_0}{3\varepsilon_0} E , \qquad (20)$$

由此得到介电常量与侧链极化率的关系为

$$(\varepsilon - \varepsilon_0)$$
 $\chi(\varepsilon + 2\varepsilon_0) = \mu^2 \beta e^{\beta u}/3\varepsilon_0 v$. (21)
在交变电场中,设 $E = E_0 e^{-i\omega t}$,则复介电常量 ε^* 与极化率的关系为

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_0}{\varepsilon^* + 2\varepsilon_0} = \frac{1}{3} \left(\chi_{\infty} + \chi_{\mu} \frac{1}{1 + i\omega\tau} \right), \quad (22)$$

其中 τ 为弛豫时间. 对具有固有电偶极矩的侧链 , 变形极化贡献可以忽略不计 ,因此变形极化率 χ_{∞} = 0. 将 $\chi_{\mu} = \mu^2 \beta e^{\beta u} / v \epsilon_0$ 代入(22)式 ,即可得到复介电常量 ϵ^* 的表达式

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_0}{\varepsilon^* + 2\varepsilon_0} = \frac{\beta \mu^2}{3\varepsilon_0 \tau (1 + i\omega \tau)} e^{\beta u}.$$
 (23)

设 $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$ 利用 Debye 色散方程 发现在频率 $\omega = 1/\tau$ 时 ε'' 有极大值.这时 $\varepsilon' = \varepsilon'' = \varepsilon/2$,而耗散 正切角 $\tan \delta = 1$.由于聚合物液晶的弛豫时间是普通液晶的 N 倍 ,因此耗散极值对应的频率则是后者的 1/N 倍.这是由于聚合物液晶的弛豫时间很长 ,在较低的频率下 ,侧链跟不上外电场的变化 ,产生能量损耗.

6 结 语

本文计算了梳型聚合物双轴丝状相液晶侧链的 扭曲缺陷能,对处于外电场的侧链,将其哈密顿量与 一维 Ising 模型相比较,得到侧链在外电场中的极化 率.结果表明,聚合物的电极化率远大于普通液晶. 在低温下,是普通液晶的 N 倍,对弛豫时间的计算 表明 聚合物液晶的极化达到饱和的时间很长 在低温下是普通液晶的 N 倍 ,而介电损耗出现的频率则为普通液晶的 1/N 倍 . 虽然上述结果仅限于理论值 但 Levine 和 Bethea^[8]在聚合物 PBLG 溶液中观察到介电常量的非线性部分有很大值 . 由于非线性部分测量值很大的原因与线性部分相同 ,因此本文的理论推断与该实验的结果一致

- [1] X.-J. Wang, M. Warner, J. Phys., A20(1987),713.
- [2] H. Liu , Acta Physica Sinica A1(1992), 609(in Chinese] 刘 红 物理学报 A1(1992), 609].
- [3] F. Hessel, H. Finkelman, Polymer Bull., 15 (1986) 349.
- [4] A. H. Windel , C. Viney , R. Golombok , A. M. Donald , G. R. Mitchell , Faraday Disc. Chem. Soc. 97 (1985) 55.
- [5] P.G. Flory ,Principles of Polymer Chemistry (Cornell ,1953),

- Chap. 10.
- [6] P.G. de Gennes ,Polymer Liquid Crystal ,edited by A. Cifferri , W.R. Krigbaum , R. B. Meyer(Academic Press ,New York , 1982).
- [7] R. J. Glauber J. Math. Phys. A(1953) 294.
- [8] B. F. Levine, C. G. Bethea J. Chem. Phys. 65 (1976), 1989.

DIELECTRIC RESPONSE OF COMB-LIKE POLYMER LIQUID CRYSTAL

LIU HONG

(Department of Physics ,Nanjing Normal University ,Nanjing 210024 ,China) (Received 20 June 1999; revised manuscript received 17 November 1999)

Abstract

Comparing the Hamiltonian of side chains in comb-like polymer liquid crystal (LC) in external field with that of onedimensional Ising model ,we obtain the dielectric response of polymer LC. It is shown that the ratio between the susceptibility of polymer LC and that of ordinary LC approaches to the degree of polymerization N at low temperatures. The relaxation time of side chains in external step field is much longer than that of ordinary LC while the frequency at which the maximum dielectric dissipation occurs for polymer LC is much lower than that for ordinary LC. At low temperatures the ratio of relaxation time of polymer LC to that of ordinary LC approaches to N while the ratio of frequencies approaches N^{-1} .

PACC: 6130; 6140