

## О НЕЛОКАЛЬНОСТИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ЛАНДАУ В ТЕОРИИ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

С.В.Панюков, С.И.Кучанов

Физический институт им. П.Н.Лебедева АН СССР  
117924, Москва

Поступила в редакцию 5 сентября 1991 г.

После переработки 2 октября 1991 г.

Впервые показано, что для полимеров достаточно общей химической структуры необходимо учитывать нелокальность функционала плотности.

Фазовые переходы в низкомолекулярных системах традиционно описываются в рамках подхода Ландау, который основан на разложении функционала свободной энергии  $F\{\rho_\alpha\}$  системы по степеням отклонений  $\varphi_\alpha(\vec{x}) = \rho_\alpha(\vec{x}) - \bar{\rho}_\alpha$  плотности  $\rho_\alpha(\vec{x})$  компонент  $\alpha$  от их значений в неупорядоченной фазе<sup>1,2</sup>. Аналогичный подход формально переносился рядом авторов<sup>3,4</sup> и на описание полимерных систем. Однако, как будет продемонстрировано в настоящей статье такое формальное использование традиционной теории Ландау оказывается некорректным для реальных полимерных систем. Строгое рассмотрение показывает, что функционал  $F\{\rho_\alpha\}$  существенно нелокален несмотря на короткодействующий характер ван-дер-ваальсовых взаимодействий между мономерными звеньями полимерных молекул.

Причиной появления эффективного дальнего действия является то, что мономерные звенья  $M_\alpha$ , поскольку они связаны друг с другом химическими связями в макромолекуле, не могут рассматриваться в рамках традиционной статистической физики как независимые термодинамические компоненты. Тем не менее можно предложить термодинамическое описание, основанное на методе функционала плотности, при котором эти звенья будут играть роль квазикомпонент. При таком описании статистического ансамбля звеньев  $M_\alpha$  с учетом ограничений за счет связей отсутствует понятие химического потенциала этих квазикомпонент, а соответствующий функционал  $F\{\rho_\alpha\}$  оказывается существенно нелокальным.

Проиллюстрируем физический смысл указанного эффекта на простом примере системы с концентрациями  $c_i(\vec{x})$  молекул типа  $i$  состоящих из  $l_i$  звеньев. Энтропия такой системы при их заданных полных числах  $n_i$  хорошо известна

$$S = - \sum_i \int d\vec{x} c_i(\vec{x}) \ln \frac{c_i(\vec{x})}{e}, \quad n_i = \int d\vec{x} c_i(\vec{x}). \quad (1)$$

При менее детальном описании системы ее можно характеризовать суммарной плотностью  $\rho(\vec{x}) = c_1(\vec{x})l_1 + c_2(\vec{x})l_2 + \dots$ . Функционал  $S\{\rho(\vec{x})\}$  находится из условия максимума  $S$  (1) по  $c_i(\vec{x})$  при заданных  $\rho(\vec{x})$  и  $n_i$ . В результате в случае низкомолекулярных систем (все  $l_i = 1$ ) получаем

$$S\{\rho(\vec{x})\} = S_{mix} + S_{loc}\{\rho(\vec{x})\}, \quad S_{loc}\{\rho(\vec{x})\} = - \int d\vec{x} \rho(\vec{x}) \ln \frac{\rho(\vec{x})}{e}, \quad (2)$$

где энтропия смешения стандартным образом связана с числами  $n_i$  (<sup>5</sup>, стр.308). В случае полимеров  $S_{mix}$  становится нелокальным функционалом от плотности

$\rho(\vec{x})$ , первый неисчезающий член разложения Ландау по  $\varphi(\vec{x})$  которого имеет вид:

$$S_{mix}\{\rho\} - S_{mix}\{\bar{\rho}\} = -\frac{1}{8} \int d\vec{x}d\vec{x}' K(\vec{x} - \vec{x}') \varphi^2(\vec{x}) \varphi^2(\vec{x}'), \quad K(\vec{x}) = \gamma/V. \quad (3)$$

Коэффициент  $\gamma$  пропорционален величине  $m_4 m_2 - m_3^2$ ,  $m_K = n_1 l_1^K + n_2 l_2^K + \dots$ , выражающейся через моменты  $m_K$  распределения полимерных молекул по числу  $l_i$  звеньев в них;  $V$  - объем системы. Локальный член  $S_{loc}$  в (2) имеет обычный в теории Ландау вид ряда по степеням  $\varphi(\vec{x})$ .

Одно из наиболее нетривиальных проявлений нелокальности состоит в том, что линия сосуществования фаз на диаграммах  $(P, T)$  разворачивается в область конечных размеров. В результате при некоторых значениях давления  $P$  на этой диаграмме существует конечный интервал температур, где обе фазы находятся в термодинамическом равновесии.

Приведенные выше простые соображения, когда молекулы считаются точечными, не позволяют описать суперструктуры с масштабами сравнимыми с размером полимерных молекул. Для описания таких эффектов нами развит общий подход для вычисления функционала

$$F(n(C), \{\rho_\alpha(\vec{x})\}) = \Omega(\mu(C), \{\rho_\alpha(\vec{x})\}) + \sum_C n(C) \mu(C), \quad (4)$$

при заданном распределении чисел  $n(C)$  молекул химической структуры  $C$ , где химический потенциал  $\mu(C)$  молекулы  $C$  находится из условия

$$n(C) = -\partial \Omega(\mu(C), \{\rho_\alpha(\vec{x})\}) / \partial \mu(C). \quad (5)$$

Для расчета термодинамического  $\Omega$ -потенциала как функционала от, вообще говоря, неравновесных распределений плотности  $\rho_\alpha(\vec{x})$  удобно использовать формализм Леонтовича-Лифшица <sup>6,7</sup>

$$\Omega(\mu(C), \rho_\alpha(\vec{x})) = \Omega_e(\mu(C), \{h_\alpha(\vec{x})\}) - \sum_\alpha \int dx h_\alpha(\vec{x}) \rho_\alpha(\vec{x}) + \int dx f^*(\rho_\alpha(\vec{x})), \quad (6)$$

связывающий  $\Omega$  с термодинамическим потенциалом  $\Omega_e$  равновесной системы молекул, звенья которых не взаимодействуют друг с другом и находятся во внешнем поле  $h_\alpha(\vec{x})$ , формирующем то же самое распределение плотности

$$\rho_\alpha(\vec{x}) = \delta \Omega_e(\mu(C), \{h_\alpha(\vec{x})\}) / \delta h_\alpha(\vec{x}). \quad (7)$$

Взаимодействие звеньев между собой учитываются здесь функцией  $f^*(\rho_\alpha)$ , вид которой хорошо известен из теории низкомолекулярных жидкостей <sup>7</sup>.

Определяющийся из решения уравнений (5) химический потенциал молекул  $C$  в системе с неравновесным распределением  $\{\rho_\alpha(\vec{x})\}$ , представляет собой при заданных  $n(C)$  функционал от этого распределения. Однако в случае низкомолекулярных систем такая функциональная зависимость отсутствует. В этом нетрудно убедиться с помощью формул (5) - (7), поскольку в данном случае функционал  $\Omega_e$  зависит от своих аргументов только в виде комбинаций  $h_\alpha(\vec{x}) - \mu_\alpha$ . При рассмотрении высокомолекулярных систем, где число термодинамических компонент  $C$ , как правило, превышает число квазикомпонент  $M_\alpha$ , зависимость  $\mu(C)$  от  $\{\rho_\alpha(\vec{x})\}$  должна быть учтена при нахождении функционала  $F(n(C), \{\rho_\alpha(\vec{x})\})$  (4).

Для того, чтобы найти явный вид функционала  $\mu(C, \{\rho_\alpha(\vec{x})\})$  выполним разложение  $\Omega$ -потенциала (6) в функциональный ряд по степеням  $\psi_\alpha(\vec{x}) =$

$\rho_\alpha(\vec{x}) - \rho_\alpha^0$ , где  $\rho_\alpha^0$  - плотность пространственно однородного состояния системы с заданным набором химических потенциалов  $\mu(C)$  всех молекул  $C$ . Такое разложение хорошо известно во флуктуационной теории фазовых переходов (<sup>1</sup>, с.209), в которой  $\rho_\alpha^0$  имеет смысл величины спонтанного упорядочения. Коэффициенты разложения  $T_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(\mu(C), \vec{x}_1 \dots \vec{x}_n)$  - неприводимые вершинные части - связаны с неприводимыми корреляторами  $G_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(\mu(C), \vec{x}_1 \dots \vec{x}_n)$  флуктуаций плотности  $\rho_\alpha(\vec{x})$  простыми соотношениями (<sup>1</sup>, с.212).

Подставляя найденную из (5) зависимость  $\mu(C, \{\rho_\alpha(\vec{x})\})$  в (1), выполним переразложение полученного функционала  $F$  по степеням функций

$$\varphi_\alpha(\vec{x}) = \psi_\alpha(\vec{x}) + \psi_\alpha^0, \quad \psi_\alpha^0 = \rho_\alpha^0 - \bar{\rho}_\alpha. \quad (8)$$

Коэффициенты  $\Gamma_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(n(C), \vec{x}_1 \dots \vec{x}_n)$  такого разложения для низкомолекулярных систем совпадают с  $T_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(\mu(C), \vec{x}_1 \dots \vec{x}_n)$  поскольку в этом случае  $\psi_\alpha^0 = 0$  и  $\mu(C)$  не зависят от  $\{\rho_\alpha(\vec{x})\}$ . Специфической особенностью полимерных систем является отличие  $\Gamma^{(n)}$  от  $T^{(n)}$  для  $n \geq 4$ , связанное с появлением нелокальных вкладов в вершины  $\Gamma^{(n)}$ , не учтенных в предшествовавших работах <sup>3,4</sup>.

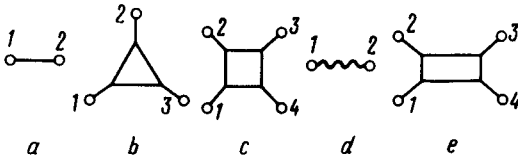


Рис. 1. Элементы диаграммной техники:  $n$ -точечные корреляторы  $\tilde{G}_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_n)$  при  $n = 2(a)$ ,  $n = 3(b)$ ,  $n = 4(c)$ ; функция  $G_{\alpha_1 \alpha_2}^{(2)}(0, 0)$ , "кирпич"  $G_{\alpha_1 \alpha_2 | \alpha_3 \alpha_4}^{(4)}(\vec{q}_1 \vec{q}_2 | \vec{q}_3 \vec{q}_4)$

Наиболее компактное представление для вершин  $\Gamma^{(n)}$  дает диаграммная техника, являющаяся модификацией используемой ранее при описании неоднородных флуктуаций в низкомолекулярных системах <sup>1</sup>. К введенным там обозначениям для корреляторов  $G^{(n)}$  (см.рис.1a, b, c) в предложенной нами модификации следует добавить дополнительные диаграммы, которыми, например, при  $n = 4$  будут волнистая линия и "кирпич" (рис.1d, e). Упомянутым диаграммным элементам в импульсном представлении при рассмотрении полимерных систем соответствуют следующие выражения

$$\tilde{G}_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_n) = \sum_C n(C) g_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(C, \vec{q}_1 \dots \vec{q}_n), \quad (9)$$

$$\tilde{G}_{\alpha_1 \alpha_2 | \alpha_3 \alpha_4}^{(4)}(\vec{q}_1 \vec{q}_2 | \vec{q}_3 \vec{q}_4) = \sum_C n(C) g_{\alpha_1 \alpha_2}^{(2)}(C, \vec{q}_1 \vec{q}_2) g_{\alpha_3 \alpha_4}^{(2)}(C, \vec{q}_3 \vec{q}_4),$$

где  $g_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(C, \vec{q}_1 \dots \vec{q}_n)$  - фурье-компонента  $n$ -точечного коррелятора плотности не взаимодействующих друг с другом звеньев молекулы  $C$ . Заметим, что корреляторы  $G^{(n)}(\dots)$  (9) равны  $G^{(n)}(\mu(C), \dots)$  при конкретном выборе  $\mu(C) = \mu(C, \{\bar{\rho}_\alpha\})$ .

$$\Gamma^{(4)} = \left\{ \square - \Sigma \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} + \Sigma \left[ \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} - \square \right] + \Gamma_{int}^{(4)}$$

Рис. 2. Диаграммное представление вершины  $\Gamma^{(4)}$

В этих обозначениях графическое представление вершины  $\Gamma^{(4)}$  изображено на рис.2. Член  $\Gamma_{int}^{(4)}$ , учитывающий взаимодействие звеньев, равен соответствующей четвертой производной функции  $f^*(\rho_\alpha)$  (6). Как и в <sup>1</sup> символы  $\Sigma$

означают суммирование по всем разбиениям аргументов на группы. Выражение в фигурных скобках на рис.2 имеет традиционный для  $T^{(4)}$  вид <sup>1</sup>, в то время как остальные члены (вообще говоря не малые по сравнению с  $T^{(4)}$ ) связаны с нелокальностью функционала  $F$ . Первый и второй члены в квадратных скобках появляются вследствие переразложений  $\psi_\alpha^\circ$  и  $T^{(2)}$  (8), соответственно, и в точности компенсируют друг друга в случае низкомолекулярных систем.

Эффекты нелокальности особенно существенны при построении теории периодических суперструктур в гетерополимерных системах. Так, в случае расплавов полиблочных гетерополимеров эти эффекты приводят <sup>8</sup> к образованию суперструктур с периодом, существенно ( $\sim (T_c - T)^{-1/2}$ ) зависящим от близости температуры  $T$  к критической  $T_c$ .

Предложенный в настоящей статье подход имеет, очевидно, общее значение для теории реальных полимерных систем, поскольку он предсказывает фазовые диаграммы, качественно отличные от тех, которые получаются при рассмотрении этих систем без учета нелокального характера функционала  $F\{\rho_\alpha\}$ .

Один из авторов (С.И.К.) выражает благодарность профессору С.Эдвардсу за полезные обсуждения.

- 
1. Паташинский А.З., Покровский В.Л., Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982.
  2. Бразовский С.А., ЖЭТФ, 1975, 68, 175.
  3. Ерухимович И.Я., Препринт НЦБИ, Пущино, 1985.
  4. Добрынин А.В., Ерухимович И.Я., Высокомолекул.соед., 1991, А33, 1100.
  5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
  6. Леонтович М.А., Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983.
  7. Лифшиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р., УФН, 1979, 127, 353.
  8. Панюков С.В., Кучанов С.И., ЖЭТФ, 1991, 99, 659.