

ПОДХОД ГИНЗБУРГА-ЛАНДАУ В ТЕОРИИ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

С.В.Панюков

Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН

117924, Москва

Поступила в редакцию 25 марта 1992 г.

Впервые на основе подхода Гинзбурга-Ландау вычислены корреляционные функции деформированных полимерных сеток.

Традиционное макроскопическое описание твердых тел использует разложение свободной энергии F по степеням тензора деформации $u_{\mu\nu}$ ¹. Этот подход оказывается бесполезным для описания деформированных полимерных сеток с $u_{\mu\nu} \gg 1$. В этой работе предлагается микроскопический подход Гинзбурга-Ландау (ГЛ), основанный на введении обобщенного параметра порядка Эдвардса-Андерсона^{2,3}

$$\rho(\vec{R}) = \sum_i \left\langle \prod_{k=0}^m \delta(\vec{r}_i^k - \vec{r}_i^k) \right\rangle, \quad \vec{R} = (\vec{r}^0, \dots, \vec{r}^m), \quad (1)$$

где \vec{r}_i^k - координаты i -й частицы в равновесном состоянии k и скобки означают термодинамическое среднее. Он описывает перекрытие состояния $k=0$, в котором сетка была приготовлена и состояний $k=1, \dots, m$ в условиях эксперимента. В жидкой фазе отсутствуют корреляции между координатами \vec{r}_i^k с различными k и в термодинамическом пределе параметр порядка (1) обращается в ноль. В твердой фазе он остается конечным вследствие локализации частиц вблизи их средних положений.

В качестве примера рассмотрим сетку, полученную случайным сшиванием с собой цепочки из N -звеньев. Ее свободная энергия находится с помощью метода реплик²⁻⁴ усреднением логарифма статистической суммы по положению сшивок вдоль цепи:

$$\bar{F} = dF_m\{\rho\}/dm|_{m=0}, \quad \int d\vec{R} \rho(\vec{R}) = N. \quad (2)$$

Рассматривая $\rho(\vec{R})$ (1) как плотность частиц в $3(1+m)$ -мерном пространстве реплик с координатами \vec{R} , нетрудно выписать выражение для свободной энергии ГЛ такой репличной системы

$$F_m\{\rho\} = T \int d\vec{R} \left\{ a^2 [\nabla \rho^{1/2}(\vec{R})]^2 - \frac{\beta}{2} \rho^2(\vec{R}) + \mu \rho(\vec{R}) \right\} + \sum_{k=0}^m \int d\vec{r} [f^{*k}(\rho^k(\vec{r})) + h^k(\vec{r}) \rho^k(\vec{r})], \quad (3)$$

где мы ввели внешние поля h^k , действующие на мономерные звенья в k -й реплике. Градиентный член в (3), равный энтропии цепочки с заданной плотностью $\rho(\vec{R})$ мономерных звеньев, был найден еще в работах Лифшица⁵, a - размер звена, $-\beta \rho^2$ - энергия сшивок и химический потенциал μ введен в (3) для фиксации полного числа частиц (2). Взаимодействие звеньев плотности $\rho^k(\vec{r})$ в реплике k учитывается введенной Лифшицем⁵ функцией $f^*(\rho)$ вид

которой известен из теории низкомолекулярных жидкостей. Величина $\rho^k(\vec{r})$, как следует из определения (1), равна

$$\rho^k(\vec{r}) = \prod_{i \neq k} \int d\vec{r}^i \rho(\vec{R}). \quad (4)$$

Равновесное значение параметра порядка (1) находится минимизацией функционала ГЛ (3), (4)

$$\left(\mu + \sum_{k=0}^m \tilde{h}^k(\vec{r}^k) - a^2 \nabla^2 - \beta \varphi^2\right) \varphi = 0, \quad \varphi(\vec{R}) = \rho^{1/2}(\vec{R}), \quad (5)$$

где $\tilde{h}^k = h^k + \mu^{*k}/T$ – полное поле, а $\mu^{*k} = \partial f^{*k}/\partial \rho^k$ – самосогласованное поле, действующее на звенья в k -й реплике. Рассмотрим решение уравнения (5) со спонтанно нарушенной трансляционной симметрией, которое характеризуется (при $h^k = 0$) выделенным направлением в репличном пространстве

$$\vec{e}_\mu = (1, \lambda_\mu, \dots, \lambda_\mu) / (1 + m\lambda_\mu^2)^{1/2}, \quad \mu = x, y, z. \quad (6)$$

Сдвиг вдоль этого направления соответствует аффинному растяжению сетки в λ_μ раз вдоль оси μ . Инвариантное относительно такого сдвига решение зависит только от компонент $\vec{R}_\mu^\perp = \vec{R}_\mu - \vec{e}_\mu (\vec{R}_\mu \vec{e}_\mu)$ вектора \vec{R}_μ , перпендикулярных к \vec{e}_μ (6). При $m \rightarrow 0$ находим

$$\varphi_{cl}(\vec{R}) = (\tau/\beta)^{1/2} \chi[\tau(\vec{R}^\perp)^2/4a^2], \quad \tau = \mu + \mu^{*0}/T, \\ x\chi''(x) = \chi(x) - \chi^3(x), \quad \chi(0) = 1, \quad \chi(x \rightarrow \infty) = 0, \quad (7)$$

τ^{-1} – средняя длина цепи между соседними шивками. Подстановка (7) в (3) воспроизводит классический результат Джемса и Гута ⁶ для свободной энергии (2) сетки.

В экспериментах ^{7,8} исследовалась интенсивность рассеяния нейтронов на полимерных сетках, пропорциональная фурье-компоненте $G_{\vec{q}} + C_{\vec{q}}$ коррелятора флуктуаций их плотности. Здесь G и C – вклады термодинамических флуктуаций плотности и пространственных неоднородностей в сетках ³

$$G(\vec{r} - \vec{r}') + C(\vec{r} - \vec{r}') = T^{-1} \delta^2 F_m / \delta h^1(\vec{r}) \delta h^1(\vec{r}') |_{m=0},$$

$$C(\vec{r} - \vec{r}') = T^{-1} \frac{\delta^2 F_m}{\delta h^1(\vec{r}) \delta h^2(\vec{r}')} |_{m=0}, \quad G^0(\vec{r} - \vec{r}') = T^{-1} \frac{\delta^2 F_m}{\delta h^0(\vec{r}) \delta h^0(\vec{r}')} |_{m=0} \quad (8)$$

G^0 – коррелятор флуктуаций плотности в условиях приготовления сетки.

Для вычисления корреляторов (8) найдем решение уравнений ГЛ (5) в первом порядке по h^k . В длинноволновом пределе $\vec{q} \rightarrow 0$ вклад в $\delta\varphi$ вносят как замороженные флуктуации плотности, аффинно деформируемые вместе с сеткой, так и отклонения от аффинности, описываемые векторами деформации \vec{u}^k :

$$\delta\varphi(\vec{R}) \equiv \varphi(\vec{R}) - \varphi_{cl}(\vec{R}) = \frac{\partial \varphi_{cl}(\vec{R})}{\partial \mu} \sum_{k=0}^m \delta \tilde{h}^k(\vec{r}^k) - \sum_{k \neq 0, \nu} \frac{\partial \varphi_{cl}(\vec{R})}{\partial \tau_\nu^k} u_\nu^k(\vec{r}^k). \quad (9)$$

Последние являются Голдстоуновскими модами для решения (7) со спонтанно нарушенной непрерывной симметрией (6). Зависимость $\delta\rho^k$ от h^k находится подстановкой решения (9) уравнений (5) в (4). Вычисляя производные (8) на этом решении в результате простых вычислений находим

$$G_{\vec{q}} = (\kappa_{\vec{q}} + B)^{-1}, \quad C_{\vec{q}} = \kappa_{\vec{q}}^2 G_{\vec{q}}^2 n_{\vec{q}} n_{-\vec{q}},$$

$$\overline{n_{\vec{q}} n_{-\vec{q}}} \equiv \frac{A_{\vec{q}}^2 G_{\vec{q}}^0 \lambda_{\vec{q}}}{\lambda_x \lambda_y \lambda_z} + \frac{2\rho}{3\tau} B_{\vec{q}}, \quad G_{\vec{q}}^0 = (\kappa_{\vec{q}}^0 + B^0)^{-1}, \quad (10)$$

где $T B^k = \partial^2 f^{*k} / (\partial \rho^k)^2$ и в пределе $\vec{q} \rightarrow 0$ $A_{\vec{q}} = B_{\vec{q}} = 5/3$, $\kappa_{\vec{q}} = 3\tau(\lambda_{\vec{q}})^2 / 2\rho_{\vec{q}}^2$, $\kappa_{\vec{q}}^0 = -\tau/\rho^0$. Вектор $\lambda_{\vec{q}}$ имеет компоненты $\lambda_{\mu q_{\mu}}$ и $\rho^0 = \rho \lambda_x \lambda_y \lambda_z$.

Выражения (10) имеют простой физический смысл. Функция $n(\vec{r})$ равна распределению плотности, максимизирующему энтропию сетки $S\{\rho\}$ заданной топологической структуры. Раскладывая S с точностью до квадратичных по $\rho - n$ -членов и добавляя энергетический вклад $\int d\vec{r} f^*$, для свободной энергии этой сетки получаем выражение

$$\frac{\Delta F\{\rho\}}{T} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \kappa_{\vec{q}} (\rho_{\vec{q}} - n_{\vec{q}}) (\rho_{-\vec{q}} - n_{-\vec{q}}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} B_{\rho_{\vec{q}}} \rho_{-\vec{q}}. \quad (11)$$

Минимизируя (11) по $\rho_{\vec{q}}$, находим амплитуду пространственных неоднородностей сетки $\rho_{\vec{q}} = \kappa_{\vec{q}} G_{\vec{q}} n_{\vec{q}}$, которая приводит к формуле (10) для $C_{\vec{q}}$.

Как обсуждалось выше $n(\vec{r})$ включает в себя вклад флуктуаций плотности $n^0(\vec{r}) = \rho^0(\lambda_{\vec{r}}) / \lambda_x \lambda_y \lambda_z$, замороженных в процессе приготовления сетки, и флуктуаций $\Delta n(\vec{r})$ вследствие неаффинности ее деформации

$$n(\vec{r}) = \int d\vec{r}' A(\vec{r} - \vec{r}') n^0(\vec{r}') + \Delta n(\vec{r}), \quad \overline{\Delta n(\vec{r}) \Delta n(\vec{r}')} = \frac{2\rho}{3\tau} B(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (12)$$

Вычисление коррелятора $n(\vec{r})$ (12) дает формулу (10) для $\overline{n_{\vec{q}} n_{-\vec{q}}}$.

Отметим, что корреляторы $G_{\vec{q}}$ и $C_{\vec{q}}$ (10) зависят от направления волнового вектора \vec{q} даже в пределе $\vec{q} \rightarrow 0$. Эта зависимость, обусловленная отклонениями $\vec{u}^k(\vec{r})$ (9) от аффинности, и приводит к наблюдавшимся в экспериментах ^{7,8} линиям изоинтенсивности типа "бабочки" с максимумами в направлении растяжения сетки.

Автор выражает признательность Ж.Бастиду и И.Я.Ерухимовичу за полезные обсуждения.

-
1. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Теория упругости. М.: Наука, 1987.
 2. S.F.Edwards, and P.W.Anderson, J. de Phys. **5**, 1965 (1975).
 3. С.В.Панюков, ЖЭТФ **95**, 604 (1989).
 4. R.T.Deam, and S.F.Edwards, Phyl. Trans. R. Soc. Lond. **A 280**, 1296 (1976).
 5. И.М.Лифшиц, А.Ю.Гроссберг, А.Р.Хохлов, УФН **127**, 353 (1979).
 6. Н.М.Жеймс, and Е.Гутх, J.Chem Phys. **2**, 455 (1973).
 7. J.Bastide, L.Leibler, J.Prost, Macromolecules **23**, 1821 (1990).
 8. E.Mendes Jr., P.Linder, M.Buzier et al., Phys. Rev. Lett. **66**, 1595 (1991).