

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В СЛУЧАЙНЫХ СРЕДАХ

С.В.Панюков

Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН,
117924, Москва

Поступила в редакцию 6 мая 1992 г.

Построена теория локализованных состояний полимерных цепей.

Явление локализации полимеров было впервые обнаружено в компьютерных экспериментах ¹, в которых цепи моделировались случайным блужданием из l шагов a на трехмерной решетке с долей v/a^3 выколотых узлов. Было показано, что с ростом l гауссовый размер цепочки $R = a l^{1/2}$ выходит на асимптотику $R_{max} \approx a^4/v$. В этой работе мы построим теорию локализации цепей как в случае ¹, так и с учетом реально существующего взаимодействия их звеньев.

Мы покажем, что локализация происходит в случайно расположенных областях с размерами $R < R_{max} \approx a^4/v$, причем концентрация таких областей с размером, меньшим R определяется асимптотической формулой

$$c(R) \approx R^{-3} S(R) e^{-S(R)}, \quad S(R) = 2,57 a^4/v R \gg 1. \quad (1)$$

Согласно (1) условие $R \approx R_{max}$ примерно соответствует порогу перекрытия этих областей. Поведение незакрепленных цепей и цепей с одним зафиксированным концом ¹ существенно отличаются. Цепи с зафиксированным концом локализуются в ближайшей области с размером $\sim R_{max}$. Свободные цепи находят редко расположенные (1), но более глубокие энергетические минимумы с $R \ll R_{max}$.

Свободная энергия полимера с плотностью $\rho(x)$ в слабофлуктуирующем локализованном состоянии определяется выражением Лифшица ².

$$\frac{F_0}{T} = \int dx \left\{ \frac{a^2}{6} [\nabla \rho^{1/2}(x)]^2 + V(x) \rho(x) \right\}, \quad \int dx \rho(x) = l, \quad (2)$$

где T - температура и $V(x)$ - случайный гауссовый потенциал

$$\overline{V(x)V(x')} = v \delta(x - x'). \quad (3)$$

Вводя множитель Лагранжа μ для учета второго условия (2) находим из условия минимума F_0 равновесное распределение плотности $\rho(x) = \text{const} \psi^2(x)$, где $\psi(x)$ - собственная функция уравнения на собственное значение $\epsilon = \mu$:

$$\left[\epsilon - \frac{a^2}{6} \nabla^2 + V(x) \right] \psi(x) = 0. \quad (4)$$

Наиболее вероятная функция $\psi(x)$ хорошо известна из теории андерсоновской локализации ³

$$\psi(x) = (\epsilon/v)^{1/2} \chi(\epsilon^{1/2} x/a), \quad \chi(0) \sim 1, \quad \chi(t \rightarrow \infty) \rightarrow 0. \quad (5)$$

Она описывает эффект локализации на масштабе $R = a\epsilon^{-1/2} < R_{max}$ с функцией распределения (1) размеров таких областей. Подставляя найденное решение для $\rho(x)$ в (2) находим свободную энергию цепочки $F(R)/T = -a^2 l/R^2$. Условие $|F| \gg T$ существования рассматриваемого решения может быть представлено в виде $l \gg l_{min} = (R/a)^2$.

С учетом взаимодействия звеньев w свободная энергия полимера равна

$$F = F_0 + F_{int}, \quad F_{int} = \frac{wT}{2} \int dx \rho^2(x). \quad (6)$$

Следуя методу ⁴ разложим искомое решение $\varphi(x) = \rho^{1/2}(x) = c_0 \psi(x) + \dots$ по собственным функциям уравнения (4). Ограничиваясь в локализованной области $R \ll R_{max}$ минимальным собственным значением (5) и подставляя для определения μ полученное решение во второе равенство (2), находим

$$c_0^2 = (\epsilon - \mu)v/4\epsilon w, \quad \mu = \epsilon - 3,1wl a^{-3}\epsilon^{3/2}. \quad (7)$$

Подстановка решения $\rho(x)$ и (7) в (6) позволяет вычислить свободную энергию полимера, локализованного на масштабе R :

$$F(R)/T = -a^2 l/R^2 + 1,56wl^2/R^3. \quad (8)$$

Условия существования такого решения $F < 0$ и $|F| \gg T$ могут быть представлены в виде

$$a^2 w^{-1} R = l_{max} > l > l_{min} = (R/a)^2. \quad (9)$$

Следующее из (9) неравенство $R \ll a^4/w$ вместе с $R < R_{max} \approx a^4/v$ (1) определяет максимальный радиус локализации R . Отметим, что оценки Флориевского типа ^{5,6} дают только верхнюю границу R при $v > w$, а не распределение (1) энергетических ям, существующее также и при $v < w$.

Рассмотрим теперь поведение длинных цепей с $l \gg l_{max}$ (9). В случае слабого беспорядка $v < w$ потенциальные ямы с размером $R < a^4/w$ экспоненциально редки (1). Поскольку проигрыш энергии цепи вне ям существенно превышает ее выигрыш (8) в ямах, сила натяжения цепи вытягивает ее из потенциальных ям. В случае сильного беспорядка $v \gg w$ такие цепи состоят из l/g глобулярных "блобов" размера $R = R_{max}$, среднее число g_1 звеньев которых находится из условия минимума свободной энергии цепи

$$\frac{F_1}{T} = \frac{l}{g} \left[-\frac{a^2 g_1}{R^2} + 1,56 \frac{w g_1^2}{R^3} + \frac{L^2}{a^2 g_2} + \frac{a^2 g_2}{D^2} \right], \quad (10)$$

по g_1 и числу $g_2 = g - g_1$ звеньев фрагмента цепи между соседними ямами, среднее расстояние между которыми равно $L = c^{-1/3}(R_{max})$ (1). Такой фрагмент находится в эффективной трубке диаметра $D \approx R_{max}$, создаваемой случайным потенциалом (2). Поскольку при $w \ll v$ взаимодействие звеньев внутри трубки не существенно, свободная энергия этого фрагмента аддитивно складывается из энергий растяжения цепи вдоль трубки $\sim L^2$ и энергии ее сдавливания в перпендикулярном направлении ⁷ (гл. 1). Минимизация (10) дает

$$g_1 \approx \kappa^{1/2} a^6 / w^{1/2} v^{3/2}, \quad g_2 \approx LD/a^2 \ll g_1, \quad (11)$$

где безразмерный параметр $\kappa = L/D > 1$. Величина $g_1 < l_{max}$ при $v > \kappa w$ вследствие указанного выше эффекта частичного вытягивания цепочки из потенциальных ям.

Условие $F_1 < 0$ выполняется только при достаточно сильном беспорядке $v > \kappa w$. При этом условии в одной потенциальной яме локализуются только достаточно короткие цепочки с $l < g_1$. Цепям с $l \gg g_1$ энергетически выгоднее распределиться по нескольким ямам.

Рассматриваемая система может быть реализована, например, помещением дейтерированных цепей в полимерную сетку. Характеристики неоднородностей такой сетки вычислены в работе ⁸. При наличии локализации цепей должен наблюдаться максимум интенсивности рассеяния нейтронов на волновых векторах $q \sim R^{-1}$. Нетрудно обобщить предложенную теорию на случай пространства размерности $d = 2$, который описывает полимеры, адсорбированные на грубой поверхности.

-
1. A. Baumgartner, and M. Muthukumar, J. Chem Phys. 87, 3082 (1987).
 2. И.М.Лифшиц, А.Ю.Гросберг, А.Р.Хохлов, УФН 127, 353 (1979).
 3. J.L.Cardy, J. Phys. C 11, 321 (1978).
 4. Л.Б.Иоффе, А.И.Ларкин, ЖЭТФ 81, 707 (1981).
 5. S.F.Edwards, and M.Muthukumar, J. Chem. Phys. 89, 2435 (1988).
 6. S.F.Edwards, and Y.Chen, J. Phys. A 21, 2963 (1988).
 7. П. де Жен, Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
 8. С.В.Панюков, Письма в ЖЭТФ 55, 584 (1992).