

СИММЕТРИЯ ГИРОИДА И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СЛАБОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

И.Я.Ерухимович

*Московский государственный университет, физический факультет
119899 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 12 февраля 1996 г.

В рамках традиционного приближения среднего поля теории слабой кристаллизации построена фазовая диаграмма на плоскости (приведенная температура τ – параметр δ , характеризующий анизотропию четвертой вершины эффективного гамильтониана). Показано, что в области промежуточных значений параметров τ и δ доминирующее место на этой фазовой диаграмме занимает область гироидной фазы, выражение для свободной энергии которой получено в настоящей работе.

PACS 05.70.Fh, 64.70

В последнее время возрос интерес к системам, претерпевающим структурные фазовые переходы, обусловленные наличием абсолютной неустойчивости этих систем относительно флуктуаций компонент соответствующего параметра порядка с конечной длиной волны L и волновым числом $q_0 = 2\pi/L$ [1]. Разложение Ландау свободной энергии таких систем (со скалярным параметром порядка) имеет вид

$$\Delta F = \int \frac{(\tau + (q - q_0)^2)|\varphi(q)|^2}{2} \frac{dq}{(2\pi)^3} + \Delta F_3 + \Delta F_4, \quad (1)$$

$$\Delta F_n = (2\pi)^3 \int \delta \left(\sum_{i=1}^{i=n} q_i \right) \gamma_n(q_1 \dots q_n) \prod_{i=1}^{i=n} \varphi(q_i) \frac{dq_i}{(2\pi)^3};$$

где $\varphi(q) = \int dV \Phi(r) \exp(iqr)$ – преобразование Фурье параметра порядка $\Phi(r)$ (здесь и ниже функции в координатном представлении обозначаются большими, а их преобразования Фурье – соответствующими малыми буквами), а приведенная температура τ , характерный импульс q_0 и вершинные функции γ_n предполагаются одинаковыми во всех фазах.

Согласно классической теории слабой кристаллизации [2–5], при достаточно малых значениях τ и ΔF в разложении Фурье параметра порядка $\Phi(r)$ заданной симметрии

$$\Phi(r) = \sum_{q_i} A(q_i) \exp(iq_i r) + \text{к.с.} \quad (2)$$

можно ограничиться вкладом лишь плоских волн с волновыми векторами, принадлежащими первой координационной сфере соответствующей обратной решетки (ниже мы воспользуемся обозначениями $E_0 = \{q_i^1\}$ и $E_1 = \{\pm q_i^1\}$):

$$\Phi(r) = A \sum_{|q_i^1|=q_0} (\exp(i(q_i^1 r + \phi_i)) + \text{к.с.}), \quad (3)$$

где учтено, что модули амплитуд этих волн в силу их симметрии должны быть равны одному и тому же значению A . Подстановка (3) в (1) дает

$$\Delta F = \tau \bar{A}^2 + \alpha_k \bar{A}^3 + \beta_k \bar{A}^4, \quad (4)$$

где $\tilde{A} = \sqrt{k}A$ (k - число различных векторов множества E_0),

$$\alpha_k = \gamma \sum \cos \Omega_j^{(3)} / k^{3/2} \quad (5a)$$

$$\beta_k = \lambda_0(0)/4k + \sum \lambda_0(h)/k^2 + \sum \lambda(h_1, h_2, h_3) \cos \Omega^{(4)} / k^2. \quad (5b)$$

Здесь фазы $\Omega_j^{(3)}$ и $\Omega_j^{(4)}$ равны алгебраической сумме фаз ϕ некоторой тройки (соответственно, четверки) векторов из множества E_1 , векторная сумма которых равна нулю. В (5a) суммирование ведется по всем различным тройкам таких векторов, а γ - одинаковое для них всех значение γ_3 . В (5b) первое суммирование ведется по всем парам неколлинеарных векторов q_i и q_j из множества E_0 , а второе - по всем некопланарным четверкам векторов q_1, q_2, q_3, q_4 из E_1 , и введены обозначения

$$\gamma_4(q_1, q_2, q_3, q_4) = \lambda(h_1, h_2, h_3), \quad h_1 = (q_1 + q_2)^2, \quad h_2 = (q_1 + q_3)^2, \quad h_3 = (q_1 + q_4)^2$$

$$\lambda_0(h) = \gamma_4(q_i, -q_i, q_j, -q_j) = \lambda(0, h, 4 - h); \quad h = (q_i + q_j)^2.$$

Термодинамически равновесные значения комплексных амплитуд $A(q_i^1)$ и свободных энергий фаз соответствующей симметрии определяются подстановкой выражений (5) в (4) и минимизацией последнего по \tilde{A} и фазам ϕ_i .

В рамках описанного феноменологического подхода фазовая диаграмма слабой кристаллизации на плоскости $(\tau - \gamma)$ была построена лишь для случая $\lambda(h_1, h_2, h_3) = \text{const}$, где обнаружена следующая последовательность фазовых переходов с понижением τ : жидкая фаза (Ж) - объемно-центрированная кубическая (ОЦК) - планарная треугольная (Δ) - одномерная волна плотности или ламелярная (ЛАМ). Флуктуационные эффекты приводят к относительному увеличению свободной энергии промежуточных фаз этой последовательности и могут редуцировать ее к Ж- Δ -ЛАМ или даже Ж-ЛАМ [5-7]. Общий же случай исследовался лишь качественно. Так, в работе [5] было показано, что, в зависимости от вида $\lambda(h_1, h_2, h_3)$, с понижением τ может выживать любая из следующих фаз: (1), простая кубическая (ПК), гранецентрированная кубическая (ГЦК) и ОЦК₂, описанная в [5]. Однако систематический анализ условий перехода между указанными низкотемпературными фазами проведен не был.

Проведение такого анализа стало особенно актуальным после того, как для ряда блоксополимерных систем [8, 9] методом малоуглового рентгеновского рассеяния была обнаружена так называемая гироидная фаза, для которой множество E_0 фигурирующих в (3) основных волновых векторов (первых гармоник) состоит из 12 векторов

$$\begin{aligned} e_{01} &= (-2, 1, 1); & e_{02} &= (1, -2, 1); & e_{03} &= (1, 1, -2); \\ e_{11} &= (-2, -1, -1); & e_{12} &= (1, 2, -1); & e_{13} &= (1, -1, 2); \\ e_{21} &= (2, 1, -1); & e_{22} &= (-1, -2, -1); & e_{23} &= (-1, 1, 2); \\ e_{31} &= (2, -1, 1); & e_{32} &= (-1, 2, 1); & e_{33} &= (-1, -1, -2) \end{aligned} \quad (6)$$

(для упрощения записи используется система единиц, в которой $q_0^2 = 6$). В настоящем сообщении мы вычислим свободную энергию этой фазы и покажем, что на фазовой диаграмме, построенной при некотором естественном выборе

универсальной зависимости $\lambda(h_1, h_2, h_3)$, область существования гироидной фазы действительно занимает важное место. В качестве такой зависимости мы выберем

$$\lambda(h_1, h_2, h_3) = \sum_{i=1}^{i=3} f(h_i) = \lambda_0(1 + 3\delta(4^2 - h_1^2 - h_2^2 - h_3^2)/32). \quad (7)$$

Первое из равенств (7) выполняется, в частности, для функций λ , полученных при микроскопическом рассмотрении ряда полимерных систем ([4, 10]), а второе эквивалентно оставлению в разложении $f(h)$ лишь первого нетривиального члена. (Зависимость (7), наряду с некоторыми ее усложнениями, обсуждалась в [5]).

Вычисляя свободную энергию гироида, следует определить фазы α_i , характеризующие волны с волновыми векторами (6). Для этого используем соображения, связанные с тем, что экспериментально наблюдаемые вторичные рефлексy соответствуют лишь некоторым из всех возможных линейных комбинаций векторов (6). Действительно, само наличие осей симметрии 3-го порядка в системе векторов (6) (и соответствующих малоугловых рефлексов) говорит о неравенстве нулю кубической вершины в гамильтониане (1). Но в этом случае, как легко убедиться, подставляя в (1) полное разложение (2) и минимизируя полученный результат по комплексным амплитудам волн с $|p_i| \neq q_0$ (высших гармоник), последние оказываются, вообще говоря, отличными от нуля и в главном (по амплитудам A первых гармоник, которые в теории слабой кристаллизации являются малыми) приближении имеют вид

$$A(p) = \frac{\gamma}{2} \sum_{q_i^1 + q_j^1 = p} \frac{A(q_i)A(q_j)}{\tau + (p - q_0)^2} = \frac{\gamma A^2/2}{\tau + (p - q_0)^2} \sum_{q_i^1 + q_j^1 = p} \exp\{i(\phi_i + \phi_j)\}. \quad (8)$$

К высшим гармоникам (8) относятся, в частности, и те волны, волновые векторы которых имеют модуль, меньший q_0 , как, например, векторы

$$E_1 = (0, 1, 1) = e_{12} - e_{03} = e_{13} - e_{02};$$

$$E_1 = (-1, 1, 0) = e_{11} - e_{22} = e_{12} - e_{21}; \quad (9)$$

$$F_1 = (2, 0, 0) = e_{12} + e_{02} = e_{13} + e_{03} = -e_{32} - e_{22} = -e_{23} - e_{33}$$

и векторы $E_2, E_3, E_{II}, E_{III}$ и F_2, F_3 , получаемые из (9) преобразованиями симметрии векторов (6). Поэтому факт отсутствия малоугловых рефлексов, соответствующих векторам (6), среди тех, которые наблюдаются экспериментально для гироидной фазы, означает тождественное равенство нулю фазовых множителей в (8) для гармоник с $|p_i| < q_0$. Так, тождественное равенство нулю вторичных волн, соответствующих векторам E_1, E_2, E_3 и E_I, E_{II}, E_{III} , требует выполнения условий

$$\begin{aligned} \cos(\alpha_{12} + \alpha_{02} - \alpha_{13} - \alpha_{03}) &= -1; & \cos(\alpha_{11} + \alpha_{21} - \alpha_{22} - \alpha_{12}) &= -1; \\ \cos(\alpha_{21} + \alpha_{01} - \alpha_{23} - \alpha_{03}) &= -1; & \cos(\alpha_{22} + \alpha_{32} - \alpha_{33} - \alpha_{23}) &= -1; \\ \cos(\alpha_{31} + \alpha_{01} - \alpha_{32} - \alpha_{02}) &= -1; & \cos(\alpha_{33} + \alpha_{13} - \alpha_{11} - \alpha_{31}) &= -1. \end{aligned} \quad (10)$$

Легко убедиться, что условия (10) влекут за собой и обращение в нуль гармоник, соответствующих векторам F_i , и выполняются при следующем выборе 12 фаз первых гармоник:

$$\phi_{12} = \phi_{23} = \phi_{31} = 0; \quad \phi_{21} = \phi_{13} = \phi_{32} = \pi; \quad (11)$$

$$\phi_{01} = \phi_{02} = \phi_{03} = \varphi; \quad \phi_{11} = \phi_{22} = \phi_{33} = \psi,$$

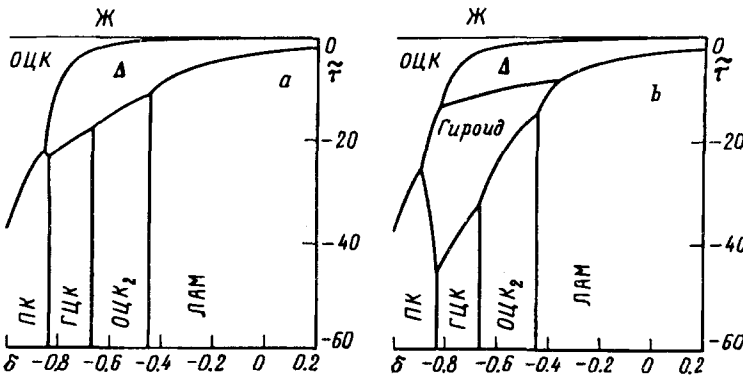
где фазы φ и ψ определяются из условия минимума свободной энергии следующим образом. Вычисление эффективных вершин (5) для рассматриваемой гироидной фазы, симметрия которой характеризуется множеством $\{q_i^1\}$ волновых векторов (6) с фазами (11), позволяет представить свободную энергию этой фазы в виде

$$\Delta F = \tau \bar{A}^2 + 2\gamma(\cos(3\varphi) - 3\cos\psi)\bar{A}^3/12^{3/2} + (\lambda_0(0) + 2\lambda_0(4/3) + 4\sum_{i=1}^{i=3}\lambda_0(\frac{i}{3}) + 8\lambda_0(\frac{5}{3}) - 4\lambda(1/3, 2/3, 3) + 2\Gamma\cos(\varphi + \psi))\bar{A}^4/48, \quad (12)$$

где $\Gamma = 2(2\lambda(2/3, 5/3, 5/3) - \lambda(8/3, 2/3, 2/3))$. Для $\Gamma > 0$ выражение (11) для свободной энергии достигает абсолютного минимума при $\varphi = \pi$ и $\psi = 0$, что, в частности, при $\lambda(h_1, h_2, h_3) = \text{const}$ ($\delta = 0$) приводит к следующим окончательным выражениям для эффективных вершин α и β гироидной фазы, которые мы приведем совместно с хорошо известными выражениями для вершин классических устойчивых фаз:

$$\alpha_1 = 0 < \alpha_{12} = \gamma/3\sqrt{3} < \alpha_3 = 2\gamma/3\sqrt{3} < \alpha_6 = 2\sqrt{2}\gamma/3\sqrt{3}; \quad (13)$$

$$\beta_1 = \lambda/4 < \beta_{12} = 17\lambda/48 < \beta_3 = 5\lambda/12 < \beta_6 = 5\lambda/8. \quad (14)$$



Фазовые диаграммы слабой кристаллизации на плоскости (приведенная температура $\bar{\tau} = 32\tau\lambda_0/9\gamma^2$ — параметр анизотропии четвертой вершины δ), рассчитанные в приближении среднего поля соответственно без учета возможности существования гироидной фазы (а) и с учетом ее (б). Обозначения фаз смотри в тексте

Хотя вид последовательностей (13) и (14) наводит на мысль, что область существования гироидной фазы должна лежать между областями существования ламелярной ($k = 1$) и гексагональной ($k = 3$) фаз, численный расчет

показывает, что для коэффициентов (13), (14) она лишь метастабильна. Положение принципиально меняется при наличии угловой зависимости вида (7) с отрицательным значением δ , когда максимум функции $\lambda(h_1, h_2, h_3)$ достигается при $h_1 = h_2 = h_3 = 4/3$. В этом случае относительная термодинамическая устойчивость фаз различной симметрии зависит лишь от двух параметров: δ и приведенной температуры $\bar{\tau} = 32\tau\lambda_0/9\gamma^2$. Это позволяет проанализировать общий характер влияния указанных параметров на слабую кристаллизацию, указав для каждой точки плоскости $(\bar{\tau} - \delta)$ симметрию фазы, наиболее термодинамически выгодной в этой точке. Такие фазовые диаграммы, полученные численно в рамках описанного выше приближения среднего поля теории слабой кристаллизации, представлены на рисунке для не очень больших значений $|\delta|$, для которых можно ожидать универсальной угловой зависимости (7). Мы видим, что с увеличением по модулю отрицательного параметра δ имеет место следующая последовательность низкотемпературных фаз: 1 – ОЦК₂ – ГЦК – ПК. При этом гироидная фаза оказывается термодинамически равновесной лишь при $-0.891 < \delta < -0.3622$, но здесь она является наиболее низкотемпературной из класса фаз с не равным тождественно нулю в силу симметрии членом ΔF_3 в (1). Именно поэтому фаза гироида должна быть наиболее (по сравнению с фазами ОЦК и Δ этого же класса) устойчива относительно флуктуационных эффектов [5–7], рассмотрение которых выходит за рамки настоящей работы.

Автор благодарен К.Бюргерсу и В.Е.Дмитриенко за стимулирующее обсуждение.

-
1. E.I.Kats, V.V.Lebedev, and A.R.Muratov, *Phys. Rep.* **228**(1/2), 1 (1993).
 2. Л.Д.Ландау, *ЖЭТФ* **7**, 627 (1937). (Собрание трудов, т.1. М.: Наука, 1969, с.253).
 3. S.Alexander and J.McTague, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 702 (1978).
 4. L.Leibler, *Macromolecules* **13**, 1602 (1980).
 5. С.А.Бразовский, И.Е.Дзялошинский, А.Р.Муратов, *ЖЭТФ* **93**, 1110 (1987).
 6. G.H.Fredrickson and E.Helfand, *J. Chem Phys.* **87**, 697 (1987).
 7. С.А.Бразовский, *ЖЭТФ* **68**, 175 (1975).
 8. D.A.Hajduk, P.E.Harper, S.M.Gruner et al., *Macromolecules* **27**, 4063 (1994).
 9. S.Forster, A.K.Khandpur, J.Zhao et al., *Macromolecules* **27**, 6922 (1994).
 10. И.Я.Ерухимович, Докторская диссертация, М.: 1994.