

## О ВЛИЯНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФЛУКТУАЦИЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРСТРУКТУР В СЛУЧАЙНЫХ ГЕТЕРОПОЛИМЕРАХ

*С.В.Панюков, И.И.Потемкин\**

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

*\*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова  
117234, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 4 июля 1996 г.

Рассмотрено поведение случайного АВ блок-сополимера с одинаковой долей мономеров каждого типа вблизи критической точки. В рамках приближения Бразовского показано, что термодинамические флуктуации приводят к возникновению ламеллярной структуры, период которой превышает размер блока. Структура появляется в результате разового перехода первого рода. Вычислены параметры этого перехода и найдена область сосуществования неупорядоченной и ламеллярной фаз.

PACS: 05.40.+j, 61.41.+e

В течение последних лет значительно возрос интерес к проблеме появления доменных структур в гетерополимерных системах, состоящих из мономеров различного типа, которые “не любят друг друга”. Поскольку такие мономеры связаны в одну молекулу, они не могут расслаиваться на различные макроскопические фазы. В регулярных гетерополимерах возникают регулярные суперструктуры, период которых примерно равен размеру блока. В рамках теории среднего поля случайных гетерополимеров [2] было предсказано, что период суперструктуры может превышать средний размер блока из-за локального перераспределения фрагментов цепочек, содержащих избыточное количество мономеров данного типа. Физический механизм такого эффекта связан с полидисперсностью рассматриваемой системы и отсутствует в случае полимеров с регулярной структурой. Важным является вопрос как флуктуационные эффекты влияют на среднеполевые результаты. Существует очень широкий спектр предположений о флуктуационной картине случайных сополимеров. В частности, в работе [4] в рамках модели нескоррелированных вдоль цепочки мономеров предполагалось, что термодинамические флуктуации препятствуют формированию каких-либо суперструктур, и что ниже точки перехода система ведет себя как спиновое стекло [5].

В настоящей работе мы показали, что эффекты полидисперсности могут быть точно описаны благодаря дальнедействующему характеру эффективно взаимодействия [2], и что эта проблема может быть сведена к случаю монодисперсной системы. Используя приближение Бразовского для слабо сегрегированных полимерных систем, мы показали, что флуктуации меняют среднеполевую картину перехода и формирование ламеллярной фазы с периодом, превышающим размер блока, происходит переходом первого рода. Появляется также интервал температур, в котором сосуществуют упорядоченная и неупорядоченная фазы, что является следствием полидисперсности системы.

Рассмотрим расплав молекул сополимера, состоящих из блоков двух различных типов ( $A$  и  $B$ ). Будем считать, что каждый блок содержит  $N \gg 1$  мономеров. Предположим, что все молекулы были приготовлены случайным сшиванием блоков  $A$  и  $B$ , которое описывается марковским процессом. В данной работе мы ограничимся только случаем симметричного сополимера, то есть сополимера со средней долей  $f = 1/2$  мономеров типа  $A$  (или  $B$ ) на одну молекулу.

Термодинамика такой системы вблизи точки фазового перехода может быть описана эффективным гамильтонианом [1, 2]

$$\begin{aligned} \frac{H[\psi]}{T} = & \frac{1}{2\rho} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} (-\tau + a^2q^2) \psi_q \psi_{-q} + \\ & + \frac{g}{24} \int \delta \left( \sum_{i=1}^4 q_i \right) \prod_{i=1}^4 \psi_{q_i} \frac{d^3q_i}{(2\pi)^3} + \\ & + \frac{k}{4V} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3q'}{(2\pi)^3} \frac{\psi_q \psi_{-q} \psi_{q'} \psi_{-q'}}{a^2(q^2 + (q')^2)}, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $T$  — температура,  $a$  — размер мономерного звена,  $\psi_q$  — фурье-компонента параметра порядка,  $\rho = a^{-3}$  и  $V$  — средняя плотность и объем системы. Эффективная температура  $\tau$  связана с параметром взаимодействия  $\chi$  и его критическим значением  $\chi_c = 2/N$  соотношением  $\tau = (\chi/\chi_c - 1)/N$ . Параметры  $g$  и  $k$  могут быть найдены из микроскопической теории [2]:  $g = 4/(N\rho^3)$  и  $k = 2/(N^2\rho^3)$ . Первые два слагаемых в гамильтониане имеют обычный вид разложения Ландау по степеням параметра порядка  $\psi(q)$  (в случае  $f = 1/2$  кубический член отсутствует из-за симметрии задачи). Последний, “нелокальный” член ( $\sim k$ ), описывает эффект полидисперсности. Используя преобразование Хаббарда–Стратоновича, мы можем расцепить это слагаемое четвертого порядка путем введения дополнительного поля  $\mu_l$ . Введя новые масштабы  $q \rightarrow qa$ ,  $g \rightarrow g\rho^3$ ,  $k \rightarrow k\rho^3$ , можно переписать выражение (1) в виде

$$\begin{aligned} \frac{H(\psi, \mu_l)}{T\rho V} = & \int_0^\infty dl \frac{\mu_l^2}{4k} + \frac{1}{2} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} (-\tau + i\tau q + q^2) \psi_q \psi_{-q} + \\ & + \frac{g}{24} \int \delta \left( \sum_{i=1}^4 q_i \right) \prod_{i=1}^4 \psi_{q_i} \frac{d^3q_i}{(2\pi)^3}, \quad \tau_q = \int_0^\infty dl \mu_l \exp(-q^2 l). \end{aligned} \quad (2)$$

В термодинамическом пределе поле  $\mu_l$  не флуктуирует и может быть найдено минимизацией свободной энергии, соответствующей гамильтониану (2).

Рассмотрим сначала однофазное состояние системы. Термодинамическое среднее параметра порядка  $\langle \psi(x) \rangle$  стремится к нулю в неупорядоченной фазе и является пространственно-периодической функцией с периодом  $2\pi/q_0$  в микрофазно-расслоенной. Следуя работе Лейблера [3], мы можем записать фурье-компоненту этой функции как суперпозицию  $n$  векторов  $q_k$  ( $|q_k| = q_0$ ) обратной решетки ( $n = 1, 3$  и  $6$  соответственно для ламеллярной, гексагональной и  $bcc$ -фаз):

$$\langle \psi_q \rangle = \frac{A_n}{\sqrt{n}} \sum_{k=1}^n [\delta(q - q_k) + \delta(q + q_k)]. \quad (3)$$

Примем во внимание теперь флуктуации параметра порядка вблизи его среднего значения

$$\delta\psi(x) = \psi(x) - \langle \psi(x) \rangle. \quad (4)$$

В рамках приближения Бразовского [6] (приближение Хартри-Фока) функционал свободной энергии упорядоченной фазы может быть записан как

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}}{T\rho V} &= \int_0^\infty dl \frac{\mu_l^2}{4k} + F[\mu_l, A_n, G], \\ F[\mu_l, A_n, G] &= \frac{1}{2} \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} (-\tau + i\tau \mathbf{q} + q^2) \times \\ &\times [2(2\pi)^3 \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0) A_n^2 + G_{\mathbf{q}}] + \frac{g}{24} \left( \beta_n A_n^4 + 12 A_n^2 \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} G_{\mathbf{q}} + \right. \\ &\left. + 3 \left[ \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} G_{\mathbf{q}} \right]^2 \right) - \frac{1}{2} \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} \ln G_{\mathbf{q}}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $G_{\mathbf{q}}$  – корреляционная функция флуктуаций,  $G_{\mathbf{q}} = \langle \delta\psi_{\mathbf{q}} \delta\psi_{-\mathbf{q}} \rangle$ , и коэффициент  $\beta_n$  зависит от типа структуры ( $\beta_1 = 6$ ,  $\beta_3 = 10$ ,  $\beta_6 = 15$ ).

Для того, чтобы описать переход из неупорядоченной фазы в упорядоченную, запишем свободную энергию этих двух сосуществующих фаз

$$\frac{\mathcal{F}}{T\rho V} = \int_0^\infty dl \frac{\mu_l^2}{4k} + (1 - \phi) F[\mu_l, 0, G] + \phi F[\mu_l, A_n, G']. \quad (6)$$

Здесь  $1 - \phi$  и  $\phi$  – объемные доли неупорядоченной и упорядоченной фаз, а функционал свободной энергии  $F$  определен в выражении (5). Минимизация (6) по функциям  $\mu_l$ ,  $G_{\mathbf{q}}$ ,  $G'_{\mathbf{q}}$  и переменным  $A_n$  и  $\phi$  дает систему уравнений

$$\frac{\mu_l}{k} + i \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} [\phi G_{\mathbf{q}} + (1 - \phi) G'_{\mathbf{q}}] e^{-q^2 l} + 2i\phi A_n^2 e^{-q_0^2 l} = 0, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} -\tau + i\tau \mathbf{q} + q^2 + \frac{g}{2} \int \frac{d^3 \mathbf{q}'}{(2\pi)^3} G_{\mathbf{q}'} - \frac{1}{G_{\mathbf{q}}} &= 0, \\ -\tau + i\tau \mathbf{q} + q^2 + g A_n^2 + \frac{g}{2} \int \frac{d^3 \mathbf{q}'}{(2\pi)^3} G'_{\mathbf{q}'} - \frac{1}{G'_{\mathbf{q}}} &= 0, \end{aligned} \quad (8)$$

$$-\tau + i\tau \mathbf{q}_0 + q_0^2 + \frac{\beta_n g}{12} A_n^2 + \frac{g}{2} \int \frac{d^3 \mathbf{q}'}{(2\pi)^3} G'_{\mathbf{q}'} = 0, \quad (9)$$

$$F[\mu_l, 0, G] = F[\mu_l, A_n, G']. \quad (10)$$

Вблизи точки перехода корреляционные функции  $G_{\mathbf{q}}$  и  $G'_{\mathbf{q}}$  имеют острый максимум в точке  $|\mathbf{q}| = q_0$  и мы можем выбрать их в форме Бразовского [6]

$$G_{\mathbf{q}}^{-1} = C(|\mathbf{q}| - q_0)^2 + r, \quad (G'_{\mathbf{q}})^{-1} = C'(|\mathbf{q}| - q_0)^2 + r'. \quad (11)$$

Параметры  $r$ ,  $q_0$  и  $C$  могут быть найдены из уравнений (8):

$$r = G_{\mathbf{q}_0}^{-1}, \quad \frac{\partial G_{\mathbf{q}}^{-1}}{\partial \mathbf{q}} \Big|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_0} = 0, \quad C = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G_{\mathbf{q}}^{-1}}{\partial q^2} \Big|_{q=q_0}. \quad (12)$$

Параметры  $r'$  и  $C'$  определяются аналогичными уравнениями для  $G'_{\mathbf{q}}$ . Уравнения (7) – (12) представляют собой полную систему уравнений для параметров сосуществующих упорядоченной и неупорядоченной фаз. Ниже мы решим эту систему для двух границ сосуществования фаз: первая (будем обозначать этот случай индексом 0) – соответствует появлению упорядоченной фазы в

бесконечно малом (но макроскопическом) объеме образца ( $\phi \rightarrow 0$ ), и на второй границе (случай 1) эта фаза распространяется на весь образец ( $\phi \rightarrow 1$ ). В обоих этих случаях система уравнений (7) – (12) упрощается и сводится к уравнениям

$$\begin{aligned} q_0^2 &= \frac{1}{8\pi} \frac{k}{\sqrt{2\tau}} && \text{для случая (0)} \\ 2 \frac{q_0^4}{k} &= A_n^2 + \frac{q_0^2}{4\pi\sqrt{2\tau}} && \text{для случая (1)} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} r' &= -\tau + 3q_0^2 + gA_n^2 + \frac{gq_0^2}{4\pi\sqrt{2\tau'}} && \text{для случая (0)} \\ r &= -\tau + 3q_0^2 + \frac{gq_0^2}{4\pi\sqrt{2\tau}} && \text{для случая (1)} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} r &= -\tau + 3q_0^2 + 2 \frac{g}{k} q_0^4 && \text{для случая (0)} \\ r' &= -\tau + 3q_0^2 + 2 \frac{g}{k} q_0^4 && \text{для случая (1)} \end{aligned} \quad (15)$$

и к уравнениям, которые являются общими для обоих этих случаев:

$$r' = g \left( 1 - \frac{\beta_n}{12} \right) A_n^2, \quad (16)$$

$$\frac{1}{g} (r' - r) (-\tau + 3q_0^2) + 2 \frac{gq_0^8}{k^2} - \frac{1}{2} r' A_n^2 + \frac{q_0^2}{4\pi} \left( \sqrt{\frac{r'}{2}} - \sqrt{\frac{r}{2}} \right) = 0. \quad (17)$$

Эти уравнения решаются в главном порядке по малому параметру  $1/N$ .

Мы нашли, что однофазное состояние может существовать только в случаях  $\tau < \tau^{(0)}$  и  $\tau > \tau^{(1)}$ , где параметры  $\tau^{(0)}$  и  $\tau^{(1)}$  определены выражениями

$$\tau^{(0)} \approx 0.31 \left( \frac{k^3}{g} \right)^{1/4}, \quad \tau^{(1)} \approx 0.46 \left( \frac{k^3}{g} \right)^{1/4}, \quad (18)$$

и соответствующие значения параметра взаимодействия  $\chi$  запишутся как

$$(\chi N)^{(0)} \approx 2 + 0.74N^{-1/4}, \quad (\chi N)^{(1)} \approx 2 + 1.1N^{-1/4} \quad (19)$$

Случай  $\tau < \tau^{(0)}$  соответствует однородной неупорядоченной фазе, а  $\tau > \tau^{(1)}$  – ламеллярной. В промежуточной области  $\tau^{(0)} < \tau < \tau^{(1)}$  эти две фазы сосуществуют друг с другом. В точке перехода неупорядоченная–двухфазная система,  $\tau = \tau^{(0)}$ , амплитуда  $A_1$  скачком возрастает от нуля в неупорядоченной фазе до значения

$$A_1^{(0)} \approx 0.53(k/g)^{1/4} \approx 0.45N^{-1/4} \quad (20)$$

в ламеллярной. Волновой вектор в этой точке

$$q_0^{(0)} \approx (\tau^{(0)}/3)^{1/2} \approx 0.35N^{-5/8} \quad (21)$$

В точке перехода двухфазная – ламеллярная система,  $\tau = \tau^{(1)}$ , ламеллярная фаза распространяется на весь объем образца с амплитудой

$$A_1^{(1)} \approx 0.61(k/g)^{1/4} \approx 0.51N^{-1/4}, \quad (22)$$

и волновым вектором

$$q_0^{(1)} \approx (\tau^{(1)}/3)^{1/2} \approx 0.43N^{-5/8} \quad (23)$$

Мы также нашли численное решение уравнений (7) – (10), которое показывает, что свободная энергия ламеллярной фазы всегда меньше энергии гексагональной. Заметим, что эти уравнения не имеют решения для *bcc*-структуры, поскольку параметр  $\tau'$  в уравнении (16) становится отрицательным при  $\beta_6 = 15$ .

С теоретической точки зрения следует особо выделить, что случайность последовательности блоков сополимера не разрушает дальнего порядка – в системе возникает регулярная ламеллярная структура. Поведение такой системы коренным образом отличается от поведения обычных неупорядоченных твердых тел, в которых отсутствует дальний порядок. Это связано с одномерным характером случайной последовательности мономеров в цепочке, которая может подстроить свою трехмерную конформацию к регулярной ламеллярной структуре. Заметим, что упорядоченная фаза упруго реагирует на малые деформации, которые не разрушают структуры. Существуют термодинамические “перескоки” цепей между различными доменами, которые искажают дальний порядок ламеллей на больших масштабах [7].

Область сосуществования двух фаз имеет особый экспериментальный интерес, поскольку при изменении температуры можно менять равновесный объем полимерного кристалла, плавающего в полимерной жидкости.

- 
1. E.I.Shakhnovich and A.M.Gutin, *J. Phys. France* **50** 1843 (1989).
  2. С.В.Панюков, С.И.Кучанов, *ЖЭТФ* **99**, 659 (1991).
  3. L.Leibler, *Macromolecules* **13**, 1602 (1980).
  4. A.V.Dobrynin and I.Ya.Erukhimovich, *J. Phys. I France* **5**, 365 (1995).
  5. А.В.Добрынин, И.Я.Ерухимович, *Письма в ЖЭТФ* **53**, 547 (1991).
  6. С.А.Бразовский, *ЖЭТФ* **68**, 175 (1975).
  7. П.Де Жен, *Идеи скейлинга в физике полимеров*, М.: Мир, 1982.