

МИКРОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ В ПОЛИБЛОЧНЫХ СОПОЛИМЕРАХ

С. В. Панюков^а, И. И. Потемкин^б^а Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
117924, Москва, Россия^б Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 ноября 1996 г.

Построена фазовая диаграмма полиблочного сополимера, которая содержит области сосуществования фаз с различной симметрией суперструктур с периодически изменяющейся в пространстве плотностью мономеров данного типа. В приближении среднего поля вычислены параметры таких суперструктур и показано, что их волновой вектор непрерывно изменяется с изменением температуры.

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к гетерополимерным системам, состоящим из двух и более типов мономеров, связан с возможностью образования ими периодических суперструктур. Такие структуры были впервые предсказаны и в дальнейшем подробно изучены в случае, если полимер имеет однотипные молекулы, состоящие из двух блоков, мономеры которых «не любят» друг друга [1]. Вопрос о возможности формирования суперструктур полиблочными сополимерами оставался пока открытым. Была высказана гипотеза об образовании такой структуры переходом третьего рода [2, 3]. В дальнейшем было сделано замечание, что при большой асимметрии состава полимера этот непрерывный переход должен смениться на переход первого рода [4, 5]. В работе [5] была предложена фазовая диаграмма полиблочного сополимера, состоящего из звеньев двух типов.

Основным отличием полиблочных сополимеров от изученных ранее монодисперсных полимерных систем является возможность локального изменения их молекулярно-структурного распределения, которая описывается так называемыми нелокальными членами в функционале свободной энергии [2, 3, 6]. В данной статье мы покажем, что этот эффект приводит к существенному изменению фазовой диаграммы системы по сравнению с результатами работы [5]. В приближении среднего поля мы построим фазовую диаграмму полиблочного сополимера, состоящего из двух типов мономеров с марковским распределением длин блоков, и покажем, что при изменении температуры система испытывает серию переходов первого рода в фазы с различной симметрией суперрешетки. Особенностью полиблочных гетерополимеров является наличие температурных областей, в которых различные фазы сосуществуют друг с другом, а их относительный объем изменяется с изменением температуры. Как амплитуды, так и волновые векторы таких суперструктур существенно зависят от температуры.

2. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

Рассмотрим расплав гетерополимерных цепей с марковской статистикой звеньев A и B , для которых вероятность (матрица перехода) ν_{ij} того, что звено типа $j = A, B$ следует по цепочке за звеном типа i и не зависит от удаленных по цепочке звеньев. Средняя плотность ρ_i звеньев заданного типа i и средняя длина блоков N для таких цепей выражаются через элементы матрицы перехода ν [3]:

$$\bar{\rho}_A = \frac{\nu_{BA}}{\nu_{AB} + \nu_{BA}} \rho, \quad \bar{\rho}_B = \frac{\nu_{AB}}{\nu_{AB} + \nu_{BA}} \rho, \quad N = \frac{1}{\nu_{AB} + \nu_{BA}}. \quad (1)$$

Мы будем предполагать, что длина блока N мала по сравнению со средней длиной цепи, т. е. каждая цепочка содержит большое число блоков. В силу условия несжимаемости, $\rho_A(\mathbf{x}) + \rho_B(\mathbf{x}) = \rho$, где ρ — полная плотность мономеров. Отклонения $\Delta\rho_A(\mathbf{x}) = -\Delta\rho_B(\mathbf{x})$ плотности мономеров заданного типа от их средней величины удобно описывать безразмерным параметром порядка

$$\psi(\mathbf{x}) = \Delta\rho_A(\mathbf{x})/\rho, \quad \rho = \bar{\rho}_A + \bar{\rho}_B. \quad (2)$$

В дальнейшем мы покажем, что в рассматриваемой системе имеется критическая точка, соответствующая симметричному составу полимера: $\bar{\rho}_A = \bar{\rho}_B$. Вблизи этой точки переход в пространственно-неоднородную фазу происходит как переход первого рода, близкий ко второму. Поэтому вблизи этой точки свободная энергия расплава полиблочных цепей может быть разложена по степеням параметра порядка (2). Поскольку разложение производится относительно пространственно-однородного состояния, удобно рассматривать свободную энергию системы заданного объема V , находящуюся при температуре T ,

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}[\psi]}{\rho T} = & \frac{1}{2} \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} (\chi_c - \chi + a^2 q^2) \psi_{\mathbf{q}} \psi_{-\mathbf{q}} - \\ & - \frac{\lambda}{6} \int \delta \left(\sum_{i=1}^3 \mathbf{q}_i \right) \prod_{i=1}^3 \psi_{\mathbf{q}_i} \frac{d^3 \mathbf{q}_i}{(2\pi)^3} + \frac{g}{24} \int \delta \left(\sum_{i=1}^4 \mathbf{q}_i \right) \prod_{i=1}^4 \psi_{\mathbf{q}_i} \frac{d^3 \mathbf{q}_i}{(2\pi)^3} + \\ & + \frac{k}{4V} \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 \mathbf{q}'}{(2\pi)^3} \frac{\psi_{\mathbf{q}} \psi_{-\mathbf{q}} \psi_{\mathbf{q}'} \psi_{-\mathbf{q}'}}{a^2 [q^2 + (q')^2]} \end{aligned} \quad (3)$$

как функционал фурье-компонент безразмерного параметра порядка

$$\psi_{\mathbf{q}} = \int dx \psi(\mathbf{x}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{x}). \quad (4)$$

Зависимость от температуры входит в свободную энергию через безразмерный параметр взаимодействия мономеров χ , χ_c — его критическое значение, соответствующее спинодали (границе устойчивости) пространственно-однородного состояния. Отметим, что потеря устойчивости (соответствующая потере положительной определенности квадратичного по ψ члена в свободной энергии (3)) имеет место при $\chi = \chi_c$ на нулевом волновом векторе. Как было отмечено в работах [2, 3], в случае полидисперсных полимерных систем этот факт еще не означает появления новой пространственно-однородной фазы (макрофазного расслоения полимерного расплава), как это имеет место в случае монодисперсных систем.

Первые три члена в выражении (3) имеют вид обычного разложения Ландау свободной энергии, причем коэффициент λ при кубическом члене обращается в нуль в критической точке $\bar{\rho}_A = \bar{\rho}_B$. Последний «нелокальный» член ($\sim k$), который не учитывался в работе [7], описывает эффекты, связанные с наличием полидисперсности вследствие конечной ширины распределения длин блоков. Этот член дает проигрыш энергии вследствие локального изменения распределения длин блоков для создания неоднородности плотности $\Delta\rho_A(\mathbf{x})$ с характерным пространственным масштабом порядка обратного волнового вектора неоднородности q^{-1} . Поскольку в создании такой неоднородности участвуют только блоки с характерным размером q^{-1} , эта неоднородность эффективно «отсасывает» цепи с такими блоками из окружающего пространства. В случае полидисперсных систем этот эффект приводит к обеднению распределения длин блоков во всем объеме вне этой неоднородности и, как следствие, к эффективному взаимодействию двух (или более) неоднородностей сколь угодно далеко удаленных друг от друга. В данной работе мы не обсуждаем процессы установления термодинамического равновесия на масштабе q^{-1} , которые могут быть довольно продолжительными при малых q .

Параметры λ , g и k разложения Ландау свободной энергии (3) находятся с помощью микроскопической теории [3]:

$$\lambda = \frac{3}{4N} \frac{1-2f}{f^2(1-f)^2}, \quad g = \frac{3}{8N} \frac{5-16f(1-f)}{f^3(1-f)^3}, \quad k = \frac{1}{4N^2} \frac{1}{f^3(1-f)^3}, \quad (5)$$

здесь N — среднее число мономеров блока и $f = \bar{\rho}_A/\rho$ — доля мономеров заданного типа A . В случае $f = 1/2$ (т.е. $\bar{\rho}_A = \bar{\rho}_B$) коэффициент λ при кубическом члене обращается в нуль вследствие симметрии системы относительно замены типов мономеров. Параметр $a = b(\chi_c N)^{1/2}$ может быть выражен через размер мономера b и критическое значение параметра взаимодействия $\chi_c = 1/2Nf(1-f)$.

3. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА

При наличии микрофазного расслоения равновесное значение параметра порядка $\psi(\mathbf{x})$ находится из условия минимума свободной энергии (3). При выполнении минимизации мы учтем, что система может находиться как в однофазном, так и в двухфазном состояниях. Рассмотрим сначала однофазное состояние полимера. Вблизи линии фазового перехода параметр порядка может быть представлен в виде суперпозиции n плоских волн с волновыми векторами \mathbf{q}_k , $|\mathbf{q}_k| = q$ ($n = 0, 1, 3$ и 6 соответственно для изотропной, ламеллярной, гексагональной и объемно-центрированной кубической фаз) [1]:

$$\psi_{\mathbf{q}}|_n = \frac{A_n}{\sqrt{n}} \sum_{k=1}^n [\delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_k) + \delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}_k)]. \quad (6)$$

Подставляя это выражение в уравнение (3), мы представим свободную энергию фазы с заданным числом n плоских волн:

$$\frac{\mathcal{F}_n}{T\rho V} = F_n[q, A_n] + \frac{k}{2} \frac{A_n^4}{a^2 q^2} \quad (7)$$

в виде суммы локального

$$F_n [q, A_n] \equiv (\chi_c - \chi + a^2 q^2) A_n^2 - \frac{\lambda_n}{6} A_n^3 + \frac{g_n}{24} A_n^4 \quad (8)$$

и нелокального вкладов. Здесь $\lambda_1 = 0$, $g_1 = 6g$ в случае ламеллярной фазы, $\lambda_6 = 4\lambda\sqrt{6}/3$, $g_6 = 15g$ для объемно-центрированной кубической фазы и $\lambda_3 = 4\lambda\sqrt{3}/3$, $g_3 = 10g$ для гексагональной фазы. Минимизируя полученную свободную энергию по амплитуде A_n и волновому вектору q , находим

$$A_n = \frac{3}{g_n} \left[\frac{\lambda_n}{2} - 3\sqrt{2k} + \sqrt{\left(\frac{\lambda_n}{2} - 3\sqrt{2k}\right)^2 + \frac{4g_n}{3}(\chi - \chi_c)} \right], \quad (9)$$

$$aq = [kA_n/2]^{1/4}.$$

Таким образом, в однофазной области как амплитуда, так и волновой вектор структуры монотонно возрастают с увеличением параметра взаимодействия χ . Следует отметить, что при достаточно больших значениях χ период структуры становится порядка размера блока и в рассматриваемой системе возникают доменные структуры с четко выраженными границами. В этом случае для описания таких структур гармонического приближения (6) недостаточно и необходимо учесть также высшие гармоники в разложении параметра порядка $\psi(\mathbf{x})$.

Для описания фазового перехода между двумя фазами n и m следует выписать свободную энергию системы с двумя сосуществующими фазами с волновыми векторами q_n и q_m . В каждой из этих фаз фурье-компонента параметра порядка определена выражениями (6) с числом плоских волн равным соответственно n и m . Подставляя этот параметр порядка в выражение (3), находим свободную энергию двухфазной системы:

$$\frac{\mathcal{F}_{nm}}{TV} = \phi F_n [q_n, A_n] + (1 - \phi) F_m [q_m, A_m] +$$

$$+ k \left(\frac{\phi^2 A_n^4}{2a^2 q_n^2} + \frac{2\phi(1 - \phi) A_n^2 A_m^2}{a^2 (q_n^2 + q_m^2)} + \frac{(1 - \phi)^2 A_m^4}{2a^2 q_m^2} \right). \quad (10)$$

Здесь ϕ и $1 - \phi$ — объемные доли, занимаемые соответственно фазами n и m , а безразмерная свободная энергия F_n определена в уравнении (8). Первые два слагаемых в выражении (10) дают локальные вклады каждой из фаз в свободную энергию и пропорциональны объемам $V_n = \phi V$ и $V_m = (1 - \phi)V$ этих фаз. Последнее слагаемое описывает эффекты перераспределения цепей с различными длинами блоков между двумя сосуществующими фазами и включает вклад в свободную энергию, пропорциональный произведению объемов этих фаз. Минимизация свободной энергии (10) по параметрам таких фаз выполнена в Приложении А, где, в частности, показано, что величины волновых векторов в сосуществующих фазах должны совпадать: $q_n = q_m = q$. Минимизация функционала (10) по ϕ и q дает зависимость волнового вектора от параметра взаимодействия (температуры) χ :

$$3a^2 q^2 = \chi - \chi_c + \frac{\lambda_m}{4} A_m - \frac{g_m}{12} A_m^2, \quad (11)$$

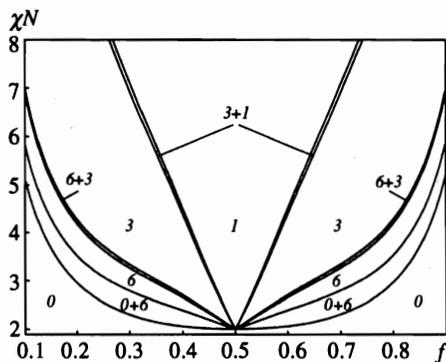


Рис. 1. Фазовая диаграмма расплава марковского полиблочного сополимера в переменных $(\chi N - f)$, где χ — параметр взаимодействия, N — среднее число мономеров в блоке, f — состав полимера. Цифры показывают области существования различных фаз: 0 — изотропной, 1 — ламеллярной, 3 — гексагональной и 6 — объемноцентрированной кубической

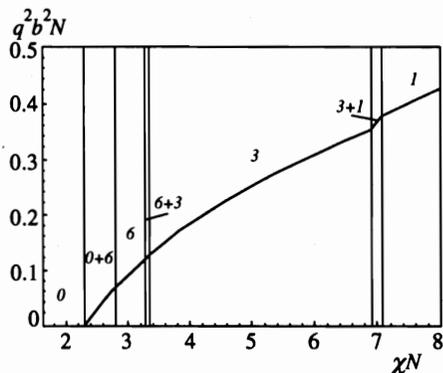


Рис. 2. Зависимость волнового вектора q периодической суперструктуры от температуры (параметра взаимодействия χ) при $f = 0.3$. Обозначения те же, что и на рис. 1

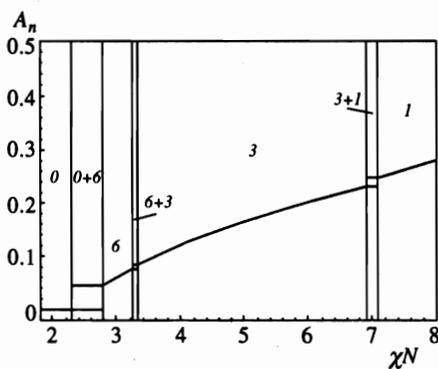


Рис. 3. Зависимость амплитуд A_n суперструктур от температуры при $f = 0.3$. Обозначения те же, что и на рис. 1

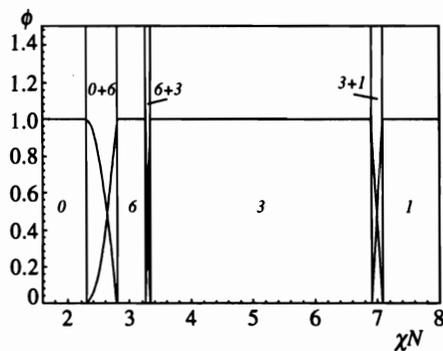


Рис. 4. Объемные доли ϕ , занимаемые каждой из фаз при $f = 0.3$. Обозначения те же, что и на рис. 1

а также объемную долю фазы n

$$\phi = \frac{2a^4 q^4 / k - A_m^2}{A_n^2 - A_m^2} \quad (12)$$

В области сосуществования двух фаз их амплитуды A_n и A_m находятся из условия минимума свободной энергии (10). Как показано в Приложении А, они не зависят от χ и доли ϕ . Согласно уравнению (12), объемная доля фазы n изменяется от 0 до 1 при изменении параметра взаимодействия χ .

Фазовая диаграмма системы в переменных $(\chi N - f)$ приведена на рис. 1. Цифры

соответствуют различным типам фаз: 0 — изотропной, 1 — ламеллярной, 3 — гексагональной и 6 — объемно-центрированной кубической. Основным отличием этого рисунка от фазовой диаграммы расплава монодисперсных диблоксополимеров [1] является наличие поясков сосуществования двух фаз. Впервые наличие таких областей в системе полидисперсных гетерополимеров было предсказано в работе [8]. Следует отметить широкую область сосуществования изотропной и объемно-центрированной кубической фаз и относительную узость областей сосуществования остальных фаз. Более детальная информация о свойствах сосуществующих фаз находится из исследования температурной зависимости их параметров — волнового вектора q , величина которого одинакова в обоих сосуществующих фазах, и амплитуд суперструктур в каждой из этих фаз. Зависимость волнового вектора суперструктур от параметра χ в случае $f = 0.3$ приведена на рис. 2 в переменных $(q^2 b^2 N - \chi N)$. Вертикальные линии отмечают значения χ для начала и конца соответствующих переходов между различными фазами ($\phi = 0$ и $\phi = 1$, соответственно). Отметим, что величина q непрерывно увеличивается с ростом параметра χ и при больших χ становится порядка размера блока. На рис. 3 приведены зависимости амплитуд A_n всех фаз от χ в случае $f = 0.3$. В однофазных областях амплитуда суперструктуры монотонно растет с ростом χ . В двухфазных областях амплитуда не зависит от χ и принимает два значения A_n и A_m , соответствующие двум сосуществующим фазам n и m . Объемные доли, занимаемые каждой из фаз, показаны на рис. 4 как функции параметра взаимодействия χ .

В целом можно констатировать, что учет возможности сосуществования фаз с различной симметрией суперрешетки существенно изменяет фазовую диаграмму системы по сравнению с работой [5], где этот эффект не был принят во внимание.

В заключение этого раздела обсудим справедливость приближений, сделанных в данной работе. Прежде всего отметим, что выражение (3) для свободной энергии выписано в пределе «цепи бесконечной длины», т. е. когда волновой вектор $q \gg 1/bL^{1/2}$, где L — среднее число мономеров в молекуле. С учетом этого эффекта кривая на рис. 2 должна начинаться не с $q = 0$, а с величины $q_{min} \approx 1/(bL^{1/2})$. В рассматриваемом нами случае, когда цепи содержат большое число блоков, величина q_{min} мала и этим эффектом можно пренебречь. Конечность длин цепей существенна также и при рассмотрении эффектов расслоения системы на макроскопические фазы с различной средней плотностью мономеров заданного типа A и B . В системе с малым числом блоков $n_{bl} = L/N$ такое расслоение возможно, поскольку числа мономеров заданного типа у различных цепей могут отличаться на величину порядка $N n_{bl}^{1/2} = (NL)^{1/2}$. Соответствующее изменение плотности мономеров заданного типа для системы со средней концентрацией цепей ρ/L оценивается как

$$\Delta\rho_A \approx (\rho/L)(NL)^{1/2} = \rho/n_{bl}^{1/2}.$$

При малых n_{bl} и большом параметре взаимодействия χ может стать выгодным пространственное разделение таких цепей в различные макроскопические фазы. В обратном пределе больших $n_{bl} \gg 1$ можно пренебречь изменением плотности мономеров двух (или более) сосуществующих фаз.

Влияние эффекта изменения плотностей сосуществующих фаз на фазовую диаграмму диблочного ($n_{bl} = 2$) сополимера изучалось в работе [9] в рамках приближения среднего поля. При этом не учитывался вклад нелокального члена в свободную энергию двухфазной системы, но принимался во внимание вклад этого члена в свободную энергию каждой из фаз. Согласно обсуждению физического смысла нелокальности после

формулы (3) такое приближение соответствует возможности обмена молекул с различными длинами блоков внутри каждой из фаз, но запрещает такой обмен между различными сосуществующими фазами. Такое странное равновесие может установиться только на малых временах; в термодинамическом пределе следует учитывать оба канала установления равновесия. В то же время, как показано в Приложении В, в случае полиблочных сополимеров со средней длиной молекул $L \gg N$ можно пренебречь эффектом изменения средних плотностей мономеров в каждой из фаз и единственным эффектом, который приводит к качественному изменению фазовой диаграммы по сравнению со случаем монодисперсного расплава диблоксополимеров [1], является эффект нелокальности.

При получении выражения (3) для свободной энергии мы пренебрегли также зависимостью вершин λ и g от волновых векторов. Возможность такого приближения связана с тем, что в области применимости разложения Ландау (3) характерные значения волнового вектора суперструктуры малы по сравнению с обратным гауссовым размером блока. Поэтому учет в работе [5] соответствующих зависимостей коэффициентов разложения Ландау является заведомым превышением точности вычислений.

Флуктуационные поправки к теории среднего поля были рассмотрены в работе [10] в случае симметричного сополимера с $f = 1/2$. Было показано, что эти поправки малы по параметру $1/N^{1/4}$ и приводят к зарождению суперструктуры из изотропной фазы с малой по этому параметру, но конечной величиной волнового вектора.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы показали в приближении самосогласованного поля, что с изменением температуры расплав полиблочных сополимеров испытывает последовательность переходов первого рода в микрофазно-расслоенные состояния с конечной величиной волнового вектора, которая непрерывно изменяется от нуля до характерного размера блока $aN^{1/2}$, см. рис. 2. Отметим, что аналогичное заключение, сделанное в работах [2, 3], было основано на предположении о наличии перехода третьего рода, который в действительности описывает спинодальный распад пространственно-однородного состояния системы при $\chi = \chi_c$. Нетрудно показать, что свободная энергия рассмотренных нами двухфазных состояний лежит ниже энергии однофазного пространственно-неоднородного состояния. Поэтому термодинамический переход с образованием микрофазно-расслоенной фазы происходит путем образования равновесных зародышей новой фазы в старой фазе. С ростом параметра взаимодействия χ объем этих зародышей растет, пока новая фаза не займет весь объем системы, см. рис. 4. Таким образом, имеется конечный интервал температур, в котором обе фазы сосуществуют друг с другом.

Отметим, что с точки зрения общей теории фазовых переходов расплав марковских сополимеров является системой с вмороженной («quenched») случайностью. Хорошо известно, что в случае твердых тел, в которых случайное распределение взаимодействий зафиксировано в трехмерном пространстве, такие системы демонстрируют поведение типа локализации или стекла. Принципиальным отличием полимерных систем является то, что случайной является только одномерная последовательность мономеров вдоль цепи, в то время как цепочка может принимать произвольные пространственные конфигурации и находиться в любой области пространства системы. Наличие такой трансляционной инвариантности приводит к возможности формирования регулярной трех-

мерной структуры в полимерах со случайной последовательностью мономеров вдоль цепи. Мы не обсуждаем здесь эффект обычных термодинамических флуктуаций, который приводит к разрушению дальнего кристаллического порядка на больших масштабах, аналогично жидкокристаллическим системам [11].

Отметим, что использованное нами общее выражение (3) для функционала свободной энергии не связано с конкретным выбором модели марковского сополимера, для которой параметры функционала Гинзбурга–Ландау определяются выражениями (5). Поэтому основные результаты данной работы остаются справедливыми для полиблочного сополимера произвольной структуры.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Минимизация свободной энергии

Выполним минимизацию свободной энергии (10) по параметрам обеих фаз n и m . В случае перехода из изотропной фазы с $n = 0$ имеем $q_0 = 0$, а величина волнового вектора в новой фазе определяется выражением

$$q_m^4 = k(1 - \phi)A_m^2 / 2a^4. \quad (\text{A.1})$$

Рассмотрим теперь случай перехода между фазами с различной симметрией суперрешетки с $n \neq 0$ и $m \neq 0$. Условия минимума свободной энергии по волновым векторам q_n и q_m этих суперструктур имеют соответственно вид

$$\frac{k\phi A_n^2}{2a^4 q_n^4} + \frac{2k(1 - \phi)A_m^2}{a^4(q_n^2 + q_m^2)^2} = 1, \quad \frac{k(1 - \phi)A_m^2}{2a^4 q_m^4} + \frac{2k\phi A_n^2}{a^4(q_n^2 + q_m^2)^2} = 1. \quad (\text{A.2})$$

Решение этих уравнений легко находится:

$$q^4 \equiv q_n^4 = q_m^4 = k [\phi A_n^2 + (1 - \phi)A_m^2] / 2a^4. \quad (\text{A.3})$$

Отметим, что выражение (A.1) может рассматриваться как частный случай формулы (A.3), поскольку в изотропной фазе $A_0 = 0$. С учетом равенства волновых векторов в сосуществующих фазах с $n \neq 0$ и $m \neq 0$ и выражения (A.3) условия минимума свободной энергии (3) по A_n и A_m принимают вид

$$\begin{aligned} 2(\chi - \chi_c + 3a^2q^2) - \lambda_n A_n / 2 + g_n A_n^2 / 6 &= 0, \\ 2(\chi - \chi_c + 3a^2q^2) - \lambda_m A_m / 2 + g_m A_m^2 / 6 &= 0, \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

а минимизация свободной энергии по ϕ дает уравнение

$$\begin{aligned} (\chi - \chi_c + 3a^2q^2)A_n^2 - \lambda_n A_n^3 / 6 + g_n A_n^4 / 24 &= \\ = (\chi - \chi_c + 3a^2q^2)A_m^2 - \lambda_m A_m^3 / 6 + g_m A_m^4 / 24. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Подставляя комбинацию $\chi - \chi_c + 3a^2q^2$ из двух уравнений (A.4) соответственно в правую и левую части уравнения (A.5), находим уравнения для амплитуд A_n и A_m :

$$\begin{aligned} -3\lambda_n A_n + g_n A_n^2 &= -3\lambda_m A_m + g_m A_m^2, \\ -2\lambda_n A_n^3 + g_n A_n^4 &= -2\lambda_m A_m^3 + g_m A_m^4. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Наиболее важным следствием этих уравнений является отсутствие зависимости обеих амплитуд от ϕ и χ . Мы приходим к выводу о том, что амплитуды двух сосуществующих фаз не изменяются с температурой.

В случае перехода из ламеллярной в гексагональную фазу $\lambda_1 = 0$ и решение уравнений (А.6) имеет вид

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{\lambda_3}{g_3} \left[\frac{15}{2} (7 + 3\sqrt{6}) \right]^{1/2} \simeq 10.37 \frac{\lambda_3}{g_3}, \\ A_3 &= \frac{\lambda_3}{g_3} \left(6 + \frac{3}{2}\sqrt{6} \right)^{1/2} \simeq 9.67 \frac{\lambda_3}{g_3}. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

а при переходе из гексагональной в кубическую фазу амплитуды A_3 и A_6 находятся с помощью численного решения уравнений (А.6)

$$\begin{aligned} A_3 &\simeq 3.48 \frac{\lambda_3}{g_3}, \\ A_6 &\simeq 3.17 \frac{\lambda_3}{g_3}. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Разрешая второе из уравнений (А.4) относительно q , находим зависимость волнового вектора суперструктуры от температуры, см. выражение (11) в основном тексте статьи. Выражение (12), определяющее вместе с уравнением (11) зависимость объемной доли новой фазы ϕ от параметров взаимодействия, находится из решения уравнения (А.3) относительно ϕ .

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Оценка изменения средней плотности в сосуществующих фазах

Покажем, что для полимерных молекул, содержащих большое число блоков, $n_{bl} = L/N \gg 1$, эффектом изменения средней плотности в сосуществующих фазах можно пренебречь. Физическая картина отсутствия этого эффекта обсуждается в разд. 3. Для описания такого изменения плотности на макроскопических масштабах необходимо в разложении параметра порядка (6) в каждой из фаз учесть также и нулевую гармонику:

$$\psi_{\mathbf{q}}|_n = \Delta_n \delta(\mathbf{q}) + \frac{A_n}{\sqrt{n}} \sum_{k=1}^n [\delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_k) + \delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}_k)]. \quad (\text{B.1})$$

Амплитуды Δ_n и Δ_m характеризуют изменение средней плотности в каждой из сосуществующих фаз n и m и связаны условием постоянства полного числа молекул в системе

$$\phi \Delta_n + (1 - \phi) \Delta_m = 0, \quad (\text{B.2})$$

которое позволяет параметризовать эти амплитуды одним параметром Δ :

$$\Delta_n = (1 - \phi) \Delta, \quad \Delta_m = -\phi \Delta. \quad (\text{B.3})$$

Здесь ϕ и $1 - \phi$ — объемные доли, занимаемые соответственно фазами n и m . Как уже отмечалось в разд. 3, учет конечности длины полимерной цепочки «убирает» сингулярность нелокального слагаемого в свободной энергии (3) на нулевом волновом векторе $\mathbf{q} = 0$ [3]. Поэтому, подставляя параметр порядка для каждой из сосуществующих

фаз в виде (В.1) и (В.3) в функционал (3), получим следующее выражение для свободной энергии двухфазной системы:

$$\frac{\mathcal{F}_{nm}}{TV} = F_{nm} + \delta F(\Delta), \quad F_{nm} \equiv \frac{\mathcal{F}_{nm}}{TV} \Big|_{L \rightarrow \infty}, \quad (\text{В.4})$$

$$\delta F(\Delta) = -\lambda\phi(1-\phi)(A_n^2 - A_m^2)\Delta + \frac{k}{4} \frac{\phi^2(1-\phi)^2\Delta^4}{a^2q_{\min}^2} + \dots,$$

где свободная энергия F_{nm} в пределе $L \rightarrow \infty$ вычислена в (10), $q_{\min}^2 = 1/b^2L$, и разложение δF выписано в главном по Δ и L приближении. Минимизируя δF по параметру Δ и используя полученное в Приложении А выражение (А.3) для q , получим следующие оценки:

$$F_{nm} \sim k^{1/2} [\phi A_n^2 + (1-\phi)A_m^2]^{3/2},$$

$$\delta F \sim (Lk)^{-1/3} \lambda^{4/3} [\phi(1-\phi)]^{2/3} |A_n^2 - A_m^2|^{4/3}. \quad (\text{В.5})$$

Изменением средней плотности в сосуществующих фазах можно пренебречь, если выполняется следующее неравенство:

$$F_{nm} \gg \delta F. \quad (\text{В.6})$$

Для перехода из изотропной в упорядоченную фазу следует положить $A_n = 0$, $A_m \approx \lambda/g$ и $1 - \phi \ll 1$. Поэтому неравенство (В.6) принимает вид

$$1 - \phi \gg (N/L)^{2/5} |1 - 2f|^{6/5}. \quad (\text{В.7})$$

В пределе молекул бесконечной длины, а именно эта модель и рассматривается в данной работе, неравенство (В.6) всегда выполняется и, следовательно, изменением средней плотности при таком переходе можно пренебречь. В случае, если переход происходит из одной упорядоченной фазы (n) в другую упорядоченную фазу (m), неравенство (В.6) принимает вид

$$1 - \phi \ll (L/N)^{1/2} |1 - 2f|^{-3/2} \quad (\text{В.8})$$

и всегда выполняется для достаточно длинных молекул ($c L \geq N$).

Литература

1. L. Leibler, *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980).
2. E. I. Shakhnovich and A. M. Gutin, *J. de Phys.* **50**, 1843 (1989).
3. С. В. Панюков, С. И. Кучанов, *ЖЭТФ* **99**, 659 (1991).
4. C. D. Sfatos, E. I. Shakhnovich, and A. M. Gutin, *Phys. Rev. E* **51**, 4727 (1995).
5. H. Angerman, G. Brinke, and I. Erukhimovich, *Macromolecules* **29**, 3255 (1996).
6. G. Fredrickson, S. Milner, and L. Leibler, *Macromolecules*, **25**, 6341 (1992).
7. C. Burger, W. Ruland, and A. Semenov, *Macromolecules* **23**, 3339 (1990).
8. С. В. Панюков, С. И. Кучанов, Письма в *ЖЭТФ* **54**, 499 (1991).
9. I. Erukhimovich and A. Dobrynin, *Macromol. Symp.*, **81**, 253 (1994).
10. С. В. Панюков, И. И. Потемкин, Письма в *ЖЭТФ* **64**, 183 (1996).
11. P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Second Edition, Oxford University Press, Oxford (1993).