

УДК 541.64:537.3

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ОДНОРОДНОГО СОСТОЯНИЯ РАСПЛАВА ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ В ПРИБЛИЖЕНИИ СЛУЧАЙНЫХ ФАЗ

© 2023 г. Ю. А. Криксин^{a,b,*}, Я. В. Кудрявцев^{b,c}

^aИнститут прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук
125047 Москва, Миусская пл., 4, Россия

^bИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^cИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071 Москва, Ленинский пр., 31, Россия

*e-mail: ykriksin@gmail.com

Поступила в редакцию 15.11.2022 г.

После доработки 1.12.2022 г.

Принята к публикации 12.12.2022 г.

Кратко проанализирован вклад И.Я. Ерухимовича (1947–2022) в создание теории микрофазного расслоения диблок- и триблок-сополимеров. В качестве примера применения предложенного им матричного метода расчета корреляционных функций в многокомпонентных полимерных системах рассмотрена задача о вычислении спинодали расплава диблок-сополимера, помещенного в постоянное электрическое поле. Строго показано, что в случае линейной зависимости локальной диэлектрической проницаемости сополимера от параметра порядка условие спинодали остается таким же, как и в отсутствие электрического поля. Для случая более общей квадратичной зависимости вычислена поправка к критическому значению параметра Флори–Хаггинса.

DOI: 10.31857/S2308114723700267, EDN: HRPLXG

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее интересной особенностью блок-сополимеров – макромолекул, состоящих из последовательностей звеньев одинаковой химической природы, является их способность к формированию доменной структуры нанометрового масштаба [1]. Это явление, называемое микрофазным расслоением, изучается уже более полувека [2, 3]. На сегодняшний день разработаны технологии получения наноструктурированных материалов, в которых квазикристаллический порядок сочетается с широкими возможностями дизайна формы и архитектуры изделий, характерными для полимеров. На их основе создаются наноплагины, материалы с памятью формы, ионообменные мембраны, среды для преобразования и хранения энергии, системы доставки лекарств и генетического материала [4–13].

Практическое использование микрофазного расслоения основано на теоретических исследованиях, в которые существенный вклад внесли представители отечественной полимерной школы [14]. Одним из ее ярких представителей был недавно ушедший из жизни профессор И.Я. Ерухимович (1947–2022). В 1979 году [15] им был

предложен матричный метод расчета корреляционных функций для многокомпонентных полимерных систем. Ключевая идея метода состояла в использовании представления Лифшица [16] о том, что в рамках теории среднего поля разрыв химических связей между мономерными звеньями не приводит к существенному изменению объемных взаимодействий между ними. Выделив на этой основе конформационный и объемный вклады в свободную энергию, И.Я. Ерухимович получил изящное соотношение $G^{-1} = g^{-1} - C$ [15] между матрицей G корреляций плотности компонентов изучаемой системы, структурной матрицей g , описывающей корреляции плотности в системе невзаимодействующих цепей той же архитектуры, и матрицей C прямых корреляционных функций “системы разорванных звеньев”. В дальнейшем с помощью этого подхода им было подробно изучено фазовое поведение диблок- и триблок-сополимеров линейной и разветвленной архитектуры [17–23], а также разработана динамическая теория, описывающая поведение флуктуаций в таких системах [24, 25]. Одним из интересных результатов стало предсказание возможности получения нетрадиционных фаз

непосредственно из однородного расплава триблок-сополимера [23], позже подтвержденное среднеполевыми численными расчетами [26]. Другая актуальная идея связана с возможностью использования химически селективного ламеллярного паттерна для получения в тонких пленках диблок- и триблок-сополимеров устойчивой алмазоподобной фазы [27, 28].

Отметим, что эквивалентный формализм для описания микрофазного расслоения блок-сополимеров, основанный на расчете коллективного отклика несжимаемой системы взаимодействующих частиц на приложенное внешнее поле, был развит Лейблером [29]. По аналогии с популярным среднеполевым методом в электронной теории такой подход, следуя де Жене [30], называют “приближением случайных фаз” (RPA). В его основе лежит идея Флори о том, что взаимодействия мономерных звеньев в плотной системе полностью экранируются на масштабе полимерного клубка [31]. Работа [29], в которой Лейблер впервые предсказал возможность потери устойчивости однородного состояния расплава блок-сополимера относительно флуктуаций конечного размера, рост которых и приводит к возникновению доменной структуры сополимера, давно стала классической [32].

В настоящее время считается, что подходы, основанные на RPA, описывают так называемый режим слабой сегрегации блок-сополимеров, когда пространственная неоднородность состава системы невелика [33]. Несмотря на это, RPA остается наиболее развитым аналитическим подходом для описания микрофазного разделения в полимерных системах, включая мультиблок-сополимеры и полиэлектролиты. Отметим работу [34], в которой И.Я. Ерухимович выдвинул идею использования решений, полученных в режиме слабой сегрегации, как начальных значений при итерационном численном решении уравнений самосогласованного поля [35] для произвольной степени несовместимости компонентов полимерной системы.

В своих последних работах, посвященных исследованию поведения блок-сополимеров в переменном электрическом поле [36, 37], И.Я. Ерухимович предложил использовать метод усреднения, который позволяет в широком частотном диапазоне свести действие переменного поля к действию постоянного поля заданной напряженности. Поведение блок-сополимера в постоянном электрическом поле достаточно хорошо изучено [38–47]. Помимо исследования изотропных моделей, принятых в большинстве случаев, включая данную работу, было рассмотрено влияние анизотропии тензора диэлектрической проницаемости [40]. Отметим также публикацию [41], в которой развита теория конформационного по-

ведения изотропно-поляризуемых гибких полимерных цепей в растворах во внешнем электрическом поле.

Отдавая дань памяти профессору Игорю Яковлевичу Ерухимовичу, выдающемуся ученому и нашему давнему коллеге, в настоящей работе мы приводим вывод уравнения спинодали для диблок-сополимера в постоянном электрическом поле с помощью его оригинального подхода [15]. Анализ этого уравнения и его сопоставление с литературными данными, полученными другими теоретическими методами, представляет, на наш взгляд, несомненный методологический интерес.

СПИНОДАЛЬ РАСПЛАВА ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРА В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В настоящем разделе будет получено уравнение спинодали для простейшей системы – расплава диблок-сополимера. Спинодаль здесь понимается как граница в пространстве параметров системы, отделяющая область метастабильности однородного состояния от области, где последнее абсолютно неустойчиво.

Для анализа устойчивости однородной фазы воспользуемся методом RPA. Запишем вклад в свободную энергию системы, связанный с флуктуациями параметра порядка, используя квадратичное приближение

$$\begin{aligned} F(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}) &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \int \Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \phi_\alpha(\mathbf{r}_1) \phi_\beta(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ &= \frac{1}{2(2\pi)^3} \sum_{\alpha,\beta} \int \Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \phi_\alpha(\mathbf{q}) \phi_\beta(-\mathbf{q}) d\mathbf{q}, \end{aligned} \quad (1)$$

где параметр порядка для компонента α ($\alpha = A, B$)

$$\phi_\alpha(\mathbf{r}) = \varphi_\alpha(\mathbf{r}) - f_\alpha \quad (2)$$

определим как разность между локальной объемной долей $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$ компонента α и его средней объемной долей f_α по системе объемом V

$$f_\alpha = V^{-1} \int \varphi_\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3)$$

Введем обозначение

$$\hat{\phi}(\mathbf{q}) = \int \phi(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4)$$

для трехмерного преобразования Фурье действительной функции $\phi(\mathbf{r})$.

В отсутствие электрического поля свободная энергия в представлении Лифшица имеет вид

$$F(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}) = F_{str}(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}) + F^*(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}) \quad (5)$$

Правая часть равенства (5) представляет собой сумму структурного (энтропийного) вклада $F_{str}(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\})$ и энергетического вклада $F^*(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\})$. В этом случае матрицу $\Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, f)$ в правой части со-

отношения (1) можно представить в виде, впервые предложенном И.Я. Ерухимовичем [15]:

$$\Gamma(\mathbf{q}, f) = (\mathbf{g})^{-1}(\mathbf{q}, f) - \mathbf{c}(\mathbf{q}), \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} (\mathbf{g}^{-1})_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, f) &= \int \frac{\delta^2 F_{str}}{\delta\phi_\alpha \delta\phi_\beta} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \\ c_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) &= -\int \frac{\delta^2 F^*}{\delta\phi_\alpha \delta\phi_\beta} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (7)$$

В целях удобства в дальнейшем будем использовать обозначение $f = f_A$.

Матрицу \mathbf{g} , определяемую соотношением (7), можно представить в виде

$$\mathbf{g}(\mathbf{q}, f) = \frac{N}{v} \begin{pmatrix} g_{AA}(q, f) & g_{AB}(q, f) \\ g_{AB}(q, f) & g_{BB}(q, f) \end{pmatrix}, \quad (8)$$

где элементы матрицы \mathbf{g} имеют вид [29]

$$\begin{aligned} g_{AA} &= f^2 f_D(fx), \\ g_{BB} &= (1-f)^2 f_D((1-f)x), \\ g_{AB} &= f(1-f)\Psi(fx)\Psi((1-f)x), \end{aligned} \quad (9)$$

N – степень полимеризации диблок-сополимера, v – объем мономерного звена,

$$\begin{aligned} f_D(x) &= 2x^{-2}(e^{-x} - 1 + x), \\ \Psi(x) &= x^{-1}(1 - e^{-x}), \\ x &= q^2 R_G^2 = q^2 Na^2/6, \quad q = |\mathbf{q}|. \end{aligned} \quad (10)$$

Величина a в выражении (10) обозначает сегмент Куна, а R_G – радиус инерции блок-сополимера. Обратная к (8) матрица имеет вид

$$(\mathbf{g})^{-1}(\mathbf{q}, f) = \begin{pmatrix} \frac{v}{N} \tilde{g}_{AA}(q, f) & \tilde{g}_{AB}(q, f) \\ \tilde{g}_{AB}(q, f) & \tilde{g}_{BB}(q, f) \end{pmatrix} \quad (11)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{AA} &= g_{BB}/\Delta, \\ \tilde{g}_{BB} &= g_{AA}/\Delta, \quad \Delta = g_{AA}g_{BB} - g_{AB}^2 \\ \tilde{g}_{AB} &= -g_{AB}/\Delta \end{aligned} \quad (12)$$

Второе слагаемое в представлении Лифшица (5) включает энтропийный вклад и объемные взаимодействия системы разорванных звеньев

$$\begin{aligned} F^*({\phi}_\gamma(\mathbf{r})) &= V^{-1} \int \left[(1 - \phi(\mathbf{r})) \ln(1 - \phi(\mathbf{r})) - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\alpha, \beta} \frac{1}{2} k_{\alpha\beta} \phi_\alpha(\mathbf{r}) \phi_\beta(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (13)$$

где $\phi(\mathbf{r}) = \phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r})$, $k_{\alpha\beta}$ – безразмерные коэффициенты, описывающие объемные взаимодействия компонентов α и β , V – объем системы. От-

метим, что указанные коэффициенты связаны с параметром Флори–Хаггинса χ_{AB} равенством

$$\chi_{AB} = \frac{1}{2}(k_{AA} + k_{BB}) - k_{AB} \quad (14)$$

Матрица \mathbf{c} , определяемая вторым равенством (7), может быть представлена в виде

$$c_{\alpha\beta} = v \left(k_{\alpha\beta} - \frac{1}{1-\phi} \right) \quad (15)$$

В приближении несжимаемости полимерного расплава ($\phi \rightarrow 1$)

$$\phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r}) = 1, \quad \phi_A(\mathbf{r}) = -\phi_B(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) \quad (16)$$

матрица (6) становится вырожденной, и система характеризуется единственным параметром порядка $\phi(\mathbf{r})$. Коэффициент при квадратичном члене в разложении свободной энергии по степеням параметра порядка $\phi(\mathbf{r})$ в этом случае равен $N^{-1}\Phi(q, f) - 2\chi_{AB}$, а условие потери устойчивости однородного состояния соответственно приобретает вид

$$\Phi(q, f) - 2\tilde{\chi} = 0, \quad (17)$$

для некоторого значения волнового числа q , где $\tilde{\chi} = \chi_{AB}N$,

$$\begin{aligned} \Phi(q, f) &= \tilde{g}_{AA}(q, f) + \tilde{g}_{BB}(q, f) - 2\tilde{g}_{AB}(q, f) = \\ &= \frac{g_{AA}(q, f) + g_{BB}(q, f) + 2g_{AB}(q, f)}{g_{AA}(q, f)g_{BB}(q, f) - g_{AB}^2(q, f)}. \end{aligned} \quad (18)$$

Очевидно, что в качестве такого значения q следует выбрать

$$q^*(f) = \arg \min_{q>0} \Phi(q, f). \quad (19)$$

Уравнение спинодали в переменных $(f, \tilde{\chi})$ имеет вид

$$\Phi(q^*(f), f) - 2\tilde{\chi} = 0 \quad (20)$$

В присутствии электрического поля выражение (5) для свободной энергии принимает вид суммы трех слагаемых

$$\begin{aligned} F({\phi}_\gamma(\mathbf{r})) &= F_{str}({\phi}_\gamma(\mathbf{r})) + \\ &+ F^*({\phi}_\gamma(\mathbf{r})) + F_{el}({\phi}_\gamma(\mathbf{r})), \end{aligned} \quad (21)$$

где последнее из них описывает вклад электрического поля

$$F_{el}({\phi}_\gamma(\mathbf{r})) = -\frac{\epsilon_0}{2nk_B T} \int d\mathbf{r} \epsilon |\mathbf{E}|^2 \quad (22)$$

Здесь $\epsilon = \epsilon(\mathbf{r})$ обозначает локальную диэлектрическую проницаемость среды, ϵ_0 – диэлектрическую проницаемость вакуума, $\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{r})$ – локальную напряженность электрического поля, n – число цепей сополимера в единице объема, k_B – постоянную Больцмана, T – абсолютную температуру.

Соответственно матрица $\Gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ в правой части (1) приобретает вид

$$\Gamma(\mathbf{q}, f) = (\mathbf{g})^{-1}(\mathbf{q}, f) - \mathbf{c}(\mathbf{q}) + d(\mathbf{q}), \quad (23)$$

а ее элементы определяются равенством

$$d_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \int \frac{\delta^2 F_{el}}{\delta\phi_\alpha \delta\phi_\beta} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (24)$$

Для вычисления матричных элементов выражения (24) представим электрическое поле в виде суммы постоянного однородного внешнего поля \mathbf{E}_0 и поправки к нему в виде градиента добавочного потенциала Ψ

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 - \nabla\Psi(\mathbf{r}) = E_0(\mathbf{e} - \nabla\Psi(\mathbf{r})), \quad (25)$$

$$E_0 = |\mathbf{E}_0|, \quad \mathbf{e} = |\mathbf{E}_0|^{-1}\mathbf{E}.$$

Поле $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению Максвелла

$$\nabla \cdot (\varepsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})) = 0 \quad (26)$$

Уравнение (26) после подстановки правой части верхнего равенства (25) вместо $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ решается численно относительно добавочного потенциала Ψ при соответствующих граничных условиях. Отметим, что в случае однородного диэлектрика имеет место равенство $\nabla\Psi(\mathbf{r}) = 0$ и, следовательно, поле в нем совпадает с внешним полем ($\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0$). В неоднородном диэлектрике поле в последнем отличается от внешнего поля на величину ненулевой поправки $-\nabla\Psi(\mathbf{r})$.

В ряде работ [40] локальная диэлектрическая проницаемость среды аппроксимируется простейшей линейной зависимостью

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_A \phi_A(\mathbf{r}) + \varepsilon_B \phi_B(\mathbf{r}) = \bar{\varepsilon} + (\varepsilon_A - \varepsilon_B)\phi(\mathbf{r}), \quad (27)$$

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_A f_A + \varepsilon_B f_B,$$

которая является приближенным соотношением. В целях большей общности и исчерпывающего рассмотрения квадратичного приближения (1), (6) аппроксимируем локальную диэлектрическую проницаемость среды $\varepsilon(\mathbf{r})$ квадратичной функцией

$$\varepsilon(\mathbf{r}) \cong \tilde{\varepsilon} + \varepsilon_1 \phi(\mathbf{r}) + \varepsilon_2 \phi^2(\mathbf{r}) = \tilde{\varepsilon}[1 + k_1 \phi(\mathbf{r}) + k_2 \phi^2(\mathbf{r})], \quad (28)$$

где $\tilde{\varepsilon}$, ε_1 , ε_2 – коэффициенты разложения локальной диэлектрической проницаемости среды $\varepsilon(\mathbf{r})$ по параметру порядка (16), а

$$k_1 = \tilde{\varepsilon}^{-1}\varepsilon_1, \quad k_2 = \tilde{\varepsilon}^{-1}\varepsilon_2 \quad (29)$$

Квадратичная аппроксимация диэлектрической проницаемости вида (28) была рассмотрена в работах [39, 43, 45, 47]. Отметим, что коэффициенты $\tilde{\varepsilon}$ и ε_1 в (28), вообще говоря, могут быть отличны от значений $\bar{\varepsilon}$ и $\varepsilon_A - \varepsilon_B$ в правой части (27). В зависимости от знака коэффициента ε_2 зависимость (28) принимает различный вид (рис. 1). Соответствующие кривые имеют разные направле-

ния выпуклости либо описывают линейную зависимость.

Подстановка правой части верхнего равенства (25) в левую часть уравнения (26) приводит к уравнению для нормализованного потенциала ψ

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = (\mathbf{e} - \nabla\psi(\mathbf{r}), \nabla \ln \varepsilon(\mathbf{r})), \quad (30)$$

который может быть определен с точностью до постоянной.

С учетом соотношений (25) интеграл (22) можно представить в виде

$$F_{el}(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}) = -\frac{\varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} E_0^2}{2nk_B T} \int d\mathbf{r} (1 + k_1 \phi(\mathbf{r}) + k_2 \phi^2(\mathbf{r})) \times \quad (31)$$

$$\times (1 - 2(\mathbf{e}, \nabla\psi(\mathbf{r})) + |\nabla\psi(\mathbf{r})|^2).$$

Принимая во внимание нулевую постоянную составляющую у градиента $\nabla\psi(\mathbf{r})$ и функции (16), получим

$$\int (\mathbf{e}, \nabla\psi(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = 0, \quad \int \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (32)$$

Перепишем уравнение (30) в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \nabla^{-2}(\mathbf{e} - \nabla\psi(\mathbf{r}), \nabla \ln \varepsilon(\mathbf{r})), \quad (33)$$

где ∇^{-2} – обращение оператора Лапласа на множестве функций с нулевой постоянной составляющей. В обратном пространстве оператору ∇^{-2} , действующему на функцию, соответствует умножение Фурье-образа этой функции на множитель $-q^{-2} = -|\mathbf{q}|^{-2}$ (\mathbf{q} – волновой вектор). Используя итерации

$$\psi_{k+1}(\mathbf{r}) = \nabla^{-2}(\mathbf{e} - \nabla\psi_k(\mathbf{r}), \nabla \ln \varepsilon(\mathbf{r})), \quad (34)$$

$$\psi_0(\mathbf{r}) = 0,$$

можно построить разложение добавочного потенциала $\psi(\mathbf{r})$ и его градиента $\nabla\psi(\mathbf{r})$ по степеням параметра $\phi(\mathbf{r})$.

В первом приближении по $\phi(\mathbf{r})$ добавочный потенциал и его градиент принимают вид

$$\psi(\mathbf{r}) = k_1 \nabla^{-2}(\mathbf{e}, \nabla\phi(\mathbf{r})) + O(\phi^2), \quad (35)$$

$$\nabla\psi(\mathbf{r}) = k_1 \nabla \nabla^{-2}(\mathbf{e}, \nabla\phi(\mathbf{r})) + O(\phi^2).$$

Принимая во внимание выражения (31) и (32), пренебрегая постоянной составляющей и учитывая только члены второго порядка малости по $\phi(\mathbf{r})$, получим

$$F_{el}(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}) \cong -\frac{\varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} E_0^2}{2nk_B T} \int d\mathbf{r} [k_2 |\psi(\mathbf{r})|^2 + \quad (36)$$

$$+ |\nabla\psi(\mathbf{r})|^2 - 2k_1 \phi(\mathbf{r})(\mathbf{e}, \nabla\psi(\mathbf{r}))]$$

Применяя к функциям подынтегрального выражения правой части (36) преобразование Фурье (4) и учитывая (35), имеем

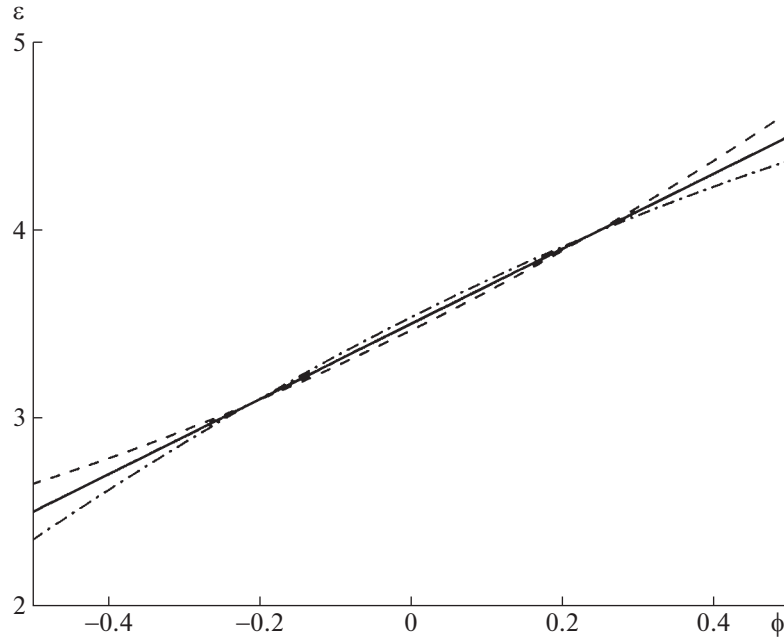


Рис. 1. Зависимость локальной диэлектрической проницаемости от параметра порядка: сплошная линия – линейная зависимость ($\epsilon_2 = 0$); пунктирная линия – квадратичная зависимость ($\epsilon_2 > 0$, выпуклость вниз); штрихпунктирная линия – квадратичная зависимость ($\epsilon_2 < 0$, выпуклость вверх).

$$F_{el}(\{\phi_\gamma(\mathbf{r})\}) \cong -\frac{\epsilon_0 \tilde{\epsilon} E_0^2}{(2\pi)^3 2nk_B T} \int d\mathbf{q} [|\mathbf{q}\hat{\psi}(\mathbf{q})|^2 - 2k_1 \hat{\phi}(\mathbf{q})(\mathbf{e}, \mathbf{q}\hat{\psi}(\mathbf{q})) + k_2 |\hat{\phi}(\mathbf{q})|^2] = \quad (37)$$

$$= \frac{\epsilon_0 \tilde{\epsilon} E_0^2}{(2\pi)^3 2nk_B T} \int d\mathbf{q} (k_1^2 q^{-2}(\mathbf{e}, \mathbf{q})^2 - k_2) |\hat{\phi}(\mathbf{q})|^2.$$

$$|\mathbf{q}| = q_*(f) \quad (41)$$

В присутствии электрического поля ($E_0 \neq 0$) область положительной определенности квадратичной формы задается характером зависимости локальной диэлектрической проницаемости среды $\epsilon(\mathbf{r})$ от параметра порядка $\phi(\mathbf{r})$. В случае линейной зависимости (27) получаем

$$\tilde{\epsilon} = \bar{\epsilon}, \quad k_1 = \bar{\epsilon}^{-1}(\epsilon_A - \epsilon_B), \quad k_2 = 0 \quad (42)$$

Потеря положительной определенности происходит на множестве волновых векторов

$$|\mathbf{q}| = q_*(f), \quad (\mathbf{e}, \mathbf{q}) = 0 \quad (43)$$

В этом случае уравнение спинодали (20) по-прежнему остается справедливым, так как правая часть (39) обращается в нуль при выполнении равенств (42) и (43). На рис. 2 волновые вектора, описываемые равенствами (43), лежат на окружности, принадлежащей плоскости экватора (жирная линия). Таким образом, в квадратичном приближении (1) для свободной энергии множество потери устойчивости однородного состояния сужается до окружности. Попутно установлена справедливость равенства

$$|\mathbf{q}_+(f)| = q_*(f), \quad (44)$$

где в качестве $\mathbf{q}_+(f)$ можно выбрать любой вектор, принадлежащий окружности (43).

С учетом (37) условие для спинодали приобретает вид

$$\Phi(q, f) + D(\mathbf{q}) - 2\tilde{\chi} = 0 \quad (38)$$

для некоторого волнового вектора \mathbf{q} , где

$$D(\mathbf{q}) = \frac{\epsilon_0 \tilde{\epsilon} E_0^2}{2nk_B T} (k_1^2 q^{-2}(\mathbf{e}, \mathbf{q})^2 - k_2) \quad (39)$$

В качестве такого волнового вектора \mathbf{q} следует выбрать

$$\mathbf{q}_+(f) = \arg \min_{\mathbf{q}} [\Phi(q, f) + D(\mathbf{q})] \quad (40)$$

Проанализируем влияние анизотропной поправки $D(\mathbf{q})$ на спинодаль, определяемую уравнением (39). В отсутствие электрического поля ($E_0 = 0$) анизотропная поправка обращается в нуль, и спинодаль определяется классическим уравнением (20). При этом нарушение устойчивости однородного состояния (более точно, условие потери положительной определенности соответствующей квадратичной формы) имеет место в точках сферы (рис. 2):

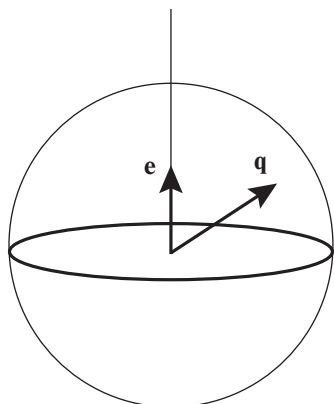


Рис. 2. Сфера (41) волновых векторов \mathbf{q} (тонкая линия) и окружность (43) волновых векторов (полужирная линия), для которых квадратичная форма, описывающая свободную энергию, теряет положительную определенность. Единичный вектор \mathbf{e} указывает направление электрического поля.

Небольшие отклонения в положении точек спинодали, полученные в ходе численных среднеполевых расчетов в работе [42], где исследовали влияние электрического поля на систему и использовали линейную аппроксимацию локальной диэлектрической проницаемости, по-видимому, следует отнести на счет ошибок округления.

Как уже отмечалось выше, в работах ряда исследователей [39, 43, 45, 47] была использована квадратичная аппроксимация локальной диэлектрической проницаемости среды. В связи с этим

рассмотрим более общий случай квадратичной зависимости (28), где $k_2 \neq 0$. Введем обозначения

$$D_0(\mathbf{q}) = \frac{\epsilon_0 \tilde{\epsilon} E_0^2}{2nk_B T} k_1^2, \quad d = \frac{\epsilon_0 \tilde{\epsilon} E_0^2}{2nk_B T} k_2, \quad (45)$$

с использованием которых уравнение (38) приобретает вид

$$\Phi(q, f) + D_0(\mathbf{q}) - d - 2\tilde{\chi} = 0. \quad (46)$$

На множестве векторов (43) неотрицательное слагаемое $D_0(\mathbf{q})$ обращается в нуль. С учетом (44) уравнение спинодали можно записать в виде

$$\tilde{\chi} = \frac{1}{2}(\Phi(q_*(f)) - d). \quad (47)$$

Кривая, задаваемая уравнением (47) в координатах $(f, \tilde{\chi})$, отличается от кривой (20) сдвигом по оси $\tilde{\chi}$ на величину $-d/2$. В итоге получается, что слагаемое в левой части (46), определяемое первым из соотношений (45) и включающее множитель k_1^2 , не влияет на критическое значение параметра $\tilde{\chi}$, а слагаемое d может “работать в обе стороны”. Таким образом, для отрицательных значений ϵ_2 в формуле (28) критическое значение $\tilde{\chi}$ увеличивается, а для положительных — уменьшается (рис. 3). Более подробно эффекты, связанные с представлением (28), обсуждаются в обзоре [47].

Отметим, что поправки к спинодали, обусловленные электрическим полем, достигают на температурной шкале нескольких градусов [46], в то время как для смесей низкомолекулярных веществ

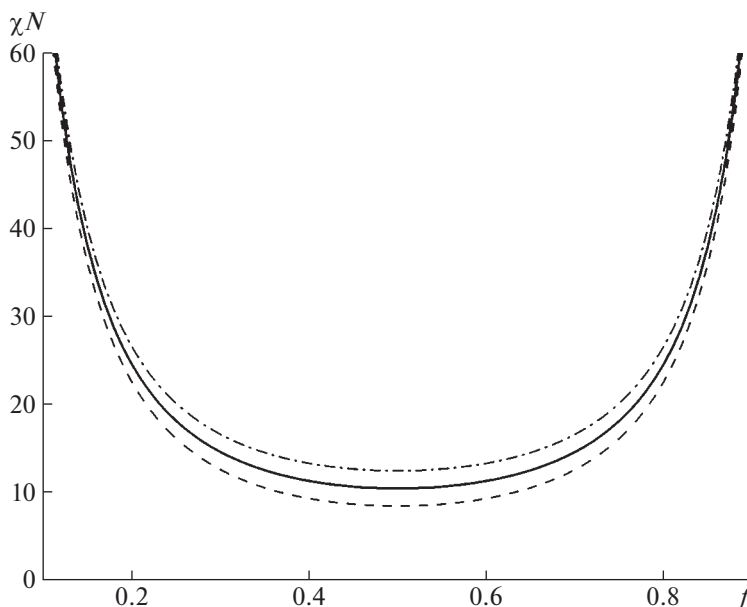


Рис. 3. Спинодаль для расплава диблок-сополимера в зависимости от значений коэффициентов аппроксимации (28): сплошная линия — линейная зависимость ($\epsilon_2 = 0$); пунктирная линия — квадратичная зависимость ($\epsilon_2 > 0$, выпуклость вниз); штрихпунктирная линия — квадратичная зависимость ($\epsilon_2 < 0$, выпуклость вверх).

они не превышают долей градуса [45]. Такое различие связано с тем, что вклад электрического поля (44) обратно пропорционален численной плотности цепей сополимера n , т.е. пропорционален их степени полимеризации N . Кроме того, в случае анизотропных фаз (ламелярная, гексагональная и другие) вклад в свободную энергию (37) зависит от расположения доменов по отношению к направлению поля. Как показали эксперименты для различных ориентаций ламелярной фазы [44], температура перехода порядок—беспорядок снижается. Таким образом, критическое значение эффективного параметра Флори—Хаггинса χ в присутствии электрического поля растет. К сожалению, это не дает исчерпывающей информации о знаке коэффициента ϵ_2 , поскольку положение критической точки может также зависеть от коэффициента при линейном члене в (28), если принять во внимание влияние флуктуаций [43, 45].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В основе проделанного нами теоретического анализа устойчивости однородного состояния диблок-сополимеров лежит подход Лифшица, в котором свободная энергия (21) представлена в виде суммы структурного (энтропийного) вклада и энергетических вкладов системы разорванных звеньев и электрического поля. В приближении случайных фаз эффективным инструментом является матричное представление, впервые предложенное И.Я. Ерухимовичем в 1979 г. Разработанный им формализм оказывается достаточно универсальным и позволяет анализировать не только замкнутые системы сополимеров, но и системы, находящиеся под воздействием внешних полей. Несмотря на то, что рассмотренная нами система (расплав линейного диблок-сополимера) достаточно проста, обобщение производится тривиально путем замены выражений (9) на соотношения, отвечающие сополимерам более сложной архитектуры. Анализ многокомпонентных полимерных расплавов и растворов также возможен в рамках описанного подхода с тем лишь отличием, что в условиях несжимаемости вместо единственного параметра порядка для двухкомпонентных систем приходится учитывать $i-1$ независимых параметров порядка, где i — число компонентов системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект 21-13-00411).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abetz V., Simon P.F.W. // *Advances in Polymer Science* / Ed. by V. Abetz. Berlin: Heidelberg: Springer, 2005. V. 189.
2. Bates C.M., Bates F.S. // *Macromolecules*. 2017. V. 50. № 1. P. 3.
3. Lazzari M., Torneiro M. // *Polymers*. 2020. V. 12. № 4. Art. 869.
4. Cummins C., Lundy R., Walsh J.J., Ponsinet V., Fleury G., Morris M.A. // *Nano Today*. 2020. V. 35. Art. 100936.
5. Chen Y., Xiong S.S. // *Int. J. Extreme Manuf.* 2020. V. 2. № 3. Art. 032006.
6. Yang K.-C., Puneet P., Chiu P.-T., Ho R.-M. // *Acc. Chem. Res.* 2022. V. 55. № 15. P. 2033.
7. Zou Y.D., Zhou X.R., Ma J.H., Yang X.Y., Deng Y.H. // *Chem Soc. Rev.* 2020. V. 49. № 4. P. 1173.
8. Li C., Li Q., Kaneti Y.V., Hou D., Yamauchi Y., Mai Y.Y. // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. № 14. P. 4681.
9. Min J., Barpuzary D., Ham H., Kang G.-C., Park M.J. // *Acc. Chem. Res.* 2022. V. 54. № 21. P. 4024.
10. Kang S., Kim G.-H., Park S.-J. // *Acc. Chem. Res.* 2022. V. 55. № 16. P. 2224.
11. Ma S.H., Hou Y.S., Hao J.L., Lin C.C., Zhao J.W., Sui X. // *Polymers*. 2022. V. 14. № 21. Art. 4568.
12. Liu S.M., Yang Y., Zhang L.B., Xu J.P., Zhu J.T. // *J. Mater. Chem. C*. 2020. V. 8. № 47. P. 16633.
13. Radjabian M., Abetz V. // *Prog. Polym. Sci.* 2020. V. 102. Art. 101219.
14. Theory and Simulation // *Polymer Science A*. 2009. V. 50. № 1. P. 49.
15. Yerukhimovich I.Ya. // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1979. V. 21. № 2. P. 470.
16. Lifshitz I.M. // *Sov. Phys. JETP*. 1969. V. 28. № 6. P. 2408.
17. Yerukhimovich I.Ya. // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1982. V. 24. № 9. P. 2223, 2232.
18. Dobrynin A.V., Yerukhimovich I.Ya. // *Vysokomol. Soed. B*. 1991. V. 32. № 9. P. 663; № 10. P. 743; № 11. P. 852.
19. Dobrynin A.V., Yerukhimovich I.Ya. // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1991. V. 33. № 5. P. 1012.
20. Dobrynin A.V., Yerukhimovich I.Ya. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 2. P. 276.
21. Yerukhimovich I.Ya., Smirnova Yu.G., Abetz V. // *Polymer Science A*. 2003. V. 45. № 11. P. 1093.
22. Tarasenko S.A., Yerukhimovich I.Ya. // *Polymer Science A* 2005. V. 47. № 3. P. 299.
23. Yerukhimovich I.Ya. // *Eur. Phys. J. E*. 2005. V. 18. № 4. P. 383.
24. Yerukhimovich I.Ya., Semenov A.N. // *Sov. Phys. JETP*. 1986. V. 63 № 1. P. 149.
25. Yerukhimovich I.Ya., Kudryavtsev Y.V. // *Eur. Phys. J. E*. 2003. V. 11. № 4. P. 349.
26. Qin J., Bates F.S., Morse D.C. // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 5128.
27. Yerukhimovich I., Kriksin Y.A., ten Brinke G. // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 21. P. 7909.
28. Yerukhimovich I., Kriksin Y.A., ten Brinke G. // *Macromolecules*. 2017. V. 50. 3922.
29. Leibler L. // *Macromolecules*. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
30. de Gennes P.-G. // *J. Phys. (Paris)*. 1970. V. 31. P. 235.

31. *Flory P.* Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, New York: Cornell Univ. Press, 1953. Ch. 13.
32. *Lodge T.P.* // *Macromolecules*. 2020. V 53. № 1. P. 2.
33. *Fredrickson G.H.* // *The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers*. New York: Oxford Univ. Press, 2006.
34. *Kriksin Y.A., Erukhimovich I.Ya., Khalatur P.G., Smirnova Y.G., ten Brinke G.* // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. № 244903.
35. *Matsen M.W., Schick M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 72. № 16. P. 2660.
36. *Erukhimovich I.Ya., Kriksin Yu.A., Kudryavtsev Y.V.* // *Polymer Science A*. 2022. V. 64. № 2. P. 121.
37. *Merekalov A.S., Derikov Y.I., Ezhov A.A., Kriksin Yu.A., Erukhimovich I.Ya., Kudryavtsev Y.V.* // *Polymer*. 2023, V. 264. Art. 125544.
38. *Amundson K., Helfand E., Patel S.S., Quan X., Smith S.D.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 7. P. 1935.
39. *Amundson K., Helfand E., Quan X., Smith S.D.* // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 11. P. 2698.
40. *Gurovich E.* // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 25. P. 7339.
41. *Kolesnikov A.L., Budkov Yu.A., Basharova E.A., Kiselev M.G.* // *Soft Matter*. 2017. V. 13. № 24. P. 4363.
42. *Wu J., Wang X., Ji Y., Hea L., Li S.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 15. P. 10309.
43. *Gunkel I., Stepanow S., Thurn-Albrecht T., Trimper S.* // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 6. P. 2186.
44. *Schoberth H.G., Pester C.W., Ruppel M., Urban V.S., Böker A.* // *ACS Macro Lett.* 2013. V. 2. № 6. P. 469.
45. *Orzechowski K., Adamczyk M., Wólny A., Tsori Y.* // *J. Phys. Chem. B* 2014. V. 118. № 25. P. 7187.
46. *Kathrein C.C., Kipnusu W.K., Kremer F., Böker A.* // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 10. P. 3354.
47. *Tsori Y.* // *Rev. Mod. Phys.* 2009. V. 81. № 4. P. 1471.