

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ РЕГУЛЯРНЫХ МУЛЬТИБЛОЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ: ТЕОРИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

© 2001 г. И. В. Макеева, С. К. Талицких, П. Г. Халатур

Тверской государственный университет  
170002 Тверь, Садовый пер., 35

Поступила в редакцию 28.10.2000 г.

Принята в печать 29.05.2001 г.

На основе метода интегральных уравнений теории жидкости в PRISM-приближении исследованы процессы самоорганизации в системах регулярных мультиблочных АВ-сополимеров с различной длиной цепей и блоков. Внутримолекулярная конформационная структура сополимеров рассчитана методом Монте-Карло. Определены линии спинодалей, исследовано изменение характера (макро-, микро-)фазового разделения в зависимости от плотности системы и размера блоков. Показано, что в области микрофазного разделения зависимость характерного периода структуры от длины блоков немонотонна и имеет минимум, причем положение минимума не зависит от общей длины цепи сополимера.

Сополимеры – макромолекулы, объединяющие два или более сортов атомных группировок с различными химическими свойствами, обладают способностью к самоорганизации в растворах и расплавах. Способность сополимеров к самоорганизации определяется рядом факторов, главным из которых является конкуренция различных взаимодействий между частями сополимера. Формы самоорганизации могут быть чрезвычайно разнообразными (микродоменные структуры, ассоциативные молекулярные сетки и т.д.). Варьируя химическое строение синтезируемых молекул (линейные, разветвленные и т.п.), природу и распределение функциональных групп, можно гибко управлять процессом молекулярной сборки, добиваясь получения сложных регулярныхnanoструктур с теми или иными свойствами. Системы такого рода являются объектами глубокого теоретического изучения на протяжении уже более двадцати лет [1–6]. Однако в теоретическом рассмотрении в основном используются идеализированные модели – сополимеры рассматриваются на базе гауссовых цепей для несжимаемых систем без учета объемных взаимодействий и, как правило, в приближении больших ММ, практически не достижимых в реальном эксперименте.

E-mail: d000184@tversu.ru (Макеева Ирина Владимировна).  
d000192@tversu.ru (Талицких Сергей Константинович).

Методы компьютерного моделирования также широко используются при изучении процессов структурообразования в системах сополимеров. С помощью этих методов удается прогнозировать типы структур, возникающих при самосборке молекул, предсказать возможные сценарии микрофазных переходов как в однокомпонентных системах сополимеров с конкурирующим взаимодействием групп, так и в многокомпонентных смесях. Однако при этом необходимы большие вычислительные затраты, что не позволяет проводить широкие исследования полимерных систем, представляющих интерес с практической точки зрения. Кроме того, моделирование проводят в основном для гетерополимеров с небольшими ММ [7], что ограничивает возможность его применения для проверки теоретических предположений. Наличие крупномасштабных флуктуаций, сопутствующих фазовым переходам, существенно затрудняет реализацию методов прямого компьютерного моделирования [8].

Перспективным направлением в этой области является использование расчетных схем, которые сочетают традиционные принципы компьютерного моделирования и способы более огрубленного описания конденсированных систем, принятые в современных статистических теориях. Речь идет о “полуаналитических” теориях, основанных на чис-

ленном решении нелинейных интегральных уравнений того или иного типа [9, 10]. Такой подход, развитый в статистической физике простых низкомолекулярных жидкостей, в последнее время активно применяется для описания сложных молекулярных систем, включая гетерополимеры [11–16]. В работах [11, 12] проведен детальный и последовательный сравнительный анализ теории Бразовского–Фредриксона–Гельфандса и PRISM-приближения. Показано, что при определенных условиях (для симметричных сополимеров с большими ММ при высокой плотности системы) оба подхода демонстрируют хорошее качественное согласие.

В настоящей работе подобная “гибридная” схема применяется для изучения структурообразования в системах мультиблочных линейных сополимеров. Отдельные макромолекулы моделируются методом Монте–Карло с детализацией, в достаточной степени отражающей основные черты реальных объектов, а среда, образованная ими, описывается на основе теории интегральных RISM-уравнений.

## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили регулярные блочные АВ-сополимеры. Отдельная макромолекула схематически показана на рис. 1. Цепь состоит из  $N$  звеньев. Регулярное (А–В–А–…–В–А–В) распределение блоков по цепи организовано следующим образом: последовательно расположенные участки цепочки, состоящие из одинакового числа звеньев (силовых центров)  $N_{BL}$ , рассматриваются как чередующиеся блоки, состоящие из звеньев А и В. При этом суммарное число звеньев А и В одинаково и равно  $N_A = N_B = N/2$ .

Взаимодействие между звеньями в зависимости от их сорта описывалось либо потенциалом Леннард–Джонса

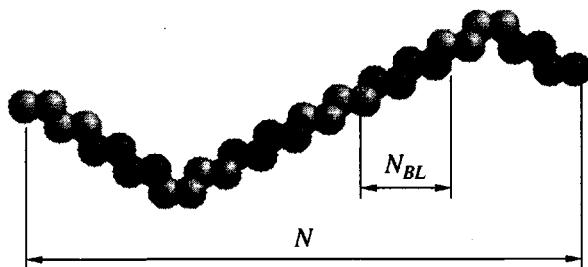
$$u(r_{\alpha\beta}) = 4\epsilon[(\sigma/r_{\alpha\beta})^{12} - (\sigma/r_{\alpha\beta})^6]$$

для взаимно притягивающихся звеньев типа А, либо потенциалом “твердых сфер”

$$u(r_{\alpha\beta}) = \begin{cases} \infty, & r_{\alpha\beta} < \sigma \\ 0, & r_{\alpha\beta} \geq \sigma \end{cases}$$

для пар А–В и В–В. Здесь  $\sigma$  и  $\epsilon$  – обычные параметры, а  $r_{\alpha\beta} = |\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|$  – расстояние между силовыми центрами  $\alpha$  и  $\beta$ .

Приведенные выше потенциалы по сути являются эффективными, обусловленными наличием растворителя, рассматриваемого в виде контину-



**Рис. 1** Схематическое изображение молекулы регулярного мультиблочного АВ-сополимера, представляющей собой  $N$ -звенную цепь, состоящую из блоков А и В одинаковой длины  $N_{BL}$ . Входящие в состав соответствующих блоков звенья сортов А и В показаны темными и светлыми шарами.

альной (непрерывной) среды. При этом изменение термодинамического качества растворителя обеспечивается варьированием параметра  $\epsilon$  (глубина потенциальной ямы, выраженная далее в единицах кДж/моль) для А–А-взаимодействий.

Сополимеры рассматривались на основе реалистичной модели, имеющей структуру, аналогичную структуре полиэтилена: цепь состоит из групп  $\text{CH}_2$  диаметром  $\sigma = 3.92 \text{ \AA}$ , связанных друг с другом жесткими связями, длина которых  $b$  имеет фиксированное значение ( $b_{CC} = 1.53 \text{ \AA}$ ), а угол между соседними связями  $\Phi_{CCC} = 112^\circ$  [17]. Для углов внутреннего вращения приняты значения  $\phi = 0^\circ, \pm 120^\circ$ .

## PRISM-ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ СОПОЛИМЕРОВ

Экспериментально информация о составе молекул, их конформации и взаимном расположении может быть получена из анализа интерференционной (структурной) части интенсивности рассеяния рентгеновского излучения или тепловых нейтронов. Для молекулярных систем функция рассеяния записывается в виде [18, 19]

$$\hat{S}(q) = \hat{w}(q) + \hat{S}^{(m)}(q), \quad (1)$$

где  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$  – модуль волнового вектора  $q$ ,  $\theta$  – угол рассеяния,  $\lambda$  – длина волны де Броиля.

В этом выражении функция  $\hat{S}^{(m)}(q)$  связана с межмолекулярным рассеянием и описывает пространственное распределение молекул, а  $\hat{w}(q)$  – форм-фактор или “внутренний” вклад от атомов  $N$ -атомных молекул, который отражает особенности их строения. Символ  $\hat{\cdot}$  используется для обозначения функций, определенных в обратном фурье-пространстве. Таким образом, функция

$\hat{S}(q)$  содержит всю необходимую информацию о равновесной структуре вещества.

Подобная информация может быть получена расчетным путем при использовании молекулярного аналога уравнения Орнштейна–Цернике – так называемого RISM-уравнения [20, 21]

$$\begin{aligned} h(r) &= \\ &= \int \int w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) c(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|) [w(\mathbf{r}') + \rho h(\mathbf{r}'')] d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $h(r)$  и  $c(r) = f[h(r), u(r)]$  – соответственно полная и прямая корреляционные функции;  $w(r)$  – внутримолекулярная корреляционная функция, имеющая тот же смысл, что и в выражении (1);  $\rho$  – среднечисленная плотность силовых центров в среде,  $u(r)$  – потенциал межчастичного взаимодействия. Функции  $h(r)$ ,  $c(r)$ ,  $w(r)$  для системы, состоящей из одинаковых  $N$ -атомных молекул, являются усредненными по парциальным вкладам молекулярными корреляционными функциями

$$w(r) = N^{-1} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N w_{\alpha\beta}(r)$$

$$w_{\alpha\beta}(r) = \frac{\delta(r - r_{\alpha\beta})}{4\pi r_{\alpha\beta}^2}$$

$$h(r) = N^{-2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N h_{\alpha\beta}(r)$$

$$c(r) = N^{-2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N c_{\alpha\beta}(r)$$

Поэтому представленное выше RISM-уравнение отвечает “молекулярно-усредненному” (или PRISM) приближению. Отметим, что в работе [22] уравнение (2) выводится непосредственно из теории рассеяния.

Использование символа “звездочка” для обозначения интегральной свертки двух функций  $f_1(\mathbf{r}) * f_2(\mathbf{r}) \equiv \int f_1(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) f_2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$  позволяет переписать соотношение (2) в более компактной форме

$$h(r) = w(r) * c(r) * w(r) + \rho w(r) * c(r) * h(r) \quad (3)$$

В обратном фурье-пространстве интегральные свертки в уравнении (3) заменяются произведением фурье-образов соответствующих корреляционных функций

$$\begin{aligned} \hat{h}(q) &= \hat{w}(q) \hat{c}(q) \hat{w}(q) + \rho \hat{w}(q) \hat{c}(q) \hat{h}(q) = \\ &\equiv \hat{w}(q) \hat{c}(q) [\hat{w}(q) + \rho \hat{h}(q)] \end{aligned}$$

или, учитывая, что выражение в квадратных скобках аналогично (1), имеем [18, 19]

$$\hat{h}(q) = \hat{w}(q) \hat{c}(q) \hat{S}(q)$$

Таким образом, функция  $\hat{S}(q)$ , при наличии информации о строении молекулы  $\hat{w}(q)$ , потенциалах взаимодействия  $u(r)$  для заданной плотности  $\rho$  и температуры, может быть рассчитана как

$$\hat{S}(q) = \hat{w}(q) / [1 - \rho \hat{w}(q) \hat{c}(q)] \quad (4)$$

Для исследуемых регулярных блочных АВ-сополимеров, содержащих разносортные частицы, число мономерных звеньев  $N_i$  данного сорта  $i$  ( $i = A, B$ ) в молекуле и их парциальные плотности  $\rho_i$  в системе определяется как  $N_i = f_i N$  и  $\rho_i = f_i \rho$ , где  $f_i$  – доля соответствующих звеньев. Поскольку в данной работе растворитель не учитывается в явном виде, в рамках PRISM-приближения для такой системы в обратном пространстве можно записать следующее матричное уравнение:

$$\hat{H} = [E - \hat{W} \hat{C}]^{-1} \hat{W} \hat{W}, \quad (5)$$

где  $E$  – единичная диагональная матрица;  $\hat{W}$ ,  $\hat{H}$  и  $\hat{C}$  – суть симметричные матрицы (точнее, пакеты матриц в  $q$ -пространстве), элементами которых являются парциальные корреляционные функции, усредненные для каждого типа представляемых в системе взаимодействий А–А, А–В и В–В. Элементы матрицы  $\hat{W}$  определены как  $\hat{W}_{ii}(q) = \rho_i \hat{w}_{ii}(q)$  и  $\hat{W}_{ij}(q) = \rho_j \hat{w}_{ij}(q)$  ( $i, j = A, B$ ). Молекулярные корреляционные функции  $\hat{w}_{ij}(q)$  можно записать следующим образом [21]:

$$\hat{w}_{AA}(q) = \frac{1}{N_A} \sum_{\alpha, \beta \in \{A\}}^{N_A} \hat{w}_{\alpha\beta}(q)$$

$$\hat{w}_{BB}(q) = \frac{1}{N_B} \sum_{\alpha, \beta \in \{B\}}^{N_B} \hat{w}_{\alpha\beta}(q)$$

$$\hat{w}_{AB}(q) = \frac{1}{N_A + N_B} \sum_{\alpha \in \{A\}}^{N_A} \sum_{\beta \in \{B\}}^{N_B} \hat{w}_{\alpha\beta}(q)$$

Конкретная задача состоит в расчете трех межмолекулярных корреляционных функций, которые

в обратном фурье-пространстве даются решением матричного уравнения (5)

$$\begin{aligned} \hat{h}_{AA} &= \frac{1}{\Delta} \left( \hat{w}_{AA}^2 \hat{c}_{AA} + \frac{1}{f_{AA}^2} \hat{w}_{AB}^2 \hat{c}_{BB} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{f_A} \hat{w}_{AA} \hat{w}_{AB} \hat{c}_{AB} - \rho_B \hat{w}_{AA} \delta \hat{w} \delta \hat{c} \right) \\ \hat{h}_{BB} &= \frac{1}{\Delta} \left( \hat{w}_{BB}^2 \hat{c}_{BB} + \frac{1}{f_{BB}^2} \hat{w}_{AB}^2 \hat{c}_{AA} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{f_B} \hat{w}_{BB} \hat{w}_{AB} \hat{c}_{AB} - \rho_A \hat{w}_{BB} \delta \hat{w} \delta \hat{c} \right) \\ \hat{h}_{AB} &= \frac{\hat{c}_{AB}}{\Delta} \left( \hat{w}_{BAA} \hat{w}_{BB} + \frac{\hat{w}_{AB}}{f_A f_B} \right) + \\ &+ \frac{\hat{w}_{AB}}{\Delta} \left( \frac{\hat{w}_{AA} \hat{c}_{AA}}{f_B} + \frac{\hat{w}_{BB} \hat{c}_{BB}}{f_A} \right) - \frac{\rho_A + \rho_B}{\Delta} \hat{w}_{AB} \delta \hat{w} \delta \hat{c}, \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta(q) &= 1 - \rho_A \hat{w}_{AA} \hat{c}_{AA} - \rho_B \hat{w}_{BB} \hat{c}_{BB} - \\ &- 2(\rho_A + \rho_B) \hat{w}_{AB} \hat{c}_{AB} + \rho_A \rho_B \delta \hat{w} \delta \hat{c} \\ \delta \hat{w} &= \hat{w}_{AA} \hat{w}_{BB} - \hat{w}_{AB}^2 / f_A f_B \\ \delta \hat{c} &= \hat{c}_{AA} \hat{c}_{BB} - \hat{c}_{AB}^2 \\ \hat{h}_{ij} &\equiv \hat{h}_{ij}(q), \quad \hat{c}_{ij} \equiv \hat{c}_{ij}(q), \quad \hat{w}_{ij} \equiv \hat{w}_{ij}(q) \\ (i, j) &= A, B. \end{aligned} \quad (7)$$

Усредненные парциальные структурные факторы для каждого типа взаимодействий определяются аналогично выражению (4), как

$$\hat{S}_{ij}(q) = [\mathbf{E} - \hat{\mathbf{W}} \hat{\mathbf{C}}]^{-1} \hat{W}_{ij}(q) \quad (8)$$

Отслеживая поведение структурных факторов (наличие или отсутствие пиков в интервале изменения модуля волнового вектора от нуля до значения, соответствующего минимально возможному расстоянию  $q^* \approx 2\pi/\sigma$ , а также положение, ширину и интенсивность имеющихся пиков), можно судить о степени и характере упорядочения в исследуемой системе в целом и в составляющих ее А- и В-подсистемах.

Уравнения (6) и (7) могут быть решены численно с использованием той или иной итерационной процедуры при наличии заданной функциональной связи между  $c(r)$ ,  $h(r)$  и  $w(r)$  – так называемого уравнения замыкания. При наличии сильных флуктуаций в полимерной системе (вблизи точек макро- и микрофазного перехода) необходимо использовать специальные типы “молекулярных за-

мыканий” [23, 24], которые являются обобщением известных уравнений типа Перкуса–Йевика

$$[\mathbf{WCW}(r)]_{ij} = \lfloor \mathbf{W}(\mathbf{C}^{(0)} + \Delta \mathbf{C}) \mathbf{W}(r) \rfloor_{ij}, \\ r > \sigma_{ij} \quad (i, j = A, B),$$

где элементы матрицы  $\mathbf{C}^{(0)}$  определяются для отталкивания звеньев в области малых расстояний потенциала взаимодействия:  $u_{ij}(r) = \infty$  для  $r < \sigma_{ij}$ . Матрица  $\Delta \mathbf{C}$  учитывает наличие притяжения в системе. Формулировка молекулярного уравнения замыкания предполагает, что на малых масштабах ( $r < \sigma_{ij}$ ) цепочечная структура полимера не влияет на межмолекулярные корреляции. Поэтому в указанной области расстояний для расчета  $c_{ij}^{(0)}(r)$  и  $h_{ij}^{(0)}(r)$  можно использовать одно из стандартных атомных уравнений замыкания, например, уравнение Перкуса–Йевика

$$c_{ij}(r) = [h_{ij}(r) + 1] \{ 1 - \exp[u_{ij}(r)/k_B T] \}$$

Окончательно искомые функции  $c_{ij}(r)$  и  $h_{ij}(r)$  определяются (при неизменных  $c_{ij}^{(0)}(r)$  и  $h_{ij}^{(0)}(r)$ ) с учетом поправок  $\Delta c_{ij}(r)$ , записанных на основе дополнительных теоретических соображений. Мы использовали так называемое высокотемпературное приближение Перкуса–Йевика [23, 24]

$$\Delta c_{ij}(r) = [1 - e^{-u_{ij}(r)/k_B T}] [h_{ij}^{(0)}(r) - 1], \quad r > \sigma_{ij},$$

которое в случае достаточно длинных цепей ( $N \geq 10^2$ ) дает практически те же результаты, что и исходное уравнение Перкуса–Йевика, однако удобнее с вычислительной точки зрения.

## РАСЧЕТ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ

Конформация  $N$ -звенной цепи с  $N - 1$  связями в поворотно-изомерном приближении [17] при фиксированных валентных углах и длинах связей полностью определяется  $N - 3$  углами внутреннего вращения  $\phi$ . Принимая во внимание взаимную корреляцию соседних по цепи углов внутреннего вращения  $\phi_{i-1}$  и  $\phi_i$ , вероятность  $i$ -й конформации определяется как

$$P(\phi^l) = P(\phi_2^l) P(\phi_3^l / \phi_2^k) \dots P(\phi_{n-1}^l / \phi_{n-2}^l)$$

Здесь  $\phi_i^l$  –  $i$ -тое значение угла внутреннего вращения  $\phi_i$ ,  $P(\phi_i / \phi_{i-1})$  – плотность условного распределения  $\phi_i$  при заданном  $\phi_{i-1}$ , а  $P(\phi_2)$  – плотность абсолютного распределения  $\phi_2$ . Зная  $P(\phi)$ , можно рассчитать  $w(r)$ , генерируя различные конформации отдельной молекулы методом Монте–Карло. Для конечного числа поворотных изомеров

каждой связи  $P(\phi_2)$  и  $P(\phi_i/\phi_{i-1})$  рассматриваются как матрицы соответствующих априорных и условных вероятностей. Элементы матриц вычислялись для заданной температуры исходя из известных потенциальных энергий поворотных изомеров молекул углеводородов [17]:  $E_n = 0$ ,  $E_{tG} = 2.092$  кДж/моль;  $E_{GG} = 4.184$  кДж/моль,  $E_{GG^*} = 12.552$  кДж/моль. Здесь  $t$  – транс-изомер,  $G$  и  $G^*$  – правый и левый гоши-изомеры. При построении ансамбля методом Монте-Карло каждая конформация выбирается в соответствии с ее плотностью вероятности  $P(\phi)$  (детально алгоритм описан в работе [25]).

В системе, состоящей из одинаковых конформационно-подвижных цепей, значения внутримолекулярной корреляционной функции  $w(r)$  должны определяться как среднее по различным конформациям молекул

$$\langle w(r) \rangle = \sum_{i=1}^L w_i(r) \exp(-E_i/RT) / \sum_{i=1}^L \exp(-E_i/RT),$$

где  $E_i$  – энергия невалентных внутримолекулярных взаимодействий,  $L$  – объем выборки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Вычисления проводили для регулярных сополимеров с числом звеньев  $N = 200$  и  $360$  и различной длиной блоков  $N_{BL}$ . При этом корреляционные функции рассчитывали в 2048 точках на интервале  $512\sigma$ . Форм-фактор  $\hat{w}(q)$  базовых цепочек определяли при температуре  $413$  К. Во всех случаях усреднение значений  $\hat{w}(q)$  велось по  $10000$  независимых конформаций.

Теория интегральных уравнений применима исключительно для пространственно однородного состояния изучаемой системы. Описание фазового перехода в рамках теории основано на рассмотрении поведения корреляционных функций. Так, если система находится в состоянии, близком к фазовому переходу, для полной корреляционной функции  $h(r)$  известна асимптотика  $h(r) \sim (1/r)\exp(-r/\xi)$  [9, 10, 19], где  $\xi$  – радиус корреляции. По мере приближения к критическим параметрам величина  $\xi$  неограниченно возрастает. Соответственно  $\hat{S}(q)|_{q \rightarrow 0} \rightarrow \infty$  или

$$\Delta(q)|_{q \rightarrow 0} = \det[E - \hat{W}\hat{C}]^{-1} = 0 \quad (9)$$

В этом случае говорят о макрофазном разделении в системе.

Для сополимеров мы имеем иную картину. Тенденция к сегрегации звеньев (блоков) разных типов приводит к возникновению доменных структур, о

чем свидетельствует появление характерных малоугловых ( $0 < q^* < 2\pi/\sigma$ ) пиков на кривых функций рассеяния  $\hat{S}(q)$ . В работе [2] показано, что период доменной структуры, образующейся при переохлаждении гетерополимера, может быть определен из корреляционных функций, рассчитанных для пространственно-однородного состояния системы. В отличие от асимптотики Орнштейна–Цернике, функция  $h(r)$  вблизи точек фазового перехода характеризуется наличием осцилляций с периодом  $r^* = 2\pi/q^*$ , который отождествляют с периодом зарождающейся доменной структуры. При этом в системе по-прежнему сохраняется экспоненциальное убывание  $h(r)$  с радиусом корреляции  $\xi$ . Непосредственно в точке перехода “порядок–беспорядок” имеем [2]

$$\Delta(q)|_{q^* \neq 0} = \det[E - \hat{W}\hat{C}]^{-1} = 0 \quad (10)$$

При этом в системе происходит макрофазное разделение. Условия (9) и (10) при различных сочетаниях параметров  $T_s$ ,  $\rho_s$  (или  $\varepsilon_s$ ,  $\rho_s$ ) определяют линию спинодали – границу термодинамически устойчивых состояний (условия спинодали обозначены индексом  $s$ ). Линию спинодали составляют значения  $\varepsilon_s$ ,  $\rho_s$ , отвечающие как условию (9), так и условию (10). Точка, в которой система меняет характер фазового разделения, носит название точки Лифшица. Расчет зависимостей  $\varepsilon_s = f(\rho)$  и соответственно  $q^* = f(\rho)$  позволяет определить область концентраций и энергетические параметры взаимодействий, при которых изучаемая система обладает способностью к спонтанной самоорганизации.

Практически расчеты на линии спинодали для данного подхода невозможны, однако значение  $\varepsilon_s$  может быть получено путем экстраполяции

$$\{\Delta(q)|_{q=0, q^*} = \det[E - \hat{W}\hat{C}]^{-1}\}_{\varepsilon \rightarrow \varepsilon_s} \rightarrow 0$$

или, с учетом выражения (8),

$$\{S_{ij}^{-1}(q, \varepsilon)|_{q=0, q^*}\}_{\varepsilon \rightarrow \varepsilon_s} \rightarrow 0$$

по данным расчета при  $\rho = \text{const}$  и различных  $\varepsilon$ .

В отношении зависимости  $S^{-1}$  от  $T^{-1}$  (в нашем случае от  $\varepsilon$ ) необходимо сделать следующие замечания. Согласно среднеполовой теории Лейблера,  $S^{-1}$  и  $T^{-1}$  связаны линейно [1]. В теории Бразовского–Фредриксона–Гельфандса [4] учет флуктуационных поправок приводит к стабилизации пространственно однородного состояния так, что  $S^{-1}$  вообще не обращается в нуль, а лишь асимптотически стремится к нему при неограниченном возрастании  $T^{-1}$  (у системы появляется так называемая затянутая спинодаль). Вид кривой  $S^{-1}(T^{-1})$ , рассчитанной в PRISM-приближении, аналогичен

виду теоретической зависимости, получаемой в методе Бразовского–Фредриксона–Гельфандса, с той лишь разницей, что последовательность обрывается из-за невозможности получить решение ниже определенной температуры. В работах [13, 14] для определения температуры перехода порядок–беспорядок было предложено использовать линейную интерполяцию рассчитанной последовательности  $S^{-1}(T^{-1})$  к нулю по касательной от точки, соответствующей температуре фазового перехода в приближении Лейблера. Этот чисто эмпирический метод позволяет получить результаты, демонстрирующие хорошее совпадение как с экспериментальными данными, так и с рассчитанными в приближении Бразовского–Фредрикссона–Гельфандса. Нами экстраполяция зависимости  $S^{-1}(\epsilon)$  к нулю для определения значения  $\epsilon_s$ , осуществлялась с помощью кубического полинома Чебышева, что по сути также является не более чем эмпирическим методом. Сравнение этих двух методик показало, что полученные при их использовании величины  $\epsilon_s$  хорошо согласуются друг с другом.

Расчет спинодалей производился следующим образом. Сначала при заданном  $\rho$  находили решение для потенциала жестких сфер ( $\epsilon = 0$ ). Затем вычисления выполняли с плавным увеличением параметра  $\epsilon$ . Решение, найденное на предыдущем шаге по  $\epsilon$ , использовали как начальное приближение для следующего решения с более высоким значением энергии  $\epsilon + \Delta\epsilon$ . Если для текущего  $\epsilon$  итерационная процедура расходилась, величина шага  $\Delta\epsilon$  уменьшалась вдвое, и предыдущее решение использовалось как начальное приближение. На заключительном этапе значения шага  $\Delta\epsilon$  могли достигать  $10^{-5}$ . Процедура, описанная выше, дает последовательности  $S^{-1}(q, \epsilon)$ . Чтобы определить  $\epsilon_s$ , по последним значениям  $S^{-1}(q, \epsilon)$ , соответствующим одному и тому же  $q^*$ , проводили экстраполяцию к  $S^{-1} = 0$ . Пример экстраполяции показан на рис. 2.

На рис. 3 приведены результаты расчета спинодалей для сополимеров с длиной цепи  $N = 200$  и различной длиной блоков в диапазоне плотностей  $0.1$ – $0.9$  г/см $^3$ . Представленные на рисунке кривые демонстрируют влияние размеров блока ( $N_{BL} = 10, 20, 25, 50$  и  $100$ ) на концентрационные зависимости энергии взаимодействия  $\epsilon_s(\rho)$ , при которой происходит фазовое разделение в системе. Судить о характере фазового разделения удобно на основании рис. 4, демонстрирующего, как именно изменяются значения модуля волнового вектора  $q^*$  вдоль линии спинодали для каждой из рассмотренных длин блоков. Особый интерес представляют кривые рис. 4, соответствующие длине блоков

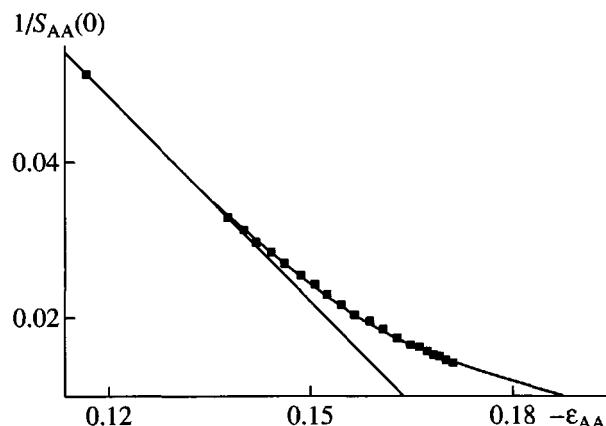


Рис. 2. Пример определения  $\epsilon_s$  путем экстраполяции  $\{S_{AA}^{-1}(q)|_{q=q^*}\}_{\epsilon \rightarrow \epsilon_s} \rightarrow 0$  для сополимера с  $N = 200$ ,  $N_{BL} = 20$  при  $\rho = 0.78$  г/см $^3$ . Точки – результаты расчета. Прямая линия соответствует экстраполяции, при которой  $\epsilon_s$  определяет критическую энергию перехода порядок–беспорядок в среднеполовом приближении Лейблера [1]. Кривая – экстраполяция с помощью кубического полинома Чебышева по нелинейному участку зависимости, характеризующему область сильных флуктуационных эффектов в системе.

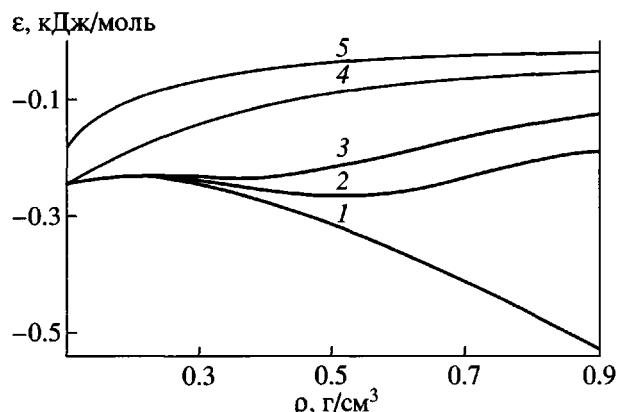
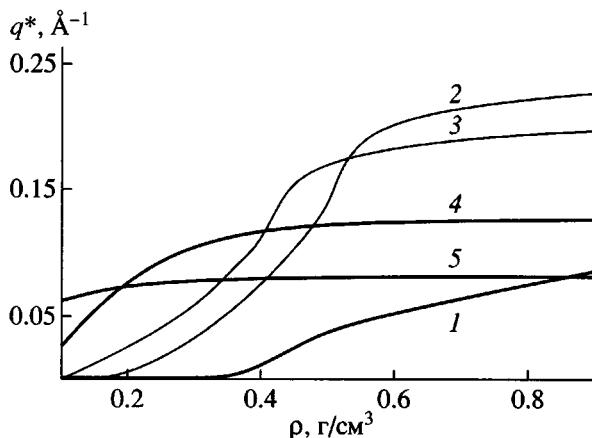


Рис. 3. Спинодали для сополимеров с числом звеньев  $N = 200$  и длиной блоков  $N_{BL} = 10$  (1), 20 (2), 25 (3), 50 (4) и 100 (5). Расчеты выполнены с шагом по плотности 0.01–0.1 г/см $^3$ .

$N_{BL} = 20$  и  $25$ . Видно, что изменение  $q^*$  в зависимости от плотности имеет три отчетливо выраженные области. Первая, при  $q^* = 0$ , отвечает макрофазному разделению. Во второй и третьей областях критическая величина  $q^*$  имеет ненулевое значение – здесь происходит микрофазное разделение, сопровождающееся образованием доменной структуры с периодом  $r^*$ . Однако если вторая область характеризуется резким ростом  $q^*$  с увеличением плот-

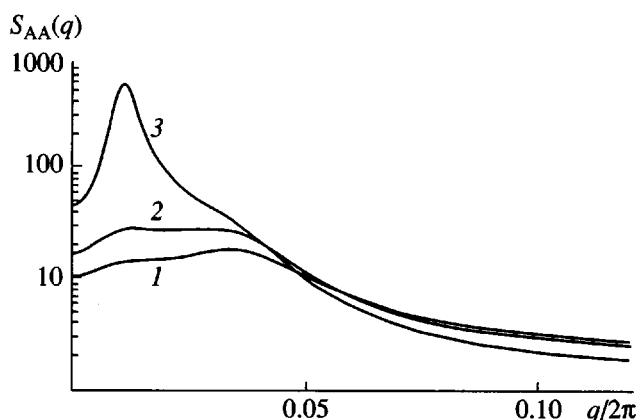


**Рис. 4.** Критическое значение волнового вектора  $q^*$  в зависимости от плотности системы для сополимеров с числом звеньев  $N = 200$  и длиной блоков  $N_{BL} = 10$  (1), 20 (2), 25 (3), 50 (4) и 100 (5). Расчеты выполнены с шагом по плотности 0.01–0.1 г/см<sup>3</sup>.

ности, то в третьей области  $q^*$  имеет тенденцию к насыщению (выходу на плато). На рис. 4 видно, что те же особенности, хотя и менее выраженные, присутствуют в случае  $N_{BL} = 10$  и отсутствуют для  $N_{BL} = 50$  и 100 в рассмотренном диапазоне плотностей. Отметим, что с ростом длины блоков при  $N_{BL} = 10, 20, 25$  точка Лифшица смещается в область малых концентраций и для  $N_{BL} = 50$  и 100 находится за пределами нижней границы рассматриваемого диапазона плотностей.

Об особенностях структуры в системе при плотностях, принадлежащих второй области значений волнового вектора  $q^*$ , можно судить на основании рис. 5, показывающего, как изменяется парциальный структурный фактор  $S_{AA}(q)$  в зависимости от энергии притяжения  $\epsilon$  для сополимера с длиной цепи  $N = 200$  и  $N_{BL} = 20$ . При определенных значениях  $\epsilon$  функция  $S_{AA}(q)$  присутствуют два малоугловых пика одинаковой интенсивности. Аналогичная картина имеет место в случаях  $N_{BL} = 10$  и 25. Напротив, при  $N_{BL} = 50$  и 100 эффекты такого рода не наблюдаются. Вторая область в рассмотренном диапазоне плотностей отсутствует.

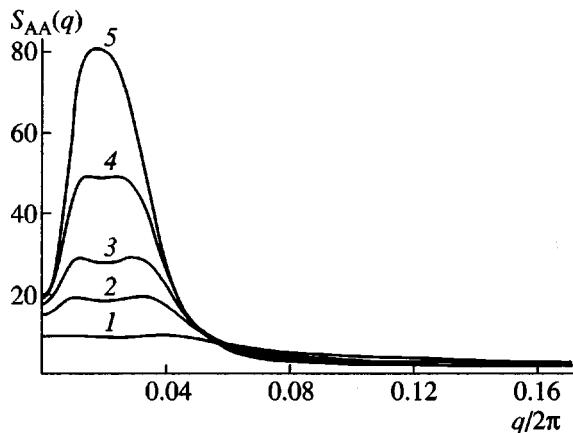
Наличие двух пиков равной интенсивности на кривой  $S_{AA}(q)$  возможно лишь при определенных сочетаниях параметров  $\rho$  и  $\epsilon$ . На рис. 6 приведены соответствующие примеры для  $N = 200$  и  $N_{BL} = 20$ . Как видно, по мере того, как параметры  $\rho$  и  $\epsilon$  приближаются к значениям, соответствующим спинодали, интенсивность пиков растет, а расстояние между ними уменьшается. Очевидно, что в непосредственной близости от спинодали пик будет один. Зависимость  $\epsilon(\rho)$ , отвечающая условиям,



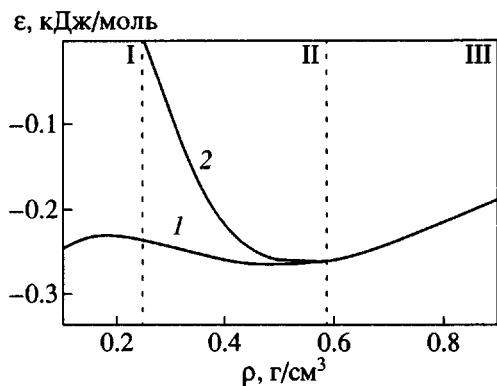
**Рис. 5.** Парциальный структурный фактор  $S_{AA}(q)$  для сополимера с  $N = 200$  и  $N_{BL} = 20$  при  $\rho = 0.394$  г/см<sup>3</sup> и различном притяжении звеньев типа А.  $\epsilon = 0.1699$  (1), 0.2117 (2) и 0.2536 кДж/моль (3).

при которых  $S_{AA}(q)$  имеет два пика одинаковой интенсивности, показана на рис. 7 вместе с кривой спинодали. Начало линии находится вблизи точки Лифшица, т.е. в начале второй области значений волнового вектора  $q^*$ . Экстраполяция величин  $\rho$  и  $\epsilon$  этой кривой собственно на спинодаль приводит к значениям  $\rho$  и  $\epsilon_s$ , соответствующим началу третьей области, представленной на рис. 4.

Тот факт, что при одинаковых плотностях изменение величины волнового вектора  $q^*$  в зависимос-



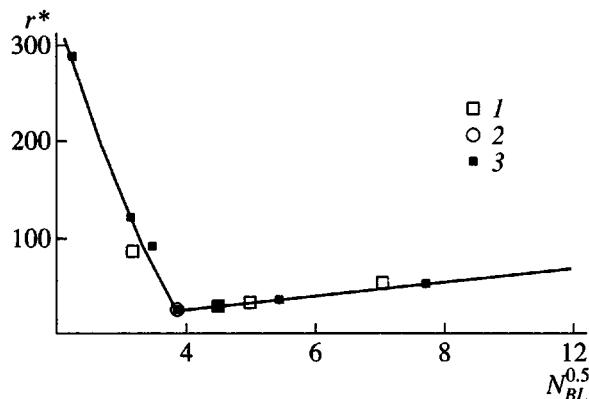
**Рис. 6.** Парциальный структурный фактор  $S_{AA}(q)$  для сополимера с  $N = 200$  и  $N_{BL} = 20$  при различных сочетаниях параметров  $\rho$  и  $\epsilon$ , обеспечивающих наличие двух малоугловых пиков одинаковой интенсивности: 1 –  $\rho = 0.264$  г/см<sup>3</sup>,  $\epsilon = 0.02866$  кДж/моль; 2 –  $\rho = 0.364$  г/см<sup>3</sup>,  $\epsilon = 0.18075$  кДж/моль; 3 –  $\rho = 0.394$  г/см<sup>3</sup>,  $\epsilon = 0.2117$  кДж/моль; 4 –  $\rho = 0.424$  г/см<sup>3</sup>,  $\epsilon = 0.23389$  кДж/моль; 5 –  $\rho = 0.444$  г/см<sup>3</sup>,  $\epsilon = 0.24476$  кДж/моль.



**Рис. 7.** Спинодаль (1) для сополимера с числом звеньев  $N = 200$  и длиной блоков  $N_{BL} = 20$  и кривая (2), определяемая сочетанием параметров  $\rho$  и  $\epsilon$ , при которых  $S_{AA}(q)$  имеет два малоугловых пика одинаковой интенсивности. I – область макрофазного разделения в системе (критическое значение  $q^* = 0$ ); II – область резкого роста  $q^*$  при увеличении плотности системы; III – область выхода на насыщение значений функции  $q^*(\rho)$ . Границы между областями показаны штриховыми линиями. Граница между областями I и II соответствует точке Лифшица для спинодали.

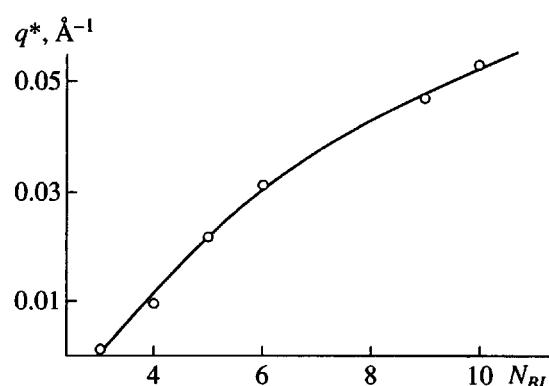
ти от длины блока  $N_{BL}$  имеет ярко выраженный немонотонный характер (рис. 4), заслуживает особого внимания. Более подробное рассмотрение этого эффекта проводилось для цепей с длиной  $N = 360$ , поскольку в этом случае имеется больше возможностей варьирования параметра  $N_{BL}$  при плотности, относящейся к третьей области значений вектора  $q^*$ .

На рис. 8 показан характерный масштаб структуры системы  $r^* = 2\pi/q^*$  как функция длины блока  $N_{BL}$  для плотности  $\rho = 0.78 \text{ г}/\text{cm}^3$ . Представленная зависимость для изучаемой модели регулярных сополимеров, очевидно, универсальна, т.е. справедлива для всех рассмотренных длин цепей. Минимум кривой соответствует  $N_{BL} = 15$ . Видно, что функциональная связь между  $r^*$  и  $N_{BL}$  слева и справа от минимума различна, причем справа от точки минимума зависимость  $r^*$  от  $N_{BL}$  описывается степенным выражением  $r^* \propto N_{BL}^{0.5}$ . В этой области парные корреляционные функции  $h_{AA}(r)$  характеризуются не только наличием осцилляций с периодом  $r^*$ , но и тем, что огибающая кривая подчиняется экспоненциальному закону  $h_{AA}(r) \sim (1/r)\exp(-r/r^*)$ . При этом энергия взаимодействия, при которой происходят фазовые превращения  $\epsilon_s$ , связана с длиной блоков соотношением  $\epsilon_s \propto N_{BL}^{0.5}$ , что отвечает классическому приближению среднего поля. Слева от точки минимума величина  $r^*$  резко возрастает с уменьшением длины блоков. Этую особенность удобнее



**Рис. 8.** Изменение характерного масштаба  $r^* = 2\pi/q^*$  в точке фазового перехода при  $\rho = 0.78 \text{ г}/\text{cm}^3$  в зависимости от длины блоков. Точками показаны результаты расчетов для сополимеров с числом звеньев  $N = 200$  (1), 210 (2) и 360 (3). Для всех  $N$  расчетные зависимости имеют минимум при  $N_{BL} = 15$ . Прямая линия справа от минимума – результат аппроксимации расчетных данных выражением  $r^* \propto N_{BL}^{0.5}$ .

проследить для зависимости  $q^*(N_{BL})$ . Соответствующий график показан на рис. 9. Как следует из этого рисунка, для сополимера с  $N = 360$  фазовый переход при  $q^* = 0$  ( $r^* = \infty$ ) осуществляется не при  $N_{BL} = 1$ , как этого можно было бы ожидать [3], а при  $N_{BL} = 3$ . Иначе говоря, в данном случае сополимер формально ведет себя как гомополимер, состоящий из эффективных мономеров  $A_3B_3$ , с перенормированным потенциалом взаимодействия.



**Рис. 9.** Волновой вектор  $q^*$  как функция длины блоков для сополимера с  $N = 360$ . Значения  $q^*$  соответствуют величинам  $r^*$  в точках, расположенных слева от точки минимума на зависимости, представленной на рис. 8. Точки – результаты расчета. Экстраполяция зависимости  $q^*(N_{BL})$  к  $q^* = 0$  приводит к значению  $N_{BL} = 3$ .

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что использование комбинированных вычислительных методик является эффективным средством исследования процессов самоорганизации в сополимерах. Расчет структуры молекул методом Монте–Карло позволяет существенно расширить круг объектов исследования, включив в рассмотрение макромолекулы с достаточно сложным химическим строением. Кроме того, такая методика дает возможность выделить представляющую интерес подсистему и судить о ее поведении, отслеживая изменение соответствующих парциальных структурных факторов, что в большинстве случаев является сложной задачей в экспериментах по рассеянию.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leibler L.* // *Macromolecules*. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
2. *Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1942.
3. *Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1950.
4. *Fredrikson G.H., Helfand E.* // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. № 1. P. 697.
5. *Benoit H., Hadzioannou G.* // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 5. P. 1449.
6. *Matsen M. W., Bates F. S.* // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 4. P. 1091.
7. *Fried H., Binder K.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. № 12. P. 8349.
8. *Binder K.* // *Adv. Polym. Sci.* 1994. V. 112. № 9. P. 181.
9. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. Статистическое введение. М.: Мир, 1978.
10. *Роулинсон Дж.* // Физика простых жидкостей / Под ред. Темперли Г., Рашибрука Дж. М.: Мир, 1971. С. 30.
11. *David D.F., Schweizer K.S.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. № 10. P. 7767.
12. *David D.F., Schweizer K.S.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. № 10. P. 7784.
13. *Guenza M., Schweizer K. S.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. № 17. P. 7391.
14. *Guenza M., Schweizer K. S.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 14. P. 4205.
15. *Kolbet K. A., Schweizer K. S.* // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 4. P. 1425.
16. *Kolbet K. A., Schweizer K. S.* // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 4. P. 1443.
17. *Флори П.* Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
18. *Пингс С.* Физика простых жидкостей. М.: Мир, 1973.
19. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980.
20. *Schweizer K.S., Curro J.G.* // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 57. № 3. P. 246.
21. *Curro J. G., Schweizer K. S.* // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. № 3. P. 1842.
22. *Khalatur P.G., Zherenkova L.V., Khohlov A.R.* // *J. Phys. II France*. 1997. Vol. 7. № 4. P. 543.
23. *Yethiraj A., Schweizer K.S.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. № 22. P. 9053.
24. *Yethiraj A., Schweizer K.S.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. № 22. P. 9080.
25. *Халатур П.Г.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 8. С. 1988.

## Structure Formation in a System of Regular Multiblock Copolymers: Integral Equation Theory

I. V. Makeeva, S. K. Talitskikh, and P. G. Khalatur

Tver State University,  
Sadovy per. 35, Tver, 170002 Russia

**Abstract**—The self-organization processes in a system of multiblock AB-copolymers with various chain and block lengths were studied using the method of integral equation theory for liquids in the PRISM approximation. The intramolecular conformation structure of the copolymers was calculated by the Monte Carlo method. The spinodal curves were determined and the character (micro versus macro) of the phase separation was studied depending on the system density and block size. In the region of microphase separation, the characteristic period of the structure is a nonmonotonic function of the block length and exhibits a minimum the position of which is independent of the total copolymer chain length.