

## К ФЛУКТУАЦИОННОЙ ТЕОРИИ СЛАБОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ГЕТЕРОПОЛИМЕРНЫХ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ

А.В.Добрынин, И.Я.Ерухимович

*Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии  
редких элементов АН СССР  
121357, Москва*

Поступила в редакцию 12 мая 1990 г.

Рассмотрено поведение гетерополимерных неупорядоченных систем в области потери ими устойчивости относительно флуктуаций, разрушающих пространственно однородное состояние. В рамках приближения Бразовского показано, что переход из однородного состояния является фазовым переходом первого рода. Обсуждены некоторые особенности поведения рассматриваемых систем ниже точки перехода.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию поведения системы с замороженным структурным беспорядком. В частности, в работах 1-3 было рассмотрено поведение гетерополимерных систем, т.е. линейных цепей, представляющих собой достаточно длинные нескоррелированные последовательности звеньев двух типов, взаимодействующих таким образом, что будучи "размороженными", т.е. термодинамически равновесными, такие системы должны были бы претерпевать фазовое расщепление.

На основании репличного формализма в работах 2,3 был сделан вывод о том, что потеря устойчивости пространственно однородного состояния такой системы относительно флуктуаций ее состава происходит необычным способом: при температурах ниже некоторой критической температуры  $T_C$  система переходит в суперкристаллическое состояние с периодом  $L = 2\pi/q_0$ , где  $q_0 \sim (T_C - T)^{1/2}$ , причем этот переход является фазовым переходом третьего рода. Этот вывод, однако, представляется следствием необоснованной экстраполяции использованного в работах 2,3 приближения среднего поля в существенно флуктуационную область  $T_c < T$ . Надлежащий учет флуктуационных эффектов в рамках приближения работы 4 показывает, что этот переход является переходом первого рода.

Согласно работам 2,3 свободная энергия рассматриваемой системы имеет вид

$$F = -T \lim_{n \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{n} \{ \exp(-F_n/T) - 1 \} \right\}, \quad (1)$$

$$\text{где } \exp(-F_n/T) = \int \prod_{\alpha=1}^{\alpha=n} \delta \psi_{\alpha}(\vec{x}^{\alpha}) \exp(-H(\{\psi_{\alpha}(\vec{x}^{\alpha})\}, T)/T),$$

$$\begin{aligned} H(\{\psi_{\alpha}(\vec{q}^{\alpha})\}, T)/T &= \sum_{\alpha=1}^n \int \frac{d\vec{q}^{\alpha}}{(2\pi)^3} g^{-1}(\vec{q}^{\alpha}) \psi_{\alpha}(\vec{q}^{\alpha}) \psi_{\alpha}(-\vec{q}^{\alpha})/2 - \\ &- \sum_{\alpha \neq \beta} \int \frac{d\vec{q}^{\alpha}}{(2\pi)^3} \frac{d\vec{q}^{\beta}}{(2\pi)^3} \lambda(\vec{q}^{\alpha}, \vec{q}^{\beta}) \psi_{\alpha}(\vec{q}^{\alpha}) \psi_{\alpha}(-\vec{q}^{\alpha}) \psi_{\beta}(\vec{q}^{\beta}) \psi_{\beta}(-\vec{q}^{\beta})/4 \end{aligned} \quad (2)$$

$g^{-1}(\vec{q}^{\alpha}) = \epsilon q^2 + \tau$ ;  $\lambda(\vec{q}^{\alpha}, \vec{q}^{\beta}) = \kappa/(q_{\alpha}^2 + q_{\beta}^2)$ ;  $\tau$  - приведенная температура,  $\epsilon$  и  $\kappa$  - некоторые положительные молекулярные параметры системы (в работах 2,3 они различны). В пространственно однородном состоянии уравнение Дайсона для  $G_{\alpha\alpha}(\vec{q}^{\alpha})$  - перенормированной функции Грина, записывается в виде

$$G_{\alpha\alpha}^{-1}(\bar{q}^\alpha) = \epsilon q^2 + \tau - \sum_{\alpha \neq \beta} \int \frac{d\bar{q}^\beta}{(2\pi)^3} \lambda(\bar{q}^\alpha, \bar{q}^\beta) G_{\beta\beta}(\bar{q}^\beta) \quad (3)$$

Хотя затравочная функция Грина теряет устойчивость при  $\tau < 0$  в области малых  $q$ , характерный для рассматриваемой системы дальнедействующий характер вершины  $\lambda(\bar{q}^\alpha, \bar{q}^\beta)$  приводит к тому, что в интересующем нас пределе  $n \Rightarrow 0$  минимум перенормированной функции Грина оказывается лежащим при конечных значениях  $q$ . (В этом нетрудно убедиться, подставляя в интеграл в правой части уравнения (3) вместо  $G_{\beta\beta}(\bar{q}^\beta)$  ее затравочное значение  $g(\bar{q}^\beta) = (\epsilon q^2 + \tau)^{-1}$ .) Поэтому для оценки характера перехода удобно воспользоваться обычной для теории слабой кристаллизации аппроксимацией полной функции Грина выражением

$$G_{\alpha\alpha}^{-1}(\bar{q}^\alpha) = C(q - q_0)^2 + \tau. \quad (4)$$

Действительно, подставляя (4) в (3) и полагая  $n = 0$ , легко убедиться, что аппроксимация (4) справедлива, причем параметры выражения (4) определяются из следующих уравнений:

$$r = \tau + 3\kappa / (8\pi(Cr)^{1/2}), \quad q_0^2 = \kappa / (8\pi\epsilon(Cr)^{1/2}); \quad C = 2\epsilon. \quad (5)$$

В частности, из (5) можно видеть, что в рамках принятого приближения у рассматриваемой системы, как и в случае теории слабой кристаллизации<sup>4,5</sup>, вообще нет границы потери устойчивости относительно бесконечно малых флуктуаций параметра порядка. Однако в отличие от обычной ситуации значение  $q_0$  теперь не является независимым параметром системы, а определяется значением параметра  $\tau$ . В этом смысле ситуация аналогична той, которая имеет место при структурных фазовых переходах в полиэлектrolитах<sup>6,7</sup>, поэтому, как и в работе<sup>7</sup>, для описания системы в упорядоченной фазе удобно воспользоваться основанным на втором преобразовании Лежандра вариационным принципом<sup>8</sup>, позволяющим представить свободную энергию в виде суммы вкладов скелетных диаграмм. В используемом нами приближении это позволяет записать свободную энергию в виде

$$F_n/T = \min \left\{ \frac{1}{2} n q_0^2 \xi r^{1/2} - \frac{1}{8} n(n-1) \kappa \xi^2 q_0^2 r^{-1} - \frac{1}{4} n(n-1) \kappa \xi^{-1/2} A + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} n \xi (\epsilon q_0^2 + \tau) q_0^2 r^{-1/2} + n(\epsilon q_0^2 + \tau) A - \frac{1}{2} n(n-1) \kappa (q_0^2)^{-1} A^2 \right\}, \quad (6)$$

где  $\xi = 1/2\pi(2\epsilon)^{1/2}$ , а минимум ищется по значениям  $q_0^2, r$  и суммы квадратов амплитуд параметра порядка в упорядоченных фазах  $A = \Sigma a_i^2$ , где сумма проводится по всем векторам принадлежащим первой координационной сфере соответствующей обратной решетке. Подставляя (6) в (1) получаем окончательное выражение для свободной энергии системы

$$F/T = \min \left\{ \frac{1}{2} q_0^2 \xi r^{1/2} + \frac{1}{8} \kappa \xi^2 q_0^2 r^{-1} + \frac{1}{2} \kappa \xi r^{-1/2} A + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \xi (\epsilon q_0^2 + \tau) q_0^2 r^{-1/2} + (\epsilon q_0^2 + \tau) A + \frac{1}{2} \kappa (q_0^2)^{-1} A^2 \right\}. \quad (7)$$

Не приводя соответствующего численного анализа, заметим, что по порядку величины значение  $q_0$  как в неупорядоченной, так и в упорядоченных фазах

одно и то же. Поэтому качественно оценить условия перехода можно, непосредственно воспользовавшись результатами работ <sup>4,5</sup>, согласно которым фазовый переход первого рода в упорядоченное состояние происходит при

$$\tau \approx (\kappa/4\pi)^{2/3} C^{-1/3}. \quad (8)$$

Однако замечательным свойством рассматриваемого класса неупорядоченных систем, непосредственно следующим из вида гамильтониана (2), является независимость значения минимума свободной энергии (а также значения  $q_0$ ) упорядоченных фаз от типа их симметрии или, точнее числа  $k$  векторов первой координационной сферы. Другими словами, ниже температуры перехода система с равной вероятностью может находиться в состоянии с любым значением числа  $k$ , а не только в состояниях с известными кристаллической или квазикристаллической симметрией. В этом смысле рассматриваемая система ведет себя ниже точки перехода как спиновое стекло. Следует отметить, что такое поведение характерно и для некоторых разветвленных (сетчатых), а не только для линейных гетерополимерных систем. Это вырождение, однако, снимается при включении в гамильтониан (2) как угодно малого однорепличного члена, описывающего взаимодействие между флуктуациями. Дальнейший анализ этих вопросов может оказаться полезным для понимания природы стеклования.

Таким образом, мы показали, что флуктуационные эффекты радикально изменяют характер поведения неупорядоченных гетерополимерных систем в области неустойчивости относительно флуктуаций, приводящих к разрушению пространственно однородного состояния.

### Литература

1. Гросберг А.Ю., Шахнович Е.И. ЖЭТФ, 1986, 91, 2159.
2. Shakhnovich E.I., Gutin A.M. J. de Phys. (P.), 1989, 50, 1843.
3. Панюков С.В., Кучанов С.И. ЖЭТФ, 1991, 99, 476.
4. Бразовский С.А. ЖЭТФ, 1975, 68, 175.
5. Бразовский С.А., Дзялошинский И.Б., Мурагов А.Р. ЖЭТФ, 1987, 93, 1110.
6. Борю В.Ю., Ерухимович И.Я. ДАН СССР, 1986, 286, 1373.
7. Добрынин А.В., Ерухимович И.Я. ЖЭТФ, 1991, 99, 1113.
8. Васильев В.С. Функциональные методы в квантовой теории поля и статистике. Изд. ЛГУ, 1976.