

ОБ УСЛОВИЯХ СУЩЕСТВОВАНИЯ СТЕКОЛЬНОЙ ФАЗЫ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ, ОПИСЫВАЕМЫХ ГАМИЛЬТониАНОМ СЛАБОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОБЩЕГО ВИДА

И.Я.Ерухимович, А.В.Добрынин

*Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов РАН
121357, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 декабря 1992 г.

Рассмотрено поведение неупорядоченных систем, описываемых обобщенным гамильтонианом слабой кристаллизации. Показано, что в таких системах существует область фазы типа спинового стекла и получено выражение для ограничивающей эту область поверхности, которая является поверхностью фазовых переходов третьего рода. Вблизи этой поверхности вычислена в главном приближении свободная энергия стекольной фазы.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию поведения систем с замороженным структурным беспорядком¹⁻³. При этом основное внимание уделялось исследованию структурных фазовых переходов типа слабой кристаллизации⁴. Однако, как было отмечено в работе⁵, ввиду специального вырождения гамильтониана, описывающего системы, рассмотренные в¹⁻³, свободная энергия упорядоченного состояния в них не зависит от типа симметрии соответствующей кристаллической (или квазикристаллической) решетки. Другими словами, основное состояние таких систем является бесконечно вырожденным. В этом смысле они ведут себя ниже точки перехода как спиновое стекло^{6,7}. В настоящей статье мы покажем, что эта аналогия является точной и что для широкого класса систем с замороженным структурным беспорядком, описываемых гамильтонианом достаточно общего вида, имеет место фазовый переход, связанный с появлением отличных от нуля межрепличных корреляций, — образование стекольной фазы.

Поведение многих полимерных систем, состоящих из одинаковых макромолекул, описывается гамильтонианом

$$H_0(\{\psi(q)\}, T)/T = \int \frac{dq}{(2\pi)^3} g^{-1}(q) \psi(q) \psi(-q)/2 + \lambda \int \delta\left(\sum_{i=1}^{i=4} q_i\right) \prod_{i=1}^{i=4} \psi(q_i) \frac{dq_i}{(2\pi)^3} / 24, \quad (1)$$

где затравочный пропагатор имеет характерный для слабой кристаллизации вид

$$g^{-1}(q) = (q - q_0)^2 + \tau, \quad (2)$$

а константы q_0 , λ и приведенная температура τ связаны со структурными характеристиками полимера (см. ^{8,9,11} и цитированную в этих работах литературу).

В реальных же полимерных системах всегда существует некоторое, обусловленное самой статистической природой процесса синтеза полимера, распределение по структурам макромолекул. Это приводит к необходимости рассматривать эти системы как системы с замороженным структурным беспорядком,

наблюдаемые величины в которых определяются усреднением свободной энергии по заданному распределению структурного беспорядка. В рамках репличного формализма ² это достигается рассмотрением следующего гамильтониана общего вида:

$$H(\{\psi_\alpha(q_\alpha)\}, T)/T = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} H_0(\{\psi_\alpha(q_\alpha)\}, T)/T \quad (3)$$

$$- \kappa \sum_{\alpha \neq \beta} \int \frac{dq_\alpha}{(2\pi)^2} \frac{dq_\beta}{(2\pi)^3} \psi_\alpha(q_\alpha) \psi_\alpha(-q_\alpha) \psi_\beta(q_\beta) \psi_\beta(-q_\beta) / 8,$$

где параметр κ связан с дисперсией распределения макромолекул по структурам и всегда положителен. При этом свободная энергия рассматриваемого класса систем имеет вид:

$$F = -T \lim_{n \rightarrow 0} \{1/n \{\exp(-F_n/T) - 1\}\}, \quad (4)$$

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

Следуя ^{5,9}, для вычисления F воспользуемся основанным на втором преобразовании Лежандра ¹⁰ вариационным принципом, который позволяет представить свободную энергию в виде суммы вкладов скелетных диаграмм. В рамках однопетлевого приближения ^{4,5,9} это позволяет записать свободную энергию в виде

$$F_n/T = -\frac{1}{2} \text{Sp Ln } G_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha=1}^n \left\{ \int \frac{dq_\alpha}{(2\pi)^3} G_{\alpha\alpha}(q_\alpha) g^{-1}(q_\alpha) / 2 + \right. \quad (5)$$

$$+ \frac{\lambda}{4!} \text{diagram 1} + \frac{\lambda}{8} \text{diagram 2} + \frac{\lambda}{4} \text{diagram 3} + \left. \int \frac{dq_\alpha}{(2\pi)^3} g^{-1}(q_\alpha) \psi_\alpha(q_\alpha) \psi_\alpha(-q_\alpha) / 2 \right\} -$$

$$- \frac{\kappa}{8} \sum_{\alpha \neq \beta} \left\{ \text{diagram 4} + 2 \text{diagram 5} + 2 \text{diagram 6} + \text{diagram 7} + 4 \text{diagram 8} \right\},$$

где сплошная линия обозначает перенормированный пропагатор $G_{\alpha\beta}(q_\alpha)$, а символы \circ , \bullet и $---$ — поле $\psi_\alpha(q_\alpha)$ и вершины одно- и межрепличного взаимодействия соответственно. Минимум F_n ищется на классе пробных функций вида:

$$G_{\alpha\beta}^0(q_\alpha, q_\beta) = ((|q_\alpha| - q_0)^2 + r)^{-1} \delta(q_\alpha - q_\beta) \delta_{\alpha\beta} \quad (6a)$$

$$\psi_\alpha(r_\alpha) = \frac{A_\alpha}{k^{1/2}} \sum (\exp i q_0 r_\alpha + \text{c.c.}) \quad (6b)$$

суммирование в (6b) производится по всем векторам обратной решетки сопряженной соответствующей решетке Бравэ, равным по модулю q_0 , k — число базисных векторов обратной решетки. Подставив (6) и (5) и переходя к пределу $n \rightarrow 0$, получаем выражение для свободной энергии системы F :

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

$$\left. + \tau A^2 + \frac{1}{2} \kappa A^4 + B_n \lambda A^4 \right\},$$

где $s = q_0^2/2\pi$, а множитель B_n определяется числом векторов и типом симметрии обратной решетки. Равновесные значения τ и A находятся как решения уравнений экстремалей:

$$\partial F/\partial \tau = \partial F/\partial A = 0 \quad (8)$$

которые приводятся к виду

$$\tau = \tau - \frac{(\kappa + \lambda)}{2} s \tau^{-1/2}; \quad A = 0; \quad (9)$$

для однородной фазы и

$$\tau = -\frac{(2B_n \lambda + \kappa)}{\lambda(1 - 2B_n)} \tau - \frac{(\kappa + \lambda)}{2} s \tau^{-1/2}; \quad A^2 = \frac{\tau}{\lambda(1 - 2B_n)} \quad (10)$$

для упорядоченной фазы. Отметим, что решение (10) существует только при условии $\lambda(1 - 2B_n) > 0$.

Из вида зависимости $\tau(\tau)$ следует, что решение для упорядоченной фазы появляется только при

$$\tau < \tau_c = -\frac{3}{2^{4/3}} s^{2/3} (\kappa + \lambda)^{2/3} \left(\frac{(2B_n \lambda + \kappa)}{\lambda(1 - 2B_n)} \right)^{1/3}. \quad (11)$$

При стремлении однорепличной вершины λ к нулю, что может иметь место как для систем с нескоррелированным чередованием звеньев вдоль цепи¹⁻³, так и для сополимерных систем, демонстрирующих трикритическое поведение^{9,11}, $\tau_c \rightarrow -\infty$. Это означает, что в этом случае область $\tau > \tau_c$ существования решения (9), соответствующего неупорядоченной фазе, расширяется на всю ось $-\infty < \tau < \infty$.

Замечательно, однако, что это решение теряет устойчивость относительно недиагональных (в многорепличном пространстве) возмущений корреляционной функции вида (6а) при конечных значениях τ . Действительно, представим пробную функцию $G_{\alpha\beta}(q_\alpha, q_\beta)$, подлежащую подстановке в вариационный принцип (5), в виде суммы однорепличной пробной функции (6а) и новой пробной функции, описывающей появление межрепличных корреляций (стекольного параметра порядка):

$$G_{\alpha\beta}(q_\alpha, q_\beta) = G_{\alpha\beta}^0(q_\alpha, q_\beta) + Q_{\alpha\beta}(q_\alpha, q_\beta)(1 - \delta_{\alpha\beta}); \quad (12)$$

Выбор вида пробной функции $Q_{\alpha\beta}(q_\alpha, q_\beta)$ определяется следующими соображениями. Сама возможность появления стекольного параметра порядка связана с отмеченным выше фактом бесконечного вырождения упорядоченного состояния рассматриваемых систем при $\lambda = 0$. При этом в рамках теории слабой кристаллизации главный вклад в свободную энергию системы вносят неоднородности с волновыми числами, равными по модулю q_0 . Естественно поэтому искать $Q_{\alpha\beta}(q_\alpha, q_\beta)$ в виде функции, отличной от нуля лишь при $|q_\alpha - q_0|, |q_\beta - q_0| \ll q_0$ и удобной для вычисления соответствующих интегралов в (5). Этим условиям удовлетворяет функция вида

$$Q_{\alpha\beta}(q_\alpha, q_\beta) = (Q_{\alpha\beta}/\tau)(\delta(q_\alpha - q_0)\delta(q_\beta - q_0))^{1/2}, \quad (13)$$

где $Q_{\alpha\beta}$ — некоторая числовая матрица, а символом $(\delta(x))^{1/2}$ мы обозначаем обобщенную функцию $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \exp(-x^2/2\epsilon^2)/(\pi^{1/4}\epsilon^{1/2})$.

Подставляя (12) и (13) в вариационный принцип (5), получим:

$$F_n(Q_{\alpha\beta})/T = F_n(0)/T + \frac{1}{4} \left(\frac{q_0^2}{2\pi^2} \right)^2 \left(1 - \frac{\kappa}{\tau^2} \right) \text{Sp} Q^2 - \frac{1}{6} \left(\frac{q_0^2}{2\pi^2} \right)^3 \text{Sp} Q^3 + O(Q^4), \quad (14)$$

где $F_n(0)$ – свободная энергия системы при $Q_{\alpha\beta} = 0$, описываемая выражением (5), и использовано правило суммирования по повторяющимся индексам. (Линейный член разложения величины $\text{Sp} \ln G$ по $Q_{\alpha\beta}$ тождественно равен нулю в силу определения (12), что же касается вкладов остальных диаграмм порядка не выше $O(Q^3)$, не вошедших в (14), то они обращаются в нуль в силу определения (13) и тождества

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-x^2/2\epsilon^2) / (\pi^{1/4} \epsilon^{1/2}) = 0. \quad (15)$$

Как следует из (14), для целочисленных значений $n \geq 1$ решение вида (6а), соответствующее равенству нулю матрицы $Q_{\alpha\beta}$ становится неустойчивым относительно возмущений вида (13) в области

$$\Delta = 1 - (\kappa/\tau^2) < 0. \quad (16)$$

Равновесное значение параметра $Q_{\alpha\beta}$, соответствующее устойчивому в этой области реплично-симметричному решению, и отвечающая этому решению свободная энергия рассматриваемой системы для целочисленных значений $n > 2$ и малых значений $|\Delta|$ определяются выражениями

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{\Delta}{n-2} \frac{2\pi^2}{q_0^2}; \quad (17)$$

$$\frac{F_n(Q_{\alpha\beta})}{T} = \frac{F_n(0)}{T} + n \frac{\Delta^3}{12} \frac{n-2}{(n-2)^2}. \quad (18)$$

Переходя в (18) к пределу $n \rightarrow 0$, окончательно получаем

$$F/T = F_0/T - \theta(-\Delta) \Delta^3 / 48; \quad (19)$$

где функции F_0 и Δ описываются выражениями (7) и (16) соответственно.

Как следует из формул (17)–(19), имеет место точная аналогия области $\Delta < 0$, $|\Delta| \ll 1$ и реплично-симметричной стекольной фазы Шеррингтона–Киркпатрика^{6,12}, что и позволяет назвать эту область стекольной фазой.

Таким образом, мы показали, что для трехмерных систем, описываемых обобщенным гамильтонианом слабой кристаллизации (3), существует область существования стекольной фазы. Детальный анализ фазовых диаграмм рассматриваемых систем и учет реплично-несимметричных поправок с помощью решения Паризи выходит за рамки настоящего сообщения, приведем лишь выражения для поверхностей фазовых переходов третьего рода, которые ограничивают область стекольной фазы со стороны неупорядоченного и суперкристаллического состояний соответственно и находятся подстановкой $\tau = \kappa^{1/2}$ в уравнения (9) и (10):

$$\tau_{dis-gl} = \kappa^{1/2} - \frac{(\kappa + \lambda)}{2\kappa^{1/4}} s; \quad (20)$$

$$\tau_{gl-crysl} = -\frac{(2B_n \lambda + \kappa)}{\lambda(1 - 2B_n)} \kappa^{1/2} - \frac{(\kappa + \lambda)}{2\kappa^{1/4}} s; \quad (21)$$

В заключение мы хотели бы подчеркнуть, что гамильтониан (3) и его очевидные обобщения могут быть полезны при феноменологическом описании процесса стеклования не только в полимерных, но и в других реальных неупорядоченных системах и прежде всего в смесях смектиков.

-
1. E.I.Shakhnovich and A.M.Gutin, *J. de Phys.* **50**, 1843 (1989).
 2. С.В.Панюков, С.И.Кучанов, *ЖЭТФ* **99**, 476 (1991).
 3. G.H.Fredrickson and S.T.Millner, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 835 (1991).
 4. С.А.Бразовский, И.Е.Дзялошинский, А.Р.Муратов, *ЖЭТФ* **93**, 1110 (1987).
 5. А.В.Добрынин, И.Я.Ерухимович, *Письма в ЖЭТФ* **53**, 545 (1991).
 6. K.Binder and A.P.Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, (1986).
 7. С.Л.Гинзбург, *Необратимые явления в спиновых стеклах*, М.: Наука, 1989.
 8. L.Leibler, *Macromolecules* **13**, 1602 (1980).
 9. A.V.Dobrynin and I.Ya.Erkhimovich, *J. Phys. II, France* **1**, 1387 (1991).
 10. В.С.Васильев, *Функциональные методы в квантовой теории поля и статистике*. Из-во Ленинградского университета, 1976.
 11. A.V.Dobrynin and I.Ya.Erkhimovich, *Macromolecules* **25**, (1992) (to be published).
 12. D.Sherrington and S.Kirkpatrick. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1972 (1975).