

**Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова**

---

**Физический факультет**

**Кафедра физики полимеров и кристаллов**

**Курсовая работа  
“Изучение микрофазового расслоения  
двойных гребнеобразных полимеров в  
режиме слабой сегрегации”**

Выполнил студент 417 группы В.В. Палюлин

Научный руководитель к.ф.-м.н. И.И. Потемкин

Москва 2005

## Оглавление

1. Введение	3
2. Освоение методов статистической физики макромолекул	6
3. Обзор литературы	18
4. Постановка задачи	23
5. Список литературы	24

## Введение

Двойные гребнеобразные полимеры являются блок-сополимерами. К блок-сополимерам относятся такие макромолекулы, которые состоят из последовательностей или блоков различных мономеров. Изучение таких макромолекул началось в 50-е гг., когда был открыт метод анионной полимеризации получения “живых” полимерных цепей. Простейшим примером является АВ диблок-сополимер, синтезируемый 2-х стадийной анионной полимеризацией мономеров А и В. За последнее время было получено множество различных типов блок-сополимеров (звздообразные, гребнеобразные и другие). Фазовое поведение расплавов  $(AB)_n$  ( $n$  - характеризует архитектуру, пространственное расположение различных блоков) блок-сополимеров определяется 3-мя экспериментально контролируемыми параметрами: общей степенью полимеризации (молекулярным весом), пространственным расположением блоков ( $n$ ), и, наконец, параметром взаимодействия Флори-Хаггинса  $\chi$  звеньев А и В [7]. Первые 2 фактора влияют на трансляционную и конфигурационную энтропию, последний отвечает за величину взаимодействия. Замечательным свойством блок-сополимеров является возможность образования пространственно-регулярных наноструктур с различными типами симметрии. Каждый тип таких молекул обладает своим набором данных структур и, как правило, чем сложнее его архитектура, тем больше типов структур возможно обнаружить. В настоящее время возможность получения подобных наноструктур представляет широкое поле для промышленного применения.

Обычно, для изготовления структур с размерами элементов более 300 нм используются методы фотолитографии. Для размеров 30-300 нм используется литография с помощью электронного пучка. Однако, создать

периодические структуры с размерами элементов менее 30 нм довольно сложно с помощью стандартных литографических методов [11]. И все более широкое распространение получает создание подобных структур с использованием материалов, в которых наблюдаются процессы микроупорядочения. В работе [1] было показано, что использование самособирающейся симметричной структуры расплава диблок-сополимеров (цилиндрическая мезофаза) позволяет создать сверхвысокоплотные массивы нанопроводов супервысокого качества. Были изготовлены образцы, в которых плотность проводов превышала  $1,9 \times 10^{11}$  на квадратный сантиметр. Магнитные свойства полученного материала указывают на возможность создания ячеек с очень высокой плотностью хранения информации. Также авторы статьи [1] изложили идею создания нанореакторов, в которых катализаторы могут быть связаны с основанием микропор (возникающих после удаления одного из компонентов). В статье [11] были получены периодические массивы нанодыр с плотностью  $10^{11}$  на квадратный сантиметр. Авторы статьи провели эксперименты с пленками диблок-сополимеров полистирола-полибутадиена и полистирола-полиизопрена. После получения упорядоченной фазы со сферическими полибутадиеновыми микродоменами, пленку помещали в озон, который преимущественно разрушает двойные связи в полибутадиене. После этого последний вымывался и, таким образом, получалась периодическая дырчатая структура, которую затем наблюдали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Во втором методе получения наноструктур, предложенном авторами [11], полибутадиеновые домены обогащались осмием, а затем производилось травление электронным пучком. Засчет добавления осмия скорость травления полибутадиеновых доменов была гораздо меньше, и возникала структура “точек” на поверхности подложки из

нитрида кремния. В последние годы были синтезированы двойные гребнеобразные полимеры. Теоретическое исследование свойств данных полимеров является актуальной задачей на настоящий момент.

## Освоение методов статистической физики

Перед решением основной задачи были освоены методы статистической физики макромолекул. При их освоении были решены следующие задачи:

### Задача 1.

Полиэлектrolитный гель набухает в избытке растворителя. Число мономерных звеньев субцепи геля равно  $N$ , число заряженных групп на субцепь равно  $m$ ,  $N \gg m \gg 1$ . Используя выражение Флори для упругой свободной энергии и пренебрегая взаимодействиями исключенного объема звеньев, вычислить коэффициент набухания геля  $\alpha$ .

Поскольку образец сетки в целом электронейтрален, внутри него должно содержаться  $m$  противоионов в расчете на субцепь. Предположим также, что раствор, в котором набухает сетка, бессолевой, так что противоионы являются единственными низкомолекулярными ионами в системе. Обозначим степень заряженности сетки  $\sigma = N / m$

Согласно Флори свободная энергия незаряженной сетки:

$$F = F_{\text{int}} + F_{\text{el}}, \quad (1.1)$$

$$\text{где } F_{\text{el}} = \left(3/2\right) T \nu V (\alpha^2 - 1) \quad (1.2)$$

соответствует энтропийной упругости цепочки,  $F_{\text{int}}$  – объемным взаимодействиям звеньев. Свободная энергия заряженной сетки будет содержать 2 дополнительных вклада  $F_0$  и  $F_c$  [2]:

$$F = F_{\text{int}} + F_{\text{el}} + F_0 + F_c, \quad (1.3)$$

где  $F_0$  представляет собой идеальную часть (без учета электростатического взаимодействия) свободной энергии газа противоионов. Поскольку полное число противоионов внутри сетки  $NvV/\sigma$ , а их концентрация  $n/\sigma$ , то

$$F_0 = (TNV/\sigma) \ln(n/\sigma), \quad (1.4)$$

где  $V$  – объем сетки,  $v$  – концентрация субцепей. Наличие свободной энергии  $F_0$  приводит к общему увеличению равновесных размеров сетки за счет дополнительного осмотического давления газа противоионов, растягивающего сетку.  $F_c$  связано с собственно кулоновским взаимодействием заряженных звеньев и противоионов в сетке. Для слабозаряженной сетки верна теория Дебая-Хюккеля и [2]:

$$F_c = -TNVvu^{3/2}\sigma^{-3/2}(na^3)^{1/2}, \quad (1.5)$$

где  $u \equiv e^2/(\varepsilon aT)$ . Учтем, что  $n = n_0/\alpha^3$ , выразим  $F_0$  и  $F_c$  через  $\alpha$ :

$$F_c = -TNVvu^{3/2}\sigma^{-3/2}a^{3/2}n_0^{1/2}\alpha^{-3/2} \quad (1.6)$$

$$F_0 = const - (3TNVv/\sigma) \ln \alpha \quad (1.7)$$

и проминимизируем свободную энергию (1.3) по  $\alpha$  (пренебрегая объемными взаимодействиями  $F_{int}$ ):

$$3TvV\alpha - 3TvVN/\alpha\sigma + 3TNvVu^{3/2}\sigma^{-3/2}a^{3/2}n_0^{1/2}/2\alpha^{5/2} = 0, \quad (1.8)$$

Сокращая из (1.8) получаем:

$$\alpha^{7/2} - m\alpha^{3/2} + \lambda = 0 \quad (1.9)$$

где  $\lambda = (N/2)u^{3/2}\sigma^{-3/2}a^{3/2}n_0^{1/2}$ . Поскольку для физически разумных значений параметров вклад от слагаемого  $\lambda$  не существенен [2], то пренебрегая в (1.9)  $\lambda$  получаем окончательный ответ задачи:

$$\alpha = \sqrt{\frac{N}{\sigma}}$$

## Задача 2.

Молекулы разреженного газа обладают дипольным моментом  $d$ . Вычислить второй вириальный коэффициент электростатического взаимодействия молекул, считая их шариками радиуса  $r_0$  и, предполагая, что взаимодействия малы:  $d^2/r_0^3 T \ll 1$ .

Второй вириальный коэффициент взаимодействия шариков-диполей [3]:

$$B = \frac{1}{2} \int (1 - \exp(-W/T)) d\Gamma_I d\Gamma_{II} \quad (1.10)$$

где  $d\Gamma_I d\Gamma_{II}$  – произведение дифференциалов ориентационных и трансляционных степеней свободы 2-х взаимодействующих шариков.

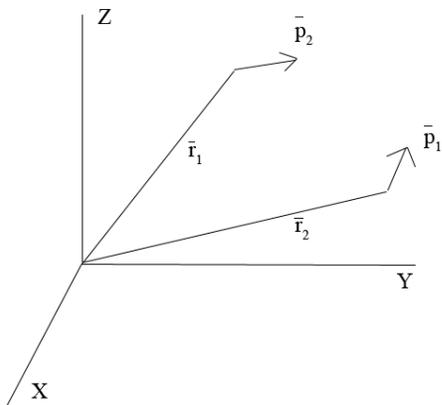


рис. 1.1

В общем случае  $d\Gamma_I d\Gamma_{II} = d^3 r_I d^3 r_{II} d\Omega_I d\Omega_{II}$

Проведем замену  $r = r_{II} - r_I$ ,  $R = r_I$ . Поскольку  $W$  зависит от разности расстояний между шариками, то можно проинтегрировать по  $R$ , что дает объем системы. Это равнозначно закреплению диполя 2 в начале координат (рис. 1.2). Таким образом:

$$B = \frac{1}{2} \int (1 - \exp(-W(r, \vartheta_I, \varphi_I, \vartheta_{II}, \varphi_{II}, \vartheta, \varphi)/T)) d^3 r d\Omega_I d\Omega_{II} \quad (1.11)$$

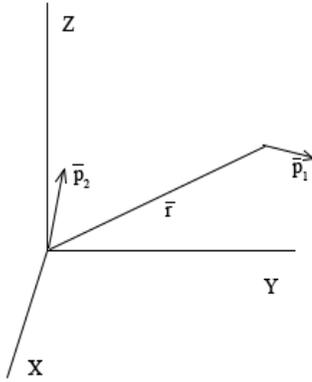


рис. 1.2

Известно, что энергия взаимодействия зависит лишь от взаимной ориентации диполей, то направим диполь 2 вдоль оси  $Z$ . Это фактически является интегрированием по  $d\Omega_{II}$ , что дает множитель  $4\pi$ .

Отсюда следует основная формула для расчета второго вириального коэффициента:

$$B = 2\pi \int (1 - \exp(-W(r, \vartheta_I, \varphi_I, \vartheta, \varphi)/T)) d^3 r d\Omega \quad (1.12)$$

Из условия задачи потенциал взаимодействия  $W$ :

$$W = \begin{cases} r < 2r_0, \infty \\ r > 2r_0, -\frac{3(\vec{p}_1 \vec{r})(\vec{p}_2 \vec{r}) - (\vec{p}_1 \vec{p}_2)r^2}{r^5} \end{cases} \quad (1.13)$$

Поскольку  $-\frac{W}{T} \cong \frac{d^2}{Tr^3} \ll 1$  (по условию задачи взаимодействия малы), то

$\exp(-W/T)$  можно разложить до первого не исчезающего члена.

$$\begin{aligned}
B &= 2\pi \int_{r < 2r_0} (1 - \exp(-W(r)/T)) d^3 r d\Omega + 2\pi \int_{r > 2r_0} (1 - \exp(-W(r)/T)) d^3 r d\Omega = \\
&= 32\pi^3 8 \frac{r_0^3}{3} + 2\pi \int_{r > 2r_0} (1 - \exp(-W(\vec{r}, \Omega_I)/T)) r^2 dr d\theta d\varphi \sin\theta \sin\theta_I d\theta_I d\varphi_I \quad (1.14)
\end{aligned}$$

Интегрирование первого члена в разложении экспоненты в интеграле при  $r > 2r_0$  дает нуль. Значит, необходимо провести разложение до второго члена, т.е. провести вычисление интеграла:

$$I = -\frac{\pi}{T^2} \int W^2(r, \vartheta_I, \varphi_I, \vartheta, \varphi) d^3 r d\Omega \quad (1.15)$$

Легко видеть, что:

$$\begin{aligned}
W^2 &= \frac{d^4}{r^6} (\cos^2 \theta_1 + 9(\cos\theta_1 \cos\theta + \sin\theta_1 \sin\theta \sin\varphi_1 \sin\varphi + \sin\theta \cos\varphi \sin\theta \cos\varphi)^2 \cos^2 \theta - \\
&- 6\cos\theta \cos\theta_1 (\cos\theta_1 \cos\theta + \sin\theta_1 \sin\theta \sin\varphi_1 \sin\varphi + \sin\theta \cos\varphi \sin\theta \cos\varphi)) \quad (1.16)
\end{aligned}$$

Вычисляя интеграл (1.15):

$$I = -\frac{4\pi^3 d^4}{9T^2 r_0^3}$$

Получаем окончательный ответ:

$$B = \frac{256\pi^3 r_0^3}{3} - \frac{4\pi^3 d^4}{9T^2 r_0^3} \quad (1.17)$$

Таким образом, можно прийти к выводу, что засчет электростатического взаимодействия шарики эффективно притягиваются (поправка ко второму вириальному коэффициенту меньше нуля).

### Задача 3.

Для межфазной границы смеси гомополимеров сортов А и В одинаковой длины ( $N_A=N_B=N$ ), вычислить коэффициент поверхностного натяжения раствора в пределе сильной несовместимости мономерных звеньев ( $\chi N \gg 1$ ). Энтروпийные потери на межфазной границе за счет их неоднородного распределения учесть в приближении Лифшица (энтропия Лифшица).

Для решения задачи найдем профиль плотности полимера сорта А, а затем поняв, какие члены в свободной энергии дают поверхностный вклад (не расходятся при интегрировании по объему), получим коэффициент поверхностного натяжения по формуле:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} f_{\text{нов}}(n(z)) dz \quad (1.18)$$

Для нахождения профиля плотности необходимо решить задачу на условный экстремум функционала свободной энергии. Функционал свободной энергии включает в себя энтروпийные потери на межфазной границе за счет градиента плотности, а также взаимодействия звеньев, которое мы учтем по формуле Флори Хаггинса [4]:

$$F\{n\} = F_{LA} + F_{LB} + T \int d^3x \left( \frac{n_A}{N} \ln n_A + \frac{n_B}{N} \ln n_B - \chi n_A^2 \right) \quad (1.19)$$

где в силу условия  $N\chi \gg 1$  можно пренебречь логарифмическими членами, а  $F_{LA}$  и  $F_{LB}$  – энтропии Лифшица для полимеров А и В, которые равны [2]:

$$F_{LA} = \frac{Ta^2}{6} \int (\nabla n^{1/2}_A)^2 d^3x \quad \text{и} \quad F_{LB} = \frac{Ta^2}{6} \int (\nabla n^{1/2}_B)^2 d^3x \quad (1.20)$$

Необходимо учесть условие  $\int n_A d^3x = \text{const}$ , а также условие несжимаемости  $n_A + n_B = 1$ .

Окончательно получаем вариационную задачу:

$$\delta\left(F\{n\} + \lambda \int n d^3x\right) = 0, \quad (1.21)$$

где  $\lambda$  – множитель Лагранжа.

Будем считать межфазную границу плоской, тогда  $\nabla = \frac{\partial}{\partial z}$ .

Обезразмериваем задачу:  $z' = z \frac{\sqrt{6}}{a}$ . Проводя минимизацию по  $n$ , находим:

$$\lambda - 2\chi n + \frac{1}{4n} \left(\dot{n}\right)^2 - \frac{1}{2n} \ddot{n} - \frac{\ddot{n}}{2(1-n)} - \left(\frac{\dot{n}}{2(1-n)}\right)^2 = 0 \quad (1.22)$$

Точкой обозначена производная по  $z$ .

Делая затем замену  $n = \sin^2 x$ , получаем:

$$-\frac{\ddot{x}}{\sin x \cos x} - 2\chi \sin x^2 + \lambda = 0 \quad (1.23)$$

Из (1.22) видно, что при  $n=1/2$ , члены с первой производной сокращаются, а, поскольку вторая производная в этой точке равна 0 (это должна быть точка перегиба), то множитель Лагранжа  $\lambda = \chi$ . Проводя в (1.23) замену переменных  $z'' = \sqrt{2\chi} z'$  и  $\dot{x} = p$ , учитывая, что при  $n = 0$ ,  $n = 1$   $\dot{x} = \dot{n} = 0$ , а затем, переходя обратно от  $x$  к  $n$ , получаем обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка на  $n$ :

$$\frac{dn}{dz''} = \sqrt{2n(1-n)} \quad (1.24)$$

Решая (1.24) находим профиль плотности:

$$n = \frac{e^{cz}}{1 + e^{cz}}, \text{ где } c = 2\sqrt{6} \frac{\sqrt{\chi}}{a} \quad (1.25)$$

Удельная свободная энергия Лифшица:

$$f_L = \frac{a^2}{24} \frac{n^2}{n(1-n)} = \chi \frac{e^{cz}}{(1+e^{cz})^2} \quad (1.26)$$

и из (1.24)  $f_L = \chi n(1-n)$ . Таким образом, удельная свободная энергия равна:  $f = 2f_L - \mu N$ . Первый член при интегрировании по  $z$  сходится и отвечает за поверхностную энергию, а второй расходится и является объемным вкладом. Подставляя  $f = 2f_L$  в формулу (1.18) получаем окончательный ответ в задаче:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\chi}{6}} a \Gamma \quad (1.27)$$

#### Задача 4.

Расчет статистической суммы для гомополимера.

Как хорошо известно [2], микроскопическая концентрация звеньев цепи:  $\rho(x) = \sum_{i=1}^N \delta(x - x_i)$ . В пределе больших  $N$  суммирование можно заменить интегрированием:  $\rho(x) = \int_0^N ds \delta(x - x(s))$ . Распределение вероятности расстояния между звеньями  $i$  и  $j$  при больших  $N$  является гауссовым:

$$P(x_{ij}) = \text{const} \exp\left(-\frac{3(x_i - x_j)^2}{2a^2 |i - j|}\right) \quad (1.28)$$

При  $i \rightarrow j$ ,  $ds = i - j$ :

$$P(x) = \text{const} \exp\left(-\frac{3}{2a^2} \left(\frac{\partial x}{\partial s}\right)^2 ds\right) \quad (1.29)$$

Тогда статистическая сумма имеет вид:

$$Z = \text{const} \int \prod_{i=1}^N dx_i P(x_i) \delta(\rho(x) - \sum_{i=1}^N \delta(x - x_i)) \quad (1.30)$$

Введем внешнее поле  $\varphi(x)$ . Тогда:

$$\delta(\rho(x) - \sum_i \delta(x - x_i)) = \int D\varphi \exp\left(i \int dx \varphi(x) (\rho(x) - \sum_i \delta(x - x_i))\right) \quad (1.31)$$

Поскольку:

$$\exp\left(i \int dx \varphi(x) (\rho(x) - \sum_i \delta(x - x_i))\right) = \exp\left(i \int dx \varphi(x) \rho(x)\right) \exp\left(-i \int_0^N ds \varphi(x(s))\right) \quad (1.32)$$

Раскладывая вторую экспоненту в ряд, получаем:

$$Z = const \int Dx D\varphi \exp \left( - \int_0^N ds \frac{3 \left( \dot{x} \right)^2}{2a^2} + i \int dx \varphi(x) \rho(x) \right) \cdot \left\{ 1 - i \int ds \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \varphi_q e^{i\vec{q}\vec{x}(s)} - \frac{1}{2} \int ds \int ds' \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 q'}{(2\pi)^3} \varphi_q \varphi_{q'} e^{i\vec{q}\vec{x}(s)} e^{i\vec{q}'\vec{x}(s')} \right\} \quad (1.33)$$

Выражение в фигурных скобках можно значительно упростить, если учесть, что все термодинамические характеристики системы инвариантны при сдвиге всей системы на некоторый вектор  $\mathbf{b}$ . Тогда усреднение по всем возможным сдвигам  $\mathbf{b}$  должно давать физически тождественный результат:

$$i \int ds \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \varphi_q \frac{1}{V} \int d^3 b e^{i\vec{q}\vec{b}} e^{i\vec{q}\vec{x}(s)} = i \int ds \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \varphi_q \frac{\delta(\vec{q})(2\pi)^3}{V} e^{i\vec{q}\vec{x}(s)} = \frac{i}{V} \int ds \varphi_{q=0} = 0 \quad (1.34)$$

Последнее равенство следует из того, что  $\varphi_{q=0}=0$ . Для второго члена разложения получаются несколько более сложное выражение:

$$-\frac{1}{2} \int ds \int ds' \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 q'}{(2\pi)^3} \varphi_q \varphi_{q'} e^{i\vec{q}\vec{x}(s)} e^{i\vec{q}'\vec{x}(s')} \frac{1}{V} \int d^3 b e^{i(\vec{q}+\vec{q}')\vec{b}} = -\frac{1}{2V} \int ds \int ds' \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \varphi_q \varphi_{-q} e^{i\vec{q}(\vec{x}(s)-\vec{x}(s'))} \quad (1.35)$$

Легко показать, что: 
$$-\int_0^N ds \frac{3 \left( \dot{x} \right)^2}{2a^2} = -\frac{3}{2} \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{\omega^2}{a^2} x_\omega x_{-\omega} \quad (1.36)$$

Для этого надо воспользоваться Фурье представлением:  $\vec{x}(s) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \vec{x}_\omega e^{is\omega}$ .

Далее применим стандартный прием взятия континуальных интегралов и перейдем от интегрирования по  $d\omega$  к суммированию по  $dk$ :

$$\begin{aligned}
Z &= const \int DxD\varphi \exp\left(-\frac{3}{2} \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{\omega^2}{a^2} x_\omega x_{-\omega} + i \int dx \varphi(x) \rho(x)\right) \cdot \\
&\cdot \left\{ 1 - \frac{1}{2V} \int ds \int ds' \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \varphi_q \varphi_{-q} e^{i\vec{q}(\vec{x}(s) - \vec{x}(s'))} \right\} = const \int D\varphi \exp\left(i \int dx \varphi(x) \rho(x)\right) \cdot \\
&\cdot \left\{ \prod_k \int d\vec{x}_k \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{k^2}{a^2} x_k^2\right) - \frac{1}{2V} \int ds \int ds' \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \varphi_q \varphi_{-q} \cdot \right. \\
&\cdot \left. \prod_k \int d\vec{x}_k \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{k^2}{a^2} x_k^2 + i \sum_{x,y,z} q_k x_k (e^{iks} - e^{iks'})\right) \right\} = const \int D\varphi \exp\left(i \int dx \varphi(x) \rho(x)\right) \cdot \\
&\cdot \left[ \prod_k \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{3/2} \left(\frac{a}{k}\right)^3 \right] \left( 1 - \prod_k \frac{1}{2V} \int \int ds ds' \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \varphi_q \varphi_{-q} \exp\left(-\frac{a^2}{6k^2} q^2 |e^{iks} - e^{iks'}|^2\right) \right) \quad (1.37)
\end{aligned}$$

Произведение по  $k$  в квадратных скобках выносится за интегралы, как константа. Учитывая, что:  $|e^{iks} - e^{iks'}|^2 = 4 \sin^2 \frac{k(s-s')}{2}$ , (1.38)

соберем экспоненту из выражения в круглых скобках и получим следующее выражение для статистической суммы:

$$Z = const \int D\varphi \exp\left(i \int dx \rho(x) \varphi(x)\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \int d^3 q / (2\pi)^3 \varphi_q \varphi_{-q} t_q\right), \quad (1.39)$$

где  $t_q$ :

$$t_q = \frac{1}{V} \int_0^N ds \int_0^N ds' \exp\left(-\frac{2}{3} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{a^2}{\omega^2} q^2 \sin^2\left(\frac{\omega}{2}(s-s')\right)\right) =$$

$$= \frac{1}{V} \int_0^N ds \int_0^N ds' \exp\left(-\frac{a^2 q^2}{6} |s - s'|\right) = \frac{N^2}{V} g_1\left(N \frac{a^2 q^2}{6}, 1\right) \quad (1.40)$$

В последнем выражении  $g(x, 1)$  – функция Дебая, которая равна [5]:

$$g_1(x, f) = 2[f x + \exp(-f x) - 1] / x^2 \quad (1.41)$$

Затем выражение (1.39) приводится к гауссовому интегралу по  $\phi$  и континуальный интеграл легко берется [6]. В результате получаем окончательный ответ:

$$Z = const \exp\left(-\frac{1}{2} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} t_q^{-1} \rho_q \rho_{-q}\right), \quad (1.42)$$

где  $\rho_q$  – Фурье – образ флуктуации концентрации звеньев  $\rho$ :  $\rho_q = \int dx \psi(x) e^{iqx}$ ,

$\rho(x) = \psi(x) + \langle \rho(x) \rangle$ ,  $\psi(x)$  – флуктуация плотности

При  $N \rightarrow \infty$  формула (1.42), как и следовало ожидать, переходит в выражение для энтропии Лифшица [2]:

$$S_L = \frac{a^2}{6} \int (\nabla \rho(x))^{1/2})^2 d^3 x \quad (1.43)$$

При  $N \rightarrow \infty$   $t_q^{-1} \rightarrow \frac{1}{2\rho_0} \frac{a^2 q^2}{6}$ , где  $\rho_0 = \frac{N}{V} = const$

$Z = const \exp\left(-\frac{a^2}{24\rho_0} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} q^2 \rho_q \rho_{-q}\right)$ , с другой стороны из (1.43) :

$$\begin{aligned} S_L &= \frac{a^2}{6} \int (\nabla \rho(x))^{1/2})^2 d^3 x = \frac{1}{(2\pi)^6} \frac{a^2}{24\rho_0} \int d^3 q \int d^3 q' \rho_q \rho_{-q} q q' \int d^3 x e^{i\vec{q}\vec{x}} e^{i\vec{q}'\vec{x}} = \\ &= \frac{a^2}{24\rho_0} \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \rho_q \rho_{-q} q^2, \text{ т.е. совпадает с выражением в экспоненте} \end{aligned}$$

для статистической суммы гомополимера.

## Обзор литературы

Первыми блок-сополимерами, которые были рассмотрены в теоретических и экспериментальных исследованиях, являются диблок-сополимеры АВ. В настоящее время их свойства достаточно хорошо изучены. Разработанные модели являются основой для построения и проверки теорий для блок-сополимеров более сложного строения. Поскольку звенья разных типов соединены в единую цепь, то в расплаве диблок-сополимеров невозможно макрофазовое расслоение. При понижении температуры контакты звеньев различных типов становятся энергетически невыгодными и образуются регулярные микроструктуры с определенной симметрией. Поскольку энтропийный и энергетический вклады в свободную энергию входят с коэффициентами  $N^{-1}$  и  $\chi$ , соответственно, то состояние блок-сополимера определяется произведением  $\chi N$  [7].

При  $\chi N \ll 1$  расплав сополимера является неупорядоченным. Энтропийные факторы преобладают над энергетическими. При увеличении  $\chi N$  наступает момент (для диблок-сополимера  $\chi N \sim 10$ ) [5,7], когда становится выгодным фазовое расслоение и происходит переход из неупорядоченного в упорядоченное состояние. Выделяют два предельных случая при изучении микрофазового расслоения в сополимерах. В первом рассматривается окрестность точки перехода ( $\chi N \sim 10$ ), А-В взаимодействия достаточно слабы, так что отдельные макромолекулы можно считать невозмущенными, период микроструктуры пропорционален  $N^{1/2}$ , а профиль упорядоченной фазы приблизительно синусоидальный (см. рис. 2.1). Такой подход принято называть режимом слабой сегрегации. Второй случай, называемый режимом сильной сегрегации относится к состояниям расплава при  $\chi N \gg 10$ . В этом пределе межфазные границы очень узкие. Домены микроструктуры состоят практически только из А либо В звеньев (рис. 2.1).

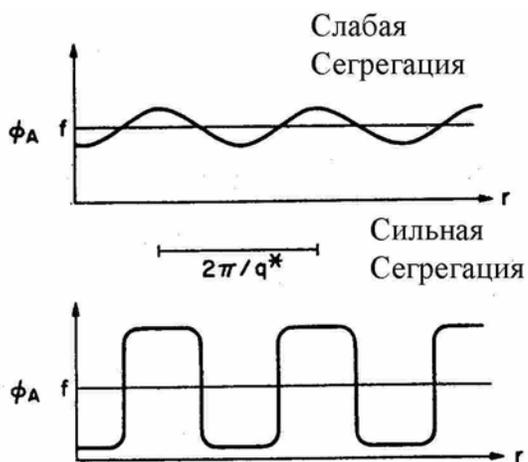


Рис. 2.1

Изучение режима слабой сегрегации начались с работы Л. Лейблера [5]. Автором был рассмотрен случай монодисперсного расплава блок-сополимеров со степенью полимеризации  $N$ , объемной долей звеньев типа А, равной  $f$ , и одинаковыми для звеньев типа А и В объемами мономеров и куновскими сегментами. Предположив обычное для растворов и расплавов условие несжимаемости (поскольку даже очень небольшие сжатия требуют весьма существенных давлений), Лейблер составил функционал Ландау для свободной энергии, в котором роль параметра порядка играет среднее отклонение от микроскопической концентрации объемной доли мономера А в точке  $r$ :  $\psi(r) \equiv \langle \rho_A(r) - f \rangle$ . При рассмотрении Фурье-разложения функционала вблизи точки спинодали наибольший вклад в разложение дает квадратичный член. Членами более высокого порядка пренебрегается. В результате получаются решения, имеющие кубическую, гексагональную и ламеллярную симметрию. Также Лейблер предложил метод измерения параметра  $\chi$ , связанного с интенсивностью рассеянного света. Как было указано самим Лейблером, теория Ландау дает некорректные результаты вблизи критической точки  $f=0.5$ , поскольку там серьезную роль играют флуктуационные эффекты. Позднее была разработана флуктуационная

теория фазового расслоения в блок-сополимерах вблизи критической точки, рассмотрены случаи полидисперсного расплава полимеров, линейных коррелированных случайных сополимеров [8].

Одна из наиболее хорошо разработанных теорий самосогласованного поля [9] дает следующую фазовую диаграмму для диблок-сополимера АВ:

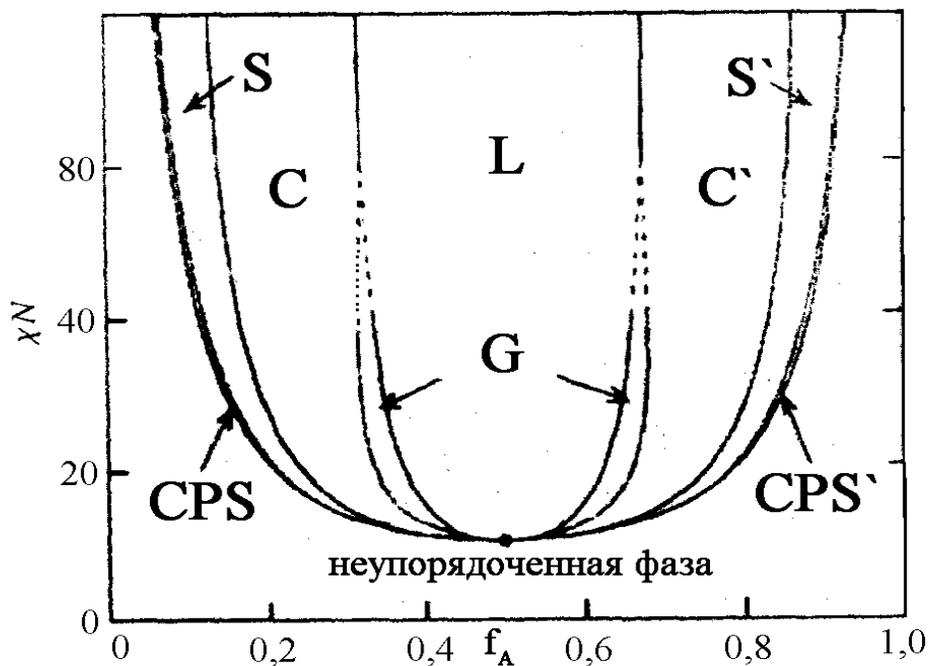


рис. 2.2

На рис. 2.2 морфологии обозначены: S – сферическая, C – цилиндрическая, G – гироидная, L – ламеллярная, CPS – сферическая плотной упаковки. Их изображения даны на рис.2.3 в порядке увеличения доли звеньев А -  $f_A$ :

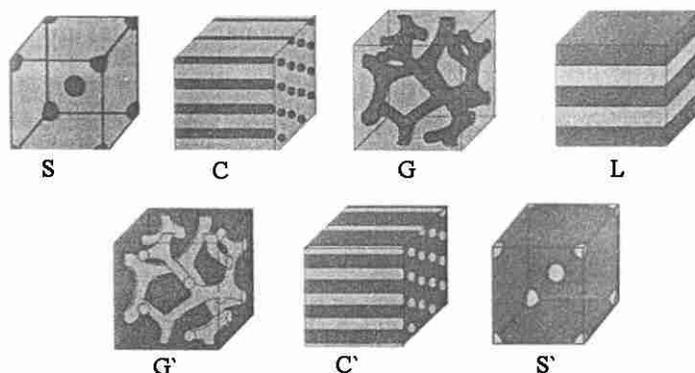


рис. 2.3

Рис. 2.4 отображает экспериментально полученную диаграмму для расплава блок-сополимера изопрена и стирола[10].

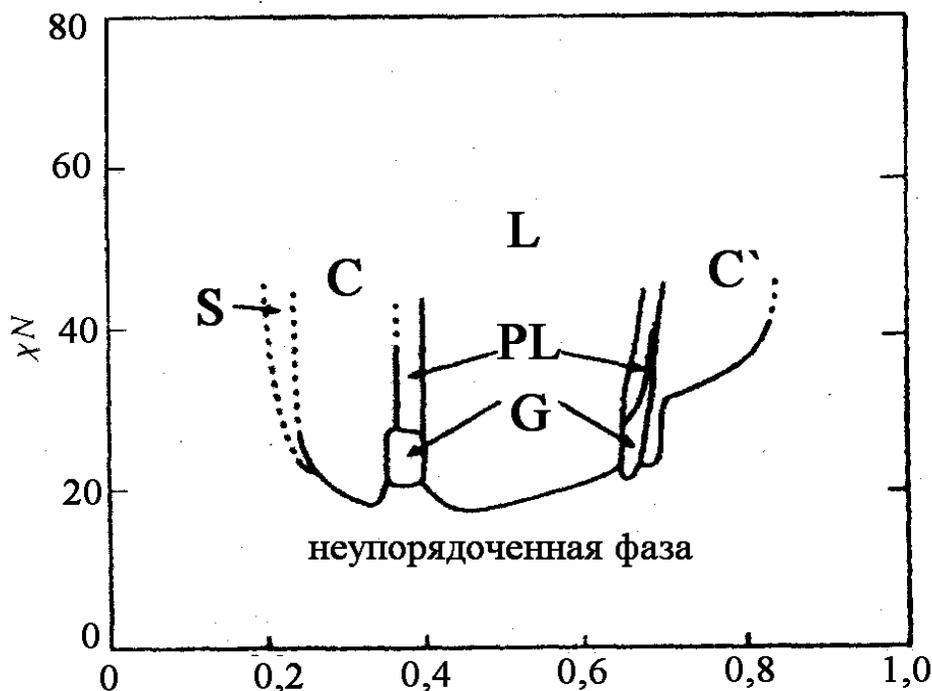


Рис. 2.4



PL

Общая структура диаграммы схожа с данными теоретического анализа, но есть и заметные отличия. Во-первых, отсутствует симметрия фазовой диаграммы относительно точки  $f_a=1/2$ , что частично связано с различием размеров и формы мономеров стирола и изопрена (в теории предполагается, что объемы звеньев одинаковы). Реальные взаимодействия стирол-изопрен сводятся к энергии взаимодействия с параметром Флори-Хаггинса  $\chi_{AB}$  лишь с некоторой точностью (свободная энергия необходимая для переноса мономера стирола из чисто стиролового окружения в чисто изопреновое не равна энергии переноса мономера изопрена из изопрена в стирол)[10]. Эксперимент обнаруживает небольшие области, в которых наблюдается перфорированная ламеллярная фаза (PL) (рис. 2.5), которые согласно теории являются нестабильной фазой. Возможно это объясняется

тем, что эта фаза является метастабильной долгоживущей[10]. Также сильно отличается область вблизи точки перехода, что объясняется важностью учета флуктуаций вблизи точки перехода.

Таким образом на данный момент общие теории микрофазового расслоения для сополимеров разработаны и дают согласование с экспериментом, что позволяет применять их к сополимерам новой архитектуры.

### 3. Постановка задачи

Синтез нового класса веществ – двойных гребнеобразных полимеров, требует тщательного изучения их физических свойств. Обзор литературы показал, что для сходных классов соединений тщательно разработаны теоретические методы, позволяющие предсказывать их свойства. Поэтому, используя приведенные методы, предполагается исследовать микрофазовое расслоение в расплавах нового класса веществ.

Предполагается провести методами статистической физики исследование явления микрофазового расслоения в расплаве двойных гребнеобразных полимеров следующего строения (рис. 3.1) в режиме слабой сегрегации [5]:

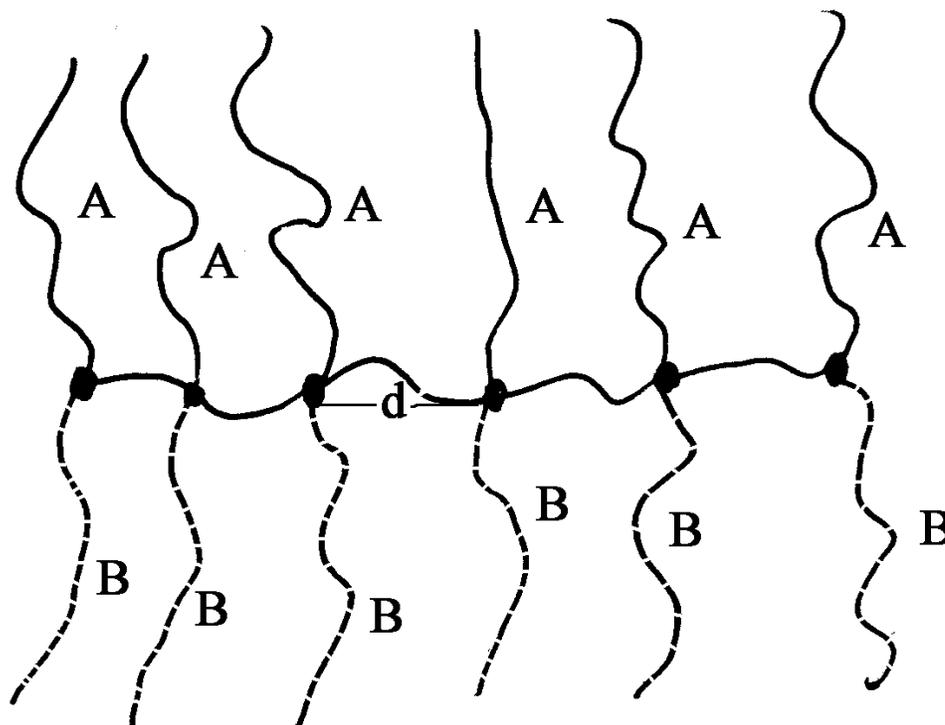


Рис. 3.1

Также предполагается рассмотреть практически важный случай  $d \rightarrow 0$ .

## Список литературы

- [1] Thurn-Albrecht T., Schotter J., Kästle G.A., Emley N., Shibaushi T., Krushin-Elbaum L., Guarani K., Black C.T., Tuominen M.T., Russell T.P., Ultrahigh - density nanowire arrays grown in self-assembled diblock copolymer templates, *Science*, **290**, 2126 (2000)
- [2] А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов, Статистическая физика макромолекул (“Наука”, Москва, 1989)
- [3] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, Часть 1, (“Наука”, Москва, 1976)
- [4] А.Р. Хохлов, С.И. Кучанов, Лекции по физической химии полимеров, (“Мир”, Москва, 2000)
- [5] Leibler L., Theory of Microphase Separation in Block copolymers *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980)
- [6] Potemkin I.I., Limberger R.E., Kudlay A.N., Khokhlov A.R., Rodlike polyelectrolyte solutions: Effect of the many-body Coulomb attraction of similarly charged molecules favouring weak nematic ordering at very small concentration, *Phys. Rev. E*, **66**, 011802 (2002)
- [7] Bates F.S., Fredrickson G.H., Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment, *Annu.Rev.Phys.Chem.* **41**, 525 (1990)
- [8] Erukhimovich I., Angerman H., Gerrit ten Brinke , Microphase Separation in Correlated Random Copolymers, *Macromolecules*, **29**, 3255 (1996)
- [9] Matsen M. W., Schick M., Stable and Unstable Phases of a Diblock Copolymer Melt, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2660 (1994)
- [10] Bates F.S., Fredrickson G.H. Block Copolymers – Designer Soft Materials, *Physics Today*, **52-2**, 32 (1999)

[11] Park M., Harrison C., Chalkin P.M., Register A.R., Adamson D.H., Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of  $10^{11}$  Holes in 1 Square Centimeter, *Science*, **276**, 1401 (1997)