

УДК 541.64:537.3

БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ. СРЕДНЕПОЛЕВОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

© 2022 г. И. Я. Ерухимович^{а,с}, Ю. А. Криксин^{б,с,*}, Я. В. Кудрявцев^с

^а Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

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

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

*e-mail: kriksin@imamod.ru

Поступила в редакцию 26.11.2021 г.

После доработки 20.12.2021 г.

Принята к публикации 27.12.2021 г.

Рассмотрена задача о самоорганизации расплава блок-сополимера, помещенного в переменное высокочастотное электрическое поле. Предполагается, что расплав представляет собой диэлектрическую среду, которая в присутствии внешнего поля переходит в новое упорядоченное состояние. В качестве теоретического метода описания использован среднеполевой подход. Показано, что в нулевом приближении действие переменного электрического поля на расплав равносильно действию постоянного электрического поля, квадрат напряженности которого равен постоянной составляющей квадрата напряженности переменного электрического поля. Кроме того, в первом приближении по периоду колебаний электрического поля элементы расплава совершают малые колебания около нового положения равновесия с удвоенной частотой электрического поля.

DOI: 10.31857/S2308112022020079

ВВЕДЕНИЕ

Блок-сополимеры представляют собой макромолекулы из химически различных блоков, каждый из которых состоит из одинаковых мономерных звеньев, соединенных ковалентными связями. Хорошо известна способность блок-сополимеров к самоорганизации в расплаве и в растворе, заключающейся в образовании упорядоченных квазикристаллических структур с характерным размером порядка десятков или сотен нанометров [1–6]. В настоящее время достаточно хорошо изучено фазовое поведение двухкомпонентных (А/В) сополимеров [8–13]. В частности, для диблок-сополимеров рассчитана фазовая диаграмма, из которой следует, что они способны к образованию стабильных одно-, двух- и трехмерных морфологий, а именно: ламелярной, гексагональной, объемно-центрированной кубической и гироидной. Для сополимеров, в которых минорный компонент образует сферические мицеллы, в последнее десятилетие была обнаружена [14] и продолжает активно обсуждаться [15] возможность формирования низкосимметричных фаз Франка–Каспера, характеризующихся большим размером и сложной морфологией ячейки. Возник-

новение той или иной структуры обусловлено архитектурой блок-сополимера, значениями объемной доли f мономеров типа А и произведения параметра Флори–Хаггинса χ на общее количество мономеров в цепи N .

Помимо указанных параметров существенное влияние на структурообразование могут оказывать различные внешние факторы. К настоящему времени опубликовано достаточно много теоретических работ, исследующих воздействие постоянного электрического поля на блок-сополимеры [16–31]. В этих работах установлено, что электрическое поле может контролировать условия формирования и ориентацию анизотропных фаз, таких как ламелярная и гексагональная фазы, изменять характер морфологии и вызывать деформацию их структурных элементов.

Одним из наиболее перспективных методов теоретического исследования в данной области является среднеполевой подход, в котором компоненты рассматриваемой системы взаимодействуют друг с другом посредством самосогласованного среднего поля [5], реализующего минимум свободной энергии. Электрическое поле представлено в функционале свободной энергии

в виде аддитивного члена, пропорционального квадрату его напряженности [20, 21]. Теоретические результаты позволяют интерпретировать экспериментально наблюдаемые эффекты [32, 33].

Вместе с тем в литературе практически отсутствуют работы, описывающие воздействие переменного электрического поля на блок-сополимеры. С точки зрения эксперимента использование переменного электрического поля должно обладать рядом преимуществ по сравнению с постоянным полем. Во-первых, эффективность воздействия поля на блок-сополимер определяется диэлектрическим контрастом – разностью значения диэлектрической проницаемости компонентов сополимера. Для многих полимерных пар этот параметр обладает частотной дисперсией, что позволит варьировать действие поля посредством изменения его частоты. Во-вторых, использование переменного электрического поля может снизить вероятность диэлектрического пробоя – явления, которое является существенным препятствием для практического использования электрического поля в нанотехнологиях. Наконец, применение электрического поля для переориентации полимерных микроструктур часто сопряжено с использованием паров растворителя для увеличения подвижности макромолекул [32]. Проникая в полимер, молекулы растворителя в присутствии электрического поля могут вступать в химическое взаимодействие с веществом электродов, вызывая образование ионов и их электрофоретический перенос. Подобный побочный эффект наблюдался недавно при использовании паров хлороформа для облегчения переориентации гексагональной фазы в тонкой пленке сополимера полистирол–блок–поли(4-винилпиридин) под действием постоянного электрического поля, приложенного к электродам из смеси оксидов индия и олова [34]. В переменном поле паразитный перенос вещества будет исключен.

Интерпретация экспериментальных данных потребует развития соответствующих теоретических представлений. В настоящей работе изложены самые общие соображения о поведении блок-сополимеров в переменном электрическом поле.

Строго говоря, в случае переменного электрического поля статическая версия самосогласованного среднего поля перестает быть применимой, и ее необходимо заменить динамической версией, пригодной для кинетического описания переходных процессов. Сложность такого описания заключается в пространственно-временной многомасштабности полимерных систем, что препятствует выработке единого метода для описания динамики сополимеров.

Ситуация существенно упрощается, когда предметом интереса является не сам переходный процесс, происходящий при внешнем воздей-

ствии переменного электрического поля, а лишь конечное усредненное состояние изучаемой системы блок-сополимеров. В этом случае, как будет показано ниже, статическая версия самосогласованного среднего поля все еще применима для описания конечного состояния системы.

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ МАСШТАБЫ

Движение полимерных макромолекул обладает спецификой, обусловленной их цепным строением. Диапазон характерных времен составляет несколько порядков. Характерная степень полимеризации диблок-сополимеров $N \sim 10^3\text{--}10^4$. На нанометровом масштабе $l_1 \sim 10^{-10}\text{--}10^{-9}$ м, соответствующем характерному размеру повторяющегося звена реальной полимерной цепи, движения одного или нескольких таких звеньев происходят в течение времени $\tau_1 \sim 10^{-11}\text{--}10^{-8}$ с. Указанные пространственно-временные масштабы отвечают уровню атомистического моделирования.

Характерный размер образующихся наноструктур составляет величину порядка $l_2 \sim 10^{-8}\text{--}10^{-7}$ м, а характерное время релаксации расплава диблок-сополимера – $\tau_2 \sim 10^3\text{--}10^5$ с, что соответствует мезоскопическому моделированию.

Размер макроскопической системы, например тонкой пленки диблок-сополимера, $l_3 \sim 10^{-3}\text{--}10^{-2}$ м. Характерное время (время существования системы) $\tau_3 > 10^5$ с превышает время релаксации τ_2 .

Система предполагается диэлектрической. Она подвергается воздействию со стороны внешнего периодического электрического поля с круговой частотой ω . Частота сигнала $\nu = \omega/2\pi$ типичного генератора составляет 500–10000 Гц, что соответствует периоду электромагнитных колебаний $\tau_4 \sim 10^{-4}\text{--}10^{-3}$ с. Характерным пространственным масштабом электромагнитных колебаний является длина волны $l_3 \sim 10^4\text{--}10^5$ м. Таким образом, для диблок-сополимера в электрическом поле присутствуют четыре пространственно-временных масштаба, которые существенно различаются между собой (табл. 1).

На атомистических пространственно-временных масштабах электрическое поле можно рассматривать как постоянную во времени и пространстве величину. Следует сразу признать, что атомистическое моделирование не имеет перспективы в описании конечного состояния рассматриваемой системы из-за чрезвычайно высоких и нереалистичных вычислительных и временных затрат. Наиболее адекватным подходом с точки зрения пространственного размера возникающих структур является среднеполевое мезоскопическое моделирование. Отметим, что на мезоскопическом и макроскопическом масшта-

Таблица 1. Характерные пространственно-временные масштабы

Масштаб	В пространстве l , м	Во времени τ , с
Атомистический	10^{-10} – 10^{-9}	10^{-11} – 10^{-8}
Мезоскопический	10^{-8} – 10^{-7}	10^3 – 10^5
Макроскопический	10^{-3} – 10^{-2}	$>10^5$
Электрическое поле	10^4 – 10^5	10^{-4} – 10^{-3}

бах переменное электрическое поле с характеристиками из табл. 1 удовлетворяет условию квазистационарности $\omega l c^{-1} \cong 2\pi \times 10^4 \text{ Гц} \times 10^{-2} \text{ м} \times (3 \times 10^8 \text{ м/с})^{-1} \cong 2 \times 10^{-6} \ll 1$ [35]. Следовательно, можно считать, что значения электрического поля во всех точках системы устанавливаются мгновенно, и использовать для их вычисления уравнения Максвелла для постоянного электрического поля.

РАСПЛАВ БЛОК-СОПОЛИМЕРА В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В качестве простейшей модели диэлектрического расплава рассмотрим n одинаковых линейных блок-сополимеров АВ, считая их гибкими гауссовыми цепями из N звеньев. Пусть средняя объемная доля звеньев А и В равна $f_A = f$ и $f_B = 1 - f$ соответственно. Предполагается, что блоки имеют одни и те же длину a сегмента Куна и объем v мономерного звена. Свободная энергия системы определяется суммой трех слагаемых

$$F = F_1 + F_2 + F_3, \quad (1)$$

где первое описывает вклад всех конформаций цепи во внешнем поле, второе представляет собой потенциальную энергию взаимодействия мономерных звеньев друг с другом, а третье определяет энергетический вклад постоянного электрического поля.

Первое слагаемое может быть представлено в виде

$$\frac{F_1[\{w_\alpha\}]}{nkT} = -\ln Q[\{w_\alpha\}], \quad (2)$$

где

$$Q[\{w_\alpha\}] = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} q(\mathbf{r}, 1), \quad (3)$$

V – объем системы, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Подынтегральная функция $q(\mathbf{r}, s)$ в конфигурационном интеграле (3) является решением модифицированного уравнения диффузии

$$\frac{\partial}{\partial s} q(\mathbf{r}, s) = \nabla^2 q(\mathbf{r}, s) - w_{\gamma(s)}(\mathbf{r}) q(\mathbf{r}, s), \quad 0 \leq s \leq 1 \quad (4)$$

с начальным условием

$$q(\mathbf{r}, 0) = 1 \quad (5)$$

и некоторыми граничными условиями (например, периодическими или комбинацией периодических и отражения в зависимости от задачи). Индекс $\gamma = \gamma(s)$ указывает тип звена (А или В) на гибкой цепи в положении s , поле $w_\alpha(\mathbf{r})$ действует на звено типа α . Форма записи уравнения (4) подразумевает, что длина измеряется в единицах радиуса инерции $R_g = \sqrt{N/6} a$ блок-сополимера.

Явное выражение для второго слагаемого в соотношении (1) приводится ниже

$$\begin{aligned} \frac{F_2[\{w_\alpha\}, \xi]}{nkT} = & -V^{-1} \int d\mathbf{r} \sum_{\mu} w_{\mu}(\mathbf{r}) (\varphi_{\mu}(\mathbf{r}) - f_{\mu}) + \\ & + V^{-1} \int d\mathbf{r} \sum_{\mu \neq \nu} \chi_{\mu\nu} N (\varphi_{\mu}(\mathbf{r}) - f_{\mu}) (\varphi_{\nu}(\mathbf{r}) - f_{\nu}) + \\ & + V^{-1} \int d\mathbf{r} \xi(\mathbf{r}) \left(\sum_{\mu} \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) - 1 \right), \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $\chi_{\mu\nu}$ – параметр Флори–Хаггинса, определяющий несовместимость компонентов μ и ν . Локальная объемная доля $\varphi_{\mu}(\mathbf{r})$ описывает распределение в пространстве соответствующего компонента μ . Множитель Лагранжа $\xi(\mathbf{r})$ (поле давления) обеспечивает условие несжимаемости расплава.

Наконец, третье слагаемое, определяющее вклад электрического поля, имеет вид [20, 21]

$$\frac{F_3}{nkT} = -\frac{\epsilon_0 E_0^2}{2nkT} \int d^3 \mathbf{r} \epsilon(\mathbf{r}) |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2, \quad (7)$$

где E_0 – постоянная, имеющая размерность напряженности электрического поля, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, $\epsilon(\mathbf{r})$ – диэлектрическая проницаемость расплава в точке \mathbf{r} :

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon_A \varphi_A(\mathbf{r}) + \epsilon_B \varphi_B(\mathbf{r}) \quad (8)$$

Здесь ϵ_α – диэлектрическая проницаемость расплава гомополимеров компонента α , $\psi(\mathbf{r})$ – потенциал электрического поля, определяемый из решения соответствующей краевой задачи для уравнения

$$\nabla \cdot [\epsilon(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r})] = 0 \quad (9)$$

Уравнения среднего самосогласованного поля получаются в результате варьирования свободной энергии системы (1) и приравнивания к нулю соответствующих функциональных производных

$$\frac{\delta F}{\delta w_\alpha} = 0, \quad \frac{\delta F}{\delta \varphi_\alpha} = 0, \quad \frac{\delta F}{\delta \xi} = 0 \quad (10)$$

Из первой группы уравнений (10) $\delta F/\delta w_\alpha = 0$ следуют выражения для локальных объемных долей

$$\varphi_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{1}{Q[w_A, w_B]} \int_0^1 ds \sigma_\alpha(s) q(\mathbf{r}, s) \tilde{q}(\mathbf{r}, 1-s), \quad (11)$$

($\alpha = A, B$), где функция $\tilde{q}(\mathbf{r}, s)$ является решением задачи, аналогичной (4), (5):

$$\frac{\partial}{\partial s} \tilde{q}(\mathbf{r}, s) = \nabla^2 \tilde{q}(\mathbf{r}, s) + w_{\gamma(1-s)}(\mathbf{r}) \tilde{q}(\mathbf{r}, 1-s), \quad (12)$$

$$\begin{aligned} 0 \leq s \leq 1 \\ \tilde{q}(\mathbf{r}, 0) = 1 \end{aligned} \quad (13)$$

Множитель $\sigma_\alpha(s)$ в уравнении (11) равен единице, если мономер, находящийся в положении s на цепи, имеет тип α , и обращается в нуль в противном случае. Оставшиеся уравнения (10) принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{\delta F}{\delta \varphi_\mu} = -w_\mu(\mathbf{r}) + \sum_{\mu \neq \nu} \chi_{\mu\nu} N(\varphi_\nu(\mathbf{r}) - f_\nu) + \xi(\mathbf{r}) - \\ - \frac{\epsilon_0 \epsilon_\mu E_0^2}{2nkT} |\nabla \Psi(\mathbf{r})|^2 = 0, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta F}{\delta \xi} = \sum_{\mu} \varphi_\mu(\mathbf{r}) - 1 = 0 \\ (\mu, \nu = A, B). \end{aligned} \quad (15)$$

Таким образом, уравнения (11), (14) и (15) вместе с уравнениями (4), (5), (8), (9), (12) и (13) образуют замкнутую систему для определения искомых объемных долей $\varphi_A(\mathbf{r})$ и $\varphi_B(\mathbf{r})$ компонентов расплава блок-сополимера в постоянном электрическом поле. Отметим, что именно уравнение (9) для потенциала электрического поля делает указанную систему замкнутой [20, 21].

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ ДИНАМИКИ СОПОЛИМЕРОВ

Неравновесная теория сополимеров в настоящее время далека от завершения. Как отмечалось выше, серьезным препятствием для формулировки общей динамической теории является пространственно-временная многомасштабность протекающих процессов. В литературе представлены несколько подходов к описанию релаксационной динамики в полимерных системах.

Одним из них является теория Фрайе, базирующаяся на динамической теории функционала плотности [36–41]. В основе теории Фрайе лежит положение, что из областей пространства, где первые функциональные производные свободной энергии имеют большие значения, возникает самопроизвольный поток вещества в области, где эти значения малы. Пространственные градиенты этих производных играют роль термодинамических сил, вызывающих потоки вещества в направлении установления термодинамического равновесия. В качестве динамических переменных используются поля концентрации мономерных звеньев $\rho_\mu(\mathbf{r}, t) = v^{-1} \varphi_\mu(\mathbf{r}, t)$, изменения которых во времени описываются уравнениями

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = M v \nabla \cdot \rho_A \rho_B \nabla (\mu_A - \mu_B) + \eta, \quad (16)$$

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} = M v \nabla \cdot \rho_A \rho_B \nabla (\mu_B - \mu_A) - \eta, \quad (17)$$

где

$$\mu_\alpha = \delta F / \delta \rho_\alpha. \quad (18)$$

В уравнениях (16) и (17) параметр M определяет скорость диффузионных процессов, а последнее слагаемое η в их правой части представляет собой гауссов шум, удовлетворяющий условиям флуктуационно-диссипационной теоремы [42]. Уравнения (16)–(18) описывают ланжевеновскую динамику концентрации звеньев во времени. Функционал свободной энергии F , вообще говоря, может отличаться от введенного выше функционала (1). В контексте настоящей работы главным обстоятельством является то, что в отсутствие шума ($\eta = 0$) решения системы уравнений (16)–(18) стремятся при $t \rightarrow \infty$ к некоторому решению системы уравнений среднего самосогласованного поля, описывающему термодинамически стабильное (или метастабильное) состояние [37, 43].

В то же время, как отмечено в работе [43], подход Фрайе не описывает должным образом перепутывание цепей, а также вязкоупругие и гидродинамические эффекты. Кроме этого он обладает весьма высокой вычислительной трудоемкостью. Альтернативный подход к описанию динамики полимерных систем был предложен в работах [43–46].

В отличие от динамической теории функционала плотности целью этого подхода является не построение динамических траекторий, а рассмотрение динамической эволюции как одной из многих возможных стратегий нелинейной оптимизации [43]. В отличие от теории Фрайе в качестве динамических переменных вводятся не плотности мономеров, а химические потенциальные поля $w_\mu(\mathbf{r}, t)$. Приведем уравнения динамической эволюции для расплава диблок-сополимера

в рамках формализма комплексной ланжевеновской динамики [45]:

$$\frac{\partial W_{\pm}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\delta H[W_{\pm}]}{\delta W_{\pm}(\mathbf{r}, t)} + \eta(\mathbf{r}, t), \quad (19)$$

где $\eta(\mathbf{r}, t)$ – действительный гауссов шум, удовлетворяющий условиям флуктуационно-диссипационной теоремы, а $H[W_{\pm}]$ представляет собой функционал свободной энергии

$$H[W_{\pm}] = V^{-1} \int d\mathbf{r} \left[\frac{W_{\pm}^2}{\chi N} - iW_{\pm} \right] - \ln Q, \quad (20)$$

в котором статистический интеграл Q определяется равенством (3), а комплексные поля $W_{\pm}(\mathbf{r}, t)$ связаны с полями $w_{\mu}(\mathbf{r}, t)$ соотношениями

$$\begin{aligned} w_A(\mathbf{r}, t) &= iW_{+}(\mathbf{r}, t) - W_{-}(\mathbf{r}, t), \\ w_B(\mathbf{r}, t) &= iW_{+}(\mathbf{r}, t) + W_{-}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (21)$$

Отметим, что в отсутствие шума ($\eta(\mathbf{r}, t) = 0$) траектории системы уравнений (19) притягиваются к одной из седловых точек функционала (20) (некоторому локальному минимуму свободной энергии), который является одним из решений уравнений среднего самосогласованного поля. Присутствие шума $\eta(\mathbf{r}, t)$ в соотношениях (16), (17) и (19) обусловлено стремлением избежать прилипания динамической траектории к метастабильным состояниям.

РАСПЛАВ БЛОК-СОПОЛИМЕРА В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Очевидно, что описание поведения расплава блок-сополимера в переменном электрическом поле выходит за рамки равновесной теории самосогласованного среднего поля. Тем не менее, как будет показано ниже, при определенных условиях равновесная теория все еще может претендовать на описание осредненного состояния системы. В предлагаемом подходе проводимость считается равной нулю, вследствие чего эффекты, связанные с переменным электрическим током, не учитываются. Кроме того, частотная дисперсия характеристик системы здесь не рассматривается. При воздействии переменного электрического поля на расплав объемные доли компонентов ϕ_A и ϕ_B являются функциями как пространства, так и времени. Качественное понимание протекающих в системе процессов может быть получено на основе динамических моделей, представленных в предыдущем разделе.

Для этого обратим внимание на общие свойства данных моделей. Во-первых, выражения (16), (17) и (19) – дифференциальные уравнения первого порядка по времени относительно динамических переменных (полей плотностей или химических полей). Во-вторых, в отсутствие внешнего

воздействия (шума) динамические траектории соответствующих моделей притягиваются к некоторой неподвижной точке, являющейся решением уравнений самосогласованного среднего поля. Перечисленные свойства позволяют сформулировать обобщенную динамическую модель релаксации полимерной системы к состоянию равновесия в виде абстрактного функционального дифференциального уравнения первого порядка по времени

$$\frac{dx}{dt} = U(x), \quad x(t_0) = x_0, \quad (22)$$

где $x \in E$ (E – некоторое линейное функциональное пространство). Под элементом x будем понимать совокупность полей, представляющих собой динамические переменные. Будем предполагать, что решение задачи (22) – медленно меняющаяся функция, а нелинейный оператор $U(x)$ имеет достаточное число функциональных производных. Предположим также, что начальное условие x_0 в (22) находится в области притяжения некоторой неподвижной точки X_* ($U(X_*) = 0$). Тогда решение задачи (22) будет стремиться к X_* при $t \rightarrow \infty$.

Пусть $G(t)$ есть некоторая действительная 2π -периодическая функция с нулевым средним значением

$$\overline{G(t)} = (2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} G(t) dt = 0, \quad (23)$$

а $g(t) = dG/dt$. Очевидно, что $\overline{g(t)} = 0$.

Наряду с задачей (22) рассмотрим возмущенную задачу о высокочастотном периодическом внешнем воздействии на полимерную систему

$$\frac{dx}{dt} = U(x) + Ag(\omega t)V(x), \quad x(t_0) = x_0, \quad (24)$$

где $V(x)$ – нелинейный оператор, имеющий достаточное число функциональных производных.

Будем полагать период колебаний $\tau = 2\pi\omega^{-1}$ малой величиной по сравнению с характерным временем изменения решения задачи (22), так что за время τ это решение остается практически постоянным.

Следуя идее П.Л. Капицы, изложенной Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшицем [47] при анализе высокочастотного внешнего воздействия на динамику механической системы, представим искомое решение в виде суммы

$$x(t) = X(t) + \xi(t) \quad (25)$$

Здесь $X(t)$ представляет собой “медленную” часть решения, а $\xi(t)$ – его “быструю” часть, являющаяся малой поправкой к “медленной” части.

Подставим правую часть (25) в (24) и сохраним в получившемся уравнении только члены первого порядка малости по $\xi(t)$:

$$\begin{aligned} & \frac{dX}{dt} + \frac{d\xi}{dt} \cong \\ & \cong U(X) + \frac{\delta U}{\delta x}(X)\xi + Ag(\omega t) \left[V(X) + \frac{\delta V}{\delta x}(X)\xi \right], \quad (26) \\ & X(t_0) + \xi(t_0) = x_0, \end{aligned}$$

где $\delta(\cdot)/\delta x$ обозначает функциональную производную, а A – амплитуда периодического внешнего воздействия.

Высокочастотная часть решения определяется с точностью до членов $O(\omega^{-2})$ уравнением

$$\frac{d\xi}{dt} = Ag(\omega t)V(X), \quad (27)$$

в котором мы полагаем X постоянной величиной на временах порядка $O(\omega^{-1})$. Легко видеть, что высокочастотная часть решения – решение уравнения (27) имеет вид

$$\xi(t) = \omega^{-1}AG(\omega t)V(X). \quad (28)$$

“Медленная” часть решения удовлетворяет уравнению

$$\frac{dX}{dt} \cong U(X) + \frac{\delta U}{\delta x}(X)\xi + Ag(\omega t)\frac{\delta V}{\delta x}(X)\xi. \quad (29)$$

Усредним правую часть уравнения (27) по периоду $\tau = 2\pi\omega^{-1}$, считая величины $U(X)$, $\delta U(X)/\delta x$ и $\delta V(X)/\delta x$ постоянными на промежутке τ . Поскольку $\overline{g(\omega t)} = 0$ и

$$\begin{aligned} \overline{G(\omega t)g(\omega t)} &= \tau^{-1} \int_t^{t+\tau} G(\omega s)g(\omega s)ds = \\ &= (2\pi)^{-1} \int_{\omega t}^{\omega t+2\pi} GdG = (4\pi)^{-1} G^2 \Big|_{\omega t}^{\omega t+2\pi} = 0, \end{aligned} \quad (30)$$

второе и третье слагаемые в правой части (29) дают нулевой средний вклад с точностью до членов $O(\omega^{-2})$. Следовательно, решение задачи (24) при достаточно больших значениях времени t имеет вид

$$\begin{aligned} x(t) &\cong X(t) + \omega^{-1}AG(\omega t)V(X) \cong \\ &\cong X_* + \omega^{-1}AG(\omega t)V(X), \end{aligned} \quad (31)$$

где $X(t)$ является решением невозмущенной задачи (22).

Таким образом, влияние высокочастотного внешнего воздействия на динамику рассмотренной системы на больших временах сводится к малым колебаниям с амплитудой порядка $O(\omega^{-1})$ вблизи невозмущенной динамической траекто-

рии $X(t)$ и, следовательно, вблизи неподвижной точки X_* отображения $U(x)$.

Теперь используем полученный результат (31) для описания расплава блок-сополимера в высокочастотном электрическом поле. Выше уже была установлена применимость квазистационарного приближения в рассматриваемом случае. Обратим внимание, что в этом приближении выражения (1)–(13) сохраняют свой вид, функциональные производные в левых частях (14) и (15) вычисляются по тем же самым формулам, но уже не равны нулю. Кроме того, параметр E_0 в выражениях (7) и (14) не является постоянной величиной, а представляет собой некоторую периодическую функцию времени. Для определенности будем считать этот параметр гармонической функцией

$$E_0 = E_{00} \cos \omega t \quad (32)$$

Так как параметр E_0 входит в выражения (7) и (14) квадратично, третье слагаемое (7) в выражении для свободной энергии (1) может быть переписано в виде

$$F_3 = -\frac{\epsilon_0 E_{00}^2}{4} (1 + \cos 2\omega t) \int d^3r \epsilon(\mathbf{r}) |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2, \quad (33)$$

что позволяет выделить постоянную

$$F_{30} = -\frac{\epsilon_0 E_{00}^2}{4} \int d^3r \epsilon(\mathbf{r}) |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 \quad (34)$$

и переменную составляющие

$$F_{31} = -\frac{\epsilon_0 E_{00}^2}{4} \cos 2\omega t \int d^3r \epsilon(\mathbf{r}) |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 \quad (35)$$

вклада электрического поля в свободную энергию (1). В соответствии с асимптотическим представлением (31) решения задачи (24) о высокочастотном периодическом воздействии на полимерную систему решение уравнений самосогласованного среднего поля (11), (14) и (15), где

$$E_0 = E_{00}/\sqrt{2}, \quad (36)$$

описывает усредненное стабильное (или метастабильное) состояние расплава блок-сополимеров в высокочастотном электрическом поле (32). Влияние переменной составляющей (35) сводится к малым колебаниям около решения уравнений среднего поля. Таким образом, для описания усредненного состояния расплава блок-сополимера в высокочастотном электрическом поле достаточно заменить в выражении (1) последнее слагаемое F_3 на F_{30} , вычислить функциональные производные по полям модифицированной свободной энергии

$$F = F_1 + F_2 + F_{30} \quad (37)$$

и решить соответствующие уравнения среднего поля.

После того как описана формальная процедура определения осредненного состояния расплава блок-сополимера, необходимо рассмотреть вопрос о границах применимости предложенного подхода. Для его практического использования нужно оценить диапазон частот внешнего электрического поля, в пределах которого справедлив вывод об эквивалентности воздействий высокочастотного переменного и постоянного электрических полей.

Отметим, что наше рассмотрение опирается на два основных допущения: 1) применимо условие квазистационарности электрического поля; 2) амплитуда колебаний значений динамических переменных около осредненного состояния равновесия является малой величиной по сравнению с характерными пространственными масштабами наноструктур. Проанализируем выполнение этих условий, основываясь на данных табл. 1.

Первое допущение остается справедливым, пока длина волны λ электромагнитного поля существенно превышает характерный макроскопический размер l системы: $\lambda = c \cdot 2\pi\omega^{-1} = c\nu^{-1} \gg l$. Если принять, что длина волны и размеры системы различаются не менее чем на три порядка, то верхнее ограничение для частоты ν при соблюдении условия квазистационарности составит

$$\nu < 10^{-3} cl^{-1} \approx 3 \times 10^7 \text{ (Гц)} \quad (38)$$

С уменьшением частоты ν применимость условия квазистационарности только улучшается.

Напротив, применимость второго условия о малости колебаний ухудшается во столько же раз, во сколько уменьшается круговая частота $\omega = 2\pi\nu$ внешнего воздействия (при фиксированной амплитуде A) в формуле (28). Например, уменьшение частоты с 10000 до 10 Гц ведет к увеличению амплитуды колебаний в 1000 раз. Может оказаться так, что колебания уже не будут малыми, а подход Ландау окажется неприменимым.

В то же время даже в случае низких частот порядка 10 Гц бросается в глаза существенное различие между сравнительно большим временем релаксации расплава (10^3 – 10^5 с) и сравнительно малым периодом колебаний $\tau \sim 0.1$ с (различие временных масштабов составляет 10^4 – 10^6). На мезоскопических временных масштабах время 0.1 с для расплава сополимеров все еще является настолько малым, что ожидать существенных изменений в его упорядоченном состоянии не приходится. Последнее обстоятельство дает надежду, что предложенный подход окажется применим и для сравнительно низких частот ~ 10 Гц. Как всегда, в таких случаях, необходимо практическое подтверждение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые сформулирован теоретический подход для описания осредненного состояния расплава сополимеров в высокочастотном электрическом поле на основе решения уравнений среднего самосогласованного поля. Тем самым применимость равновесной теории распространена на анализ поведения неравновесных полимерных систем, подвергнутых высокочастотному внешнему воздействию. Даны оценки границ применимости предложенного подхода по диапазону частот. Такой подход легко обобщается на другие системы сополимеров, например, концентрированные растворы и смеси сополимеров. Предложенный теоретический подход достаточно универсален, поскольку в нем используются не конкретные динамические модели, а лишь общие естественные релаксационные свойства таких моделей.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bates F.S., Fredrickson G.H. // Annu. Rev. Phys. Chem. 1990. V. 41. P. 525.
2. Erukhimovich I.Ya., Khokhlov A.R. // Polymer Science A. 1993. V. 35. № 11. P. 1522.
3. Binder K. // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 112. P. 181.
4. Bates F.S., Fredrickson G.H. // Phys. Today. 1999. V. 33. № 52. P. 32.
5. Fredrickson G.H. // The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers. New York. Oxford Univ. Press, 2006.
6. Kim H., Park S., Hinsberg W.D. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 1. P. 146.
7. Bates C.M., Bates F.S. // Macromolecules. 2017. V. 50. № 1. P. 3.
8. Matsen M.W., Griffiths G.H., Wickham R.A., Vassiliev O.N. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. № 024904.
9. Kriksin Y.A., Erukhimovich I.Ya., Khalatur P.G., Smirnova Y.G., ten Brinke G. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. № 244903.
10. Matsen M.W. // Eur. Phys. J. E. 2009. V. 30. P. 361.
11. Gavrilov A.A., Kudryavtsev Y.V., Chertovich A.V. // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. № 224901.
12. Beránek P., Posel Z. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2016. V. 16. № 8. P. 7832.
13. Mocan M., Kamperman M., Leermakers F.A.M. // Polymers. 2018. V. 10. № 78.
14. Lee S., Bluemleand M.J., Bates F.S. // Science. 2010. V. 330. № 6002. P. 349.
15. Lodge T.P. // Macromolecules. 2020. V. 53. P. 2.
16. Pereira G.G., Williams D.R.M. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 8115.
17. Tsori Y., Andelman D. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 5161.

18. *Elhadj S., Woody J.W., Niu V.S., Saraf R.F.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 871.
19. *Xu T., Zvelindovsky A.V., Sevink G.J.A., Gang O., Ocko B., Zhu Y., Gido S.P., Russell T.P.* // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 6980.
20. *Matsen M.W.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. № 074906.
21. *Matsen M.W.* // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 5512.
22. *Gurovich E.* // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 7339.
23. *Ashok B., Muthukumar M., Russell T.P.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 1559.
24. *Lyakhova K.S., Zvelindovsky A.V., Sevink G.J.A.* // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 3024.
25. *Harrach M.F., Heckmann M., Drossel B.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. № 044908.
26. *Kana D., Xuehao H.* // Soft Matter. 2016. V. 12. P. 4449.
27. *Kim S.-K.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2016. V. 16. P. 2706.
28. *Mukherjee A., Ankit K., Reiter A., Selzer M., Nestler B.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 25609.
29. *Welling U., Müller M.* // Soft Matter. 2017. V. 13. P. 486.
30. *Wu J., Wang X., Ji Y., He L., Li S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. № 10309.
31. *Zhang Q., Xu R., Kan D., He X.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. № 234901.
32. *Pester C.W., Liedel C., Ruppel M., Böker A.* // Prog. Polym. Sci. 2017. V. 64. P. 182.
33. *Mayer A., Ai W., Rond J., Staabs J., Steinberg C., Papenheim M., Scheer H.-C., Tormen M., Cian A., Zajadacz J., Zimmer K.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2019. V. 37. № 1. Art. 011601.
34. *Merekalov A.S., Derikov Y.I., Artemov V.V., Ezhov A.A., Kudryavtsev Y.V.* // Polymers. 2021. V. 13. № 22. Art. 3959.
35. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. М.: Физматлит, 2005. Т. VIII.
36. *Fraaije J.G.E.M.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 9202.
37. *Fraaije J.G.E.M., van Vlimmeren B.A.C., Maurits N.M., Postma M., Evers O.A., Hoffmann C., Altevogt P., Goldbeck-Wood G.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 4260.
38. *Maurits N.M., Fraaije J.G.E.M.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 5879.
39. *Sevink G.J.A., Zvelindovsky A.V., van Vlimmeren B.A.C., Maurits N.M., Fraaije J.G.E.M.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 2250.
40. *Horvat A., Lyakhova K.S., Sevink G.J.A., Zvelindovsky A.V., Magerle R.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 1117.
41. *Xu T., Zvelindovsky A.V., Sevink G.J.A., Lyakhova K.S., Jinnai H., Russell T.P.* // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 10788.
42. *Keizer J.* // Statistical Thermodynamics of Nonequilibrium Processes. New York: Springer, 1987.
43. *Fredrickson G.H., Ganesan V., Drolet F.* // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 16.
44. *Ganesan V., Fredrickson G.H.* // Europhys. Lett. 2001. V. 55 P. 814.
45. *Lennon E.M., Katsov K., Fredrickson G.H.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. № 138302.
46. *Matsen M.W.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. № 110901.
47. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. М.: Физматлит, 2004. Т. I.