

УДК 539.22

ИМПУЛЬСНЫЕ СТРУКТУРЫ ЛАМЕЛЛЯРНОГО ТИПА В ОГРАНИЧЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

© 2010 г. *И.Б. Краснюк, Р.М. Таранец¹, В.М. Юрченко*

Физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, 83114, ул. Р. Люксембург, 72

¹Институт прикладной математики и механики НАН Украины, Донецк, 83114, ул. Р. Люксембург, 74

E-mail: krasjukigr@rambler.ru, taranets_r@yahoo.com, yurch@yurch.fti.ac.donetsk.ua

Рассматриваются системы полимер-растворитель или полимер-полимер с флуктуирующей концентрацией одной из компонент и исследуется динамика этих флуктуаций. Показано, что учет нефиковской диффузии и динамических нелинейных граничных условий приводит к возникновению асимптотически периодических пространственно-временных распределений концентрации, которые имеют форму суперпозиции двух бегущих волн.

Ключевые слова: полимерные системы, уравнение Кана-Хиллиарда, нефиковская диффузия, неупорядоченные структуры.

PULSE STRUCTURES LAMELLAR TYPE IN THE BOUNDED POLYMERIC SYSTEMS

I.B. Krasnyuk, R.M. Taranets¹, V.M. Yurchenko²

Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin of the National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, 83114, R. Luxemburg Str., 72

¹Institute of Applied Mathematics and Mechanics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, 83114, R. Luxemburg Str., 74

Polymer-solvent or polymer-polymer systems with fluctuating concentration of one of a component are considered and dynamics of these fluctuations is investigated. It is shown, that the account of non-Fickian diffusion and dynamic nonlinear boundary conditions leads to occurrence of asymptotic periodic pulse travelling-waves.

Key words: polymeric systems, Cahn-Hilliard equation, non-Fickian diffusion, disorder structures.

1. Введение

В данной работе исследуются полимерные системы типа полимер-полимер или полимер в растворителе (например, симметричные diblock-сополимерные цепи) с флуктуирующей концентрацией $u(x,t)$ одной из компонент бинарной смеси. Мы рассмотрим процесс возникновения колебаний в полимерном расплаве. Расплав в интервале темпе-

ратур выше температуры плавления, но ниже температуры «стеклования», можно моделировать множеством полимерных цепей с гауссовской статистикой. С точки зрения теории фазовых переходов в жидкокристаллических полимерах такой расплав находится в неупорядоченной фазе. Пусть бинарная смесь ограничена двумя плоскими стенками, на которых заданы динамические нелинейные граничные условия. Они моделируют изменение со временем поверхностной концентрации одной из компонент бинарной смеси.

Тогда возникают две проблемы: 1) указать условия на параметры краевой задачи, при выполнении которых качественная структура объемного параметра порядка (концентрации) определяется структурой поверхностного параметра порядка; 2) описать объемные колебания при условии, когда влияние поверхностного параметра порядка на объемные колебания является слабым.

Итак, предположим, что на плоской стенке возникает зародыш кристаллической фазы. Если амплитуда зародыша не превышает некоторого критического значения, то такой кристаллит «схлопывается» со временем. Спонтанно возникает зародыш упорядоченной фазы (кристаллит). Такой зародыш кристаллической фазы может под влиянием объемных и поверхностных возмущений «схлопнуться» со временем, не проникая в объем образца, если его амплитуда не превышает некоторого критического значения. Такой зародыш может преодолеть поверхностный активационный барьер и проникнуть в образец. В образце его форма изменяется под воздействием объемных возмущений.

Оказывается, что в полимерном расплаве на начальной стадии эволюции возникают объемные зародыши, которые аналитически представимы в виде суперпозиции двух бегущих волн. Структура таких волн устанавливается за времена порядка времени релаксации поверхностного параметра порядка. Каждая из таких волн имеет форму, представленную на рис.1, т.е. имеет вид асимптотически периодических кусочно-постоянных распределений с конечным множеством точек разрыва на периоде. При этом каждая из «полочек» имеет собственную температуру «стеклования».

Заметим, что, как следует из реального эксперимента, время поверхностной релаксации на несколько порядков (два-три) меньше времени объемной релаксации параметра порядка. В результате (как правило, асимптотически неустойчивые) объемные пространственно-временные импульсные асимптотически периодически полимерные структуры разрушаются на временах порядка усредненного времени объемной релаксации параметра порядка. Тем не менее, мы можем говорить о «времени жизни» объемных полимерных структур, определяющихся поверхностными нелинейными динамическими процессами поверхностной нуклеации критических зародышей упорядоченной (кристаллической) фазы в расплав, который находится в неупорядоченной фазе. Сценарий образования таких импульсных периодически структур (типа бегущих волн) и рассматривается в данной работе. По аналогии с известными стационарными ламеллярными структурами, которые возникают в полимерных цепях при микрофазовом расслоении, полученные в данной работе структуры мы будем называть нестационарными структурами ламеллярного типа.

Принципиальное отличие от ранее известных результатов состоит в том, что такие структуры индуцированы в окрестности неустойчивой неупорядоченной фазы поверхностными колебаниями параметра порядка, т.е. поверхностной нуклеацией кристаллитов в расплаве. В то время как классические ламеллярные структуры в полимерах возника-

ют лишь в ситуации, когда свободной объемной энергии бинарной системы отвечает двухъямный потенциал, т.е. система имеет два устойчивых и одно неустойчивое положения равновесия. Мы построим соответствующий аналитический алгоритм определения значений параметров задачи, при которых система удовлетворяет известному сценарию удвоения бифуркаций периода колебаний, определим период колебаний и число колебаний на периоде для предельных распределений ламеллярного типа и подтвердим полученные аналитические оценки в численном эксперименте.

В эксперименте при исследовании поверхностной морфологии параметра порядка в полимерных пленках наблюдается образование сферических микродоменов (см. [1]). Структура и эволюция со временем таких микродоменов зависят от свойств растворителя таким образом, что различные растворители показывают в эксперименте различную поверхностную «самоорганизацию» соответствующих микродоменов.

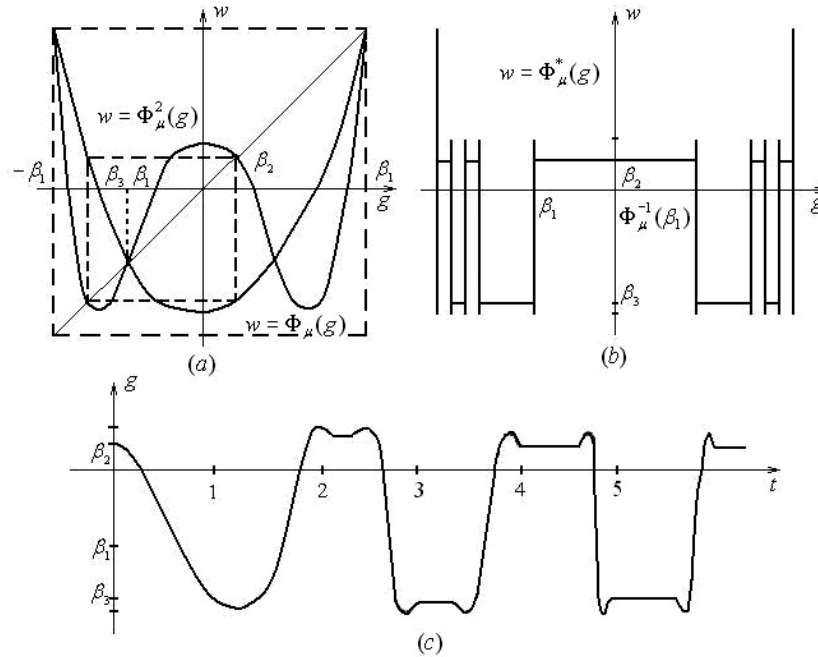


Рис.1. (а) квадратичное отображение Φ_μ и его третья итерация при $-5/4 < \mu < -3/4$; (б) предельное отображение Φ_μ^* , когда число итераций Φ_μ стремится к бесконечности; (с) распределение релаксационного типа одной из компонент плотности полимерной цепи при больших временах.

На практике (при приготовлении пленок) необходимы рекомендации по выбору того или иного растворителя для получения поверхностной микродоменной структуры. В одномерной геометрии такие структуры имеют вид, изображенный на рис.1, и движутся вдоль поверхности образца с некоторой фазовой скоростью $v/v_0 = \sqrt{D_1/D_2}$, где v_0 — некая характерная размерная скорость, D_1 — безразмерный коэффициент нефиковской диффузии полимерных цепей, а D_2 — коэффициент, пропорциональный энергии натя-

жения между соседними «блобами» полимерной цепи. Разумеется, импульсные распределения на рис.1 зависят от безразмерной фазовой скорости как от параметра. Краевую задачу удастся исследовать лишь при условии, что безразмерная фазовая скорость мала. Это предположение имеет простой физический смысл и выполняется в эксперименте для полимерных расплавов выше температуры плавления и ниже температуры стеклования полимерных цепей.

Следующей важной особенностью данной работы является учет так называемой нефиковской диффузии полимерных цепей (см., например, [2-4]). Интуитивно это предполагает наличие в полимерных цепях аналога эффекта памяти формы [5]. Формально математическое моделирование эффекта нефиковской диффузии сводится к следующей процедуре. Рассмотрим так называемое модифицированное уравнение Кана-Хиллиарда [2-4]:

$$\tau_u u_{tt} + u_t = (M(f'(u) + U(x) - \epsilon_u^2 u_{xx}))_x. \quad (1)$$

При $\tau_u = 0$ из (1) мы получаем классическое уравнение Кана-Хиллиарда [6,7]. Уравнение (1) рассматривалось в ряде работ Галенко и др. (см., например, [2,3] при описании распределения концентрации в бинарных сплавах). Здесь τ_u – время релаксации распределений концентрации к равновесной конфигурации, M – постоянный коэффициент подвижности (для расплава это предположение выполняется); параметр $\epsilon_u^2 = 2f_0\zeta_b^2$, где f_0 – характерный масштаб изменения энергии поверхностного натяжения между локализованными доменами упорядоченной фазы в расплаве; $U(x)$ – объемный потенциал типа потенциала Леннарда-Джонса, который описывает силы взаимодействия между мономерами в полимерной цепи (на близких расстояниях этот потенциал является отталкивающим, а на дальних – притягивающим); $L = \zeta_b l$ – реальный размер системы, где ζ_b – объемная корреляционная длина, l – нормированный размер системы.

Отметим, что мы рассматриваем процесс образования структур в расплаве, который порождается исключительно процессом поверхностной нуклеации упорядоченных возмущений в неупорядоченную объемную среду. В отличие от стандартных подходов к проблеме образования полимерных упорядоченных структур, где предполагается, что объемное расслоение происходит по механизму спиноподобного распада (коэффициент диффузии в этом случае отрицателен), мы считаем, что фазовое расслоение происходит посредством поверхностной нуклеации (коэффициент диффузии в этом случае положителен).

Это означает, что параметр Флори-Хаггинса удовлетворяет неравенству $\kappa < \kappa_c = 2/N$, где N – степень полимеризации цепи [8]. В такой ситуации цепи совершают в объеме случайные блуждания, близкие к гауссовскому случайному процессу. При этом возвращающая сила, стремящаяся выровнять объемные концентрации, становится очень малой вблизи $\kappa = \kappa_c$. В результате при этих условиях на объемные возмущения (κ – параметр взаимодействия Флори-Хаггинса) мы определим распределения возмущений параметра порядка (концентрации) в окрестности неупорядоченной фазы (выбрана нормировка, когда неупорядоченной фазе отвечает значение $u_c = 1/2$). При этом объемные возмуще-

ния являются периодическими простыми бегущими волнами, которые проникают в образец с некоторой фазовой скоростью. Амплитуда таких волн может не изменяться либо экспоненциально возрастать со временем. В первом случае с помощью соответствующей нормировки амплитуду объемных колебаний можно считать достаточно малой. Тогда на поверхностно-индуцированные колебания релаксационного типа накладываются объемные периодические колебания.

Что в результате происходит? Можно показать, что конечный результат зависит от соотношения между периодами «поверхностных» и «объемных» колебаний параметра порядка. Если эти периоды находятся в рациональном отношении, то из результатов Кузнецова и др. (см., например, [9,10]) следует, что при достаточно малых периодических возмущениях качественно сценарий возникновения структур ламеллярного типа сохраняется (хотя последовательность их возникновения может и изменяться). Мы не будем доказывать этот результат, поскольку он автоматически вытекает из принятого нами математического метода исследования физической модельной краевой задачи.

Метод исследования заключается в возможности редукции исходной краевой задачи к системе разностных уравнений (РУ) с непрерывным временем. В частности, эта система сводится к одному автономному РУ с неавтономными периодическими или экспоненциально возрастающими возмущениями. Качественное исследование асимптотического поведения траекторий соответствующих динамических систем приводит к существованию аттракторов в бесконечномерном фазовом пространстве. Простейший из таких аттракторов изображен на рис.1. При этом аттрактор соответствующего РУ будет являться аттрактором исходной краевой задачи.

Мы рассмотрим для определенности граничные условия [11-13]:

$$\frac{\tau_s}{\tau_b} \frac{\partial u(0,t)}{\partial t} = h_0 + g_0 u(0,t) + v \frac{\zeta_s}{\zeta_b} \frac{\partial u(0,t)}{\partial x}, \quad (2)$$

где ζ_s – поверхностный корреляционный радиус, ζ_b – объемный корреляционный радиус, h_0 – постоянное внешнее «магнитное» поле. Мы ограничимся исследованием случая, когда этот параметр положителен. Тогда концентрация одной из компонент бинарной смеси увеличивается на плоской поверхности со временем (при условии, что остальные коэффициенты в уравнении (2) равны нулю) и, следовательно, стенка притягивает. Параметр v пропорционален величине угла смачивания. Параметр g_0 зависит от характера взаимодействия объемных и поверхностных возмущений на границе.

Физический смысл граничного условия (2) подробно объясняется в ряде работ Биндера и др. [11-13]. Условия (2) имеют модельный характер и, вообще говоря, не отвечают реальным полимерам в эксперименте. Тем не менее, они позволяют объяснить основные качественные особенности возникновения упорядоченных структур в диблок-сополимерных пленках жидкокристаллического типа. Заметим, что условия (2) имеют место только в окрестности критической температуры объемного фазового расслоения – температуры стеклования. Аналогичное граничное условие можно записать для второй стенки:

$$\frac{\tau_s}{\tau_b} \frac{\partial u(l,t)}{\partial t} = h_l + g_l u(l,t) + v \frac{\zeta_s}{\zeta_b} \frac{\partial u(l,t)}{\partial x}. \quad (3)$$

При этом времена поверхностной релаксации параметра порядка и, соответственно, поверхностный корреляционный радиус, могут, вообще говоря, отличаться для пленок с несимметричными поверхностями. Одна из поверхностей может граничить, например, с подложкой, а другая – с воздухом или вакуумом.

Математическая постановка задачи требует дополнительно выполнения стандартных граничных условий Неймана:

$$\frac{\partial u(0,t)}{\partial x} = \frac{\partial u(l,t)}{\partial x} = 0. \quad (4)$$

В принципе это ограничение равенства нулю соответствующих концентрационных потоков на поверхности можно снять, однако для удобства изложения оно существенно.

Наконец, в более общем случае граничные условия (2), (3) можно записать в виде

$$\frac{\partial u(0,t)}{\partial t} = F_0(u(0,t)), \quad \frac{\partial u(l,t)}{\partial t} = F_l(u(l,t)), \quad t > 0, \quad (5)$$

где F_0 и F_l – заданные функции. Эти функции определяют скорость или частоту нуклеации поверхностных кристаллитов в объем образца. Конечно, эти функции зависят от величины активационного барьера, определяющего амплитуды критических зародышей, поверхностных примесей других веществ, которые могут изменять в эксперименте скорость поверхностного зародышеобразования, поверхностного притяжения стенкой одной из компонент бинарной смеси, температуры на поверхности пленки и множества других параметров.

Можно показать, что необходимым условием существования структур ламеллярного типа является так называемая вполне интегрируемость дифференциальной формы Пфаффа:

$$F_0 du_0 - F_l du_l = 0, \quad (6)$$

где $u_0 = u(0,t)$ и $u_l = u(l,t)$. Напомним, что дифференциальная форма (6) называется вполне интегрируемой или точной, если существует интегрирующий множитель такой, что после умножения на этот множитель ее можно представить в виде

$$dW(u_0, u_l) = 0. \quad (7)$$

Из (7) вытекает, что

$$W(u_0, u_l) = \mu, \quad \text{где } \mu = W(u(0,0), u(l,0)). \quad (8)$$

Пусть далее существует открытый ограниченный интервал I такой, что для всех $u_0, u_l \in I$ соотношение (8) глобально разрешимо (возможно, неоднозначно) таким образом, что

$$u_0 = \Phi_\mu(u_l), \quad u_0, u_l \in I. \quad (9)$$

Тогда из (9) следует, что если форма (6) точна, то граничные условия (5) допускают редукцию к двухточечным функциональным граничным условиям (9). Ниже мы покажем, что с математической точки зрения это техническое предположение позволяет свести задачу к РУ с непрерывным временем. С физической точки зрения условие точности формы (6) означает просто требование динамического равновесия скоростей возникновения зародышей кристаллической фазы на левой границе и зародышей жидкой фазы на правой границе. В химической кинетике имеется соответствующий аналог равенства соответствующих скоростей химических реакций. Наконец, с точки зрения математики, функциональное условие (9) определяет «притягивающее» многообразие решений исходной краевой задачи (соответствующие примеры будут построены ниже).

2. Постановка задачи

Рассмотрим расплав двух типов полимерных цепей A и B в случае, когда компоненты A и B слабо несмешиваемы. При этом исследуем симметричную ситуацию, когда $N_A = N_B = N$, где N_A – число мономеров сорта A . Будем считать что взаимодействие внутри объема является близкодействующим. На малых расстояниях потенциал Леннарда-Джонса является отталкивающим. Усредним этот потенциал для модели «бусинок» на расстояниях близкодействия и будем считать его постоянным (это не слишком ограничивает общность изложения, так как можно показать, что форма потенциала лишь изменяет форму «полочек» на рис.1, но не изменяет топологию предельных распределений). Тогда основное влияние на цепь оказывают (при)поверхностные притягивающие потенциалы, роль которых отражена в граничных условиях. Их действие отражено в граничных условиях заданием значений параметров g_0, g_l .

Мы ограничимся исследованием возмущений в окрестности неупорядоченного состояния, $u_c = 1/2$, которому отвечают симметричные полимерные цепи так, что $u_A = u_B = 1/2$, где u_A – плотность полимерных цепей сорта A . Такое ограничение позволяет исследовать модифицированное линейное уравнение Кана-Хиллиарда

$$u_{tt} + u_t = D_1 u_{xx} - D_2 u_{xxxx}, \quad (10)$$

где $f'''(u_c) = 0$, $f''(u_c) = 2(\kappa_c - \kappa)$, $V''(x) = 0$, $\tau_u = \tau_b$, $t \mapsto t/\tau_u$, $x \mapsto x/\zeta_b$,

и

$$D_1 = \frac{\tau_u}{\zeta_b^2} M f''(u_c), \quad D_2 = \frac{\tau_u}{\zeta_b^2} M \left(\frac{\epsilon_u}{\zeta_b} \right)^2. \quad (11)$$

Доминирующим в этой ситуации является влияние нелинейных граничных условий.

В принципе можно рассмотреть объемный двухъямный потенциал, которому отвечает нелинейное уравнение вида (10) с источником, имеющее два устойчивых стационарных решения (упорядоченные фазы) и неустойчивое стационарное решение (неупорядоченная фаза), если рассматривать задачу в неограниченной области. Граничные условия могут принципиально изменить привычную структуру аттрактора задачи: на-

пример, всегда неустойчивое в неограниченной области решение, отвечающее неупорядоченной фазе, в ограниченной области может оказаться асимптотически устойчивым при подходящем выборе функций в граничных условиях. Такое исследование, когда одновременно нелинейны исходное уравнение и граничные условия, технически возможно по той же схеме редукции исходной краевой задачи к системе неавтономных РУ. Однако технически сложность такого исследования (в том числе, с точки зрения компьютерного моделирования) повышается на несколько порядков: число соответствующих связанных между собой РУ повышается в несколько раз.

В силу определения свободной энергии $f(u)$ для бинарных полимерных смесей (см. [8]) коэффициент диффузии $D_1 > 0$ при $\kappa < \kappa_c = 2/N$. Согласно [8], в окрестности неупорядоченной фазы в качестве коэффициента диффузии можно принять так называемый коэффициент кооперативной диффузии $Mf''(u_c) = D_{кооп}$, который зависит от коэффициента подвижности и определяется по формуле

$$D_{кооп} = D_{пен} \frac{\kappa_c - \kappa}{\kappa_c}, \quad D_{пен} \simeq \frac{D_1}{N^2} = \frac{R_0^2}{\tau_t}, \quad (12)$$

где $D_{пен}$ – коэффициент поступательной диффузии цепи, совершающей рептацию. Микроскопический параметр D_1 сравним с коэффициентом диффузии в жидкости мономеров, т.е. имеет порядок $10^{-6} - 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$; $R_0 \sim N^{1/2}a$, a – параметр решетки; τ_t – промежуток времени $t < \tau_t$, в течение которого цепи остаются зацепленными друг за друга и система ведет себя подобно упругой сетке, например, для длинных цепей ($N = 10^4$) время $\tau_t \sim 10 \text{ с}$ (см. [8], с.256). Этот параметр можно выбрать в качестве параметра «запаздывания» для модифицированного уравнения Кана-Хиллиарда.

Следовательно, коэффициент подвижности M имеет порядок $10^{-9} - 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$. Так как $\zeta_b \sim 10^{-8} \text{ м}$, $\tau_u \sim 10^{-11} \text{ с}$, то $v = \sqrt{D_1} \sim 10^{-2}(\kappa_c - \kappa)^{1/2}$. Именно в силу того, что жидкокристаллический полимерный гель ведет себя подобно упругой кристаллической сетке с жидкими «вкраплениями» кластеров, «эффект памяти упорядочения» (по аналогии с эффектом памяти формы [5]) можно математически моделировать модифицированным уравнением Кана-Хиллиарда [2,3].

3. Описание метода

Будем искать решение уравнения (10) в виде суммы двух бегущих волн:

$$\tilde{u}(x, t) = f(t + x/v) + g(t - x/v), \quad (13)$$

где $v^2 = D_1$, f и g – произвольные функции. Тогда после подстановки (13) в (10) мы получим в силу линейности уравнения два независимых обыкновенных дифференциальных уравнения:

$$f'(\zeta) + \beta f''''(\zeta) = 0, \quad \zeta = t + x/v, \quad (14)$$

$$g'(\eta) + \beta g''''(\eta) = 0, \quad \eta = t - x/v, \quad (15)$$

где $\beta = \frac{D_2}{v^4}$. Интегрирование уравнения (14) от $\zeta_0 = t$ до $\zeta_l = t + l/v$ приводит к уравнению

$$f(t + l/v) + \beta f''''(t + l/v) = f(t) + \beta f''''(t), \quad (16)$$

а интегрирование (15) от $\eta_0 = t$ до $\eta_l = t - l/v$ дает дифференциальное уравнение с запаздывающим аргументом:

$$g(t) + \beta g''''(t) = g(t - l/v) + \beta g''''(t - l/v). \quad (17)$$

Уравнения (16), (17) независимы в объеме, однако они связаны между собой на границе области определения решений через граничные условия. В самом деле, граничные условия Неймана (4) можно записать в виде

$$f'_\zeta \frac{d\zeta}{dx} \Big|_{x=0} + g'_\eta \frac{d\eta}{dx} \Big|_{x=0} = 0. \quad (18)$$

Из (18), в свою очередь, вытекает соотношение

$$v^{-1} f'_\zeta(\zeta) \Big|_{\zeta=t} - v^{-1} g'_\eta(\eta) \Big|_{\eta=t} = 0. \quad (19)$$

Поскольку $d\zeta/dt = 1$ и $d\eta/dt = 1$, то в (19) мы можем перейти к переменной по времени. Интегрирование соответствующего уравнения от одной переменной приводит к функциональному соотношению

$$f(t) = g(t) + c_0, \quad (20)$$

где $c_0 = f(0) - g(0)$. Аналогичным образом, из соотношения

$$v^{-1} f'_\zeta(\zeta) \Big|_{\zeta=l/v} - v^{-1} g'_\eta(\zeta) \Big|_{\eta=l/v} = 0 \quad (21)$$

вытекает функциональное равенство

$$f(t + l/v) = g(t - l/v) + c_1. \quad (22)$$

В (20) и (22), не ограничивая общности, можно положить $c_0 = c_1 = 0$. В результате, из (20), (22) и тождества $f''''(t) = g''''(t)$ вытекает, что связанные через граничные условия уравнения (16), (17) допускают редукцию к дифференциально-функциональному тождеству с отклоняющимся аргументом:

$$f(t + l/v) + \beta f''''(t + l/v) = g(t) + \beta g''''(t). \quad (23)$$

Снова принимая во внимание (22), соотношение (23) можно записать в виде

$$f(t+l/v) + \beta f'''(t+l/v) = g(t-l/v) + \beta g'''(t-l/v). \quad (24)$$

Тождество (24) учитывает только линейные граничные условия Неймана. Для того чтобы получить из (24) РУ, необходимо использовать дополнительно функциональные двухточечные граничные условия (9), которые можно записать в виде

$$f(t+l/v) + g(t-l/v) = \Phi_\mu(f(t) + g(t)). \quad (25)$$

В свою очередь, из (20), (22) вытекает, что функциональное равенство (25) допускает редукцию к РУ:

$$2g(t-l/v) = \Phi_\mu(2g(t)). \quad (26)$$

Наконец, после подстановки (26) в (24) мы получаем дифференциально-функциональное равенство с запаздывающим аргументом:

$$2f(t+l/v) + 2\beta f'''(t+l/v) = \Phi_\mu(2g(t)) + \beta(\Phi_\mu(2g(t)))'''. \quad (27)$$

Выполним в (27) замену $f \mapsto 2f$ и введем обозначение:

$$Y(t) := f(t+l/v) - \Phi_\mu(f(t)). \quad (28)$$

Тогда, в силу (20), соотношение (27) может быть записано как ОДУ

$$\beta Y'''(t) + Y(t) = 0, \quad (29)$$

где функция $Y(t)$ удовлетворяет начальным условиям:

$$Y(0) = \rho_0, \quad Y'(0) = \rho_1, \quad Y''(0) = \rho_2. \quad (30)$$

Здесь числа ρ_i зависят от начальных размеров и скорости образования зародыша упорядоченной фазы.

Уравнение (29) имеет общее решение

$$Y(t) = C_1 e^{-\lambda t} + C_2 e^{\frac{\lambda}{2} t} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} \lambda t\right) + C_3 e^{\frac{\lambda}{2} t} \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2} \lambda t\right), \quad (31)$$

где $\lambda = 1/\beta^{1/3}$. Поскольку функция $Y(t)$ должна удовлетворять начальным условиям, то начальные условия необходимо выбрать из требования:

$$\rho_0 = 2f(l/v) - \Phi_\mu(2f(0)), \quad \rho_1 = 2f'(l/v) - 4\Phi_\mu'(2f(0))f'(0),$$

$$\rho_2 = 2f''(l/v) - 8\Phi_\mu''(2f(0))(f'(0))^2 + 4\Phi_\mu'(2f(0))f''(0).$$

где

$$f(0) = u(0,0), \quad f'(0) = u_t(0,0), \quad f''(0) = u_{tt}(0,0), \quad (32)$$

$$f(l/v) = u(l,0), \quad f'(l/v) = u_t(l,0), \quad f''(l/v) = u_{tt}(l,0), \quad (33)$$

$$u(0,0) = u^{(0)}(0), \quad u_t(0,0) = u^{(1)}(0), \quad u_{tt}(0,0) = v^{-2}u_{xx}(0,0) = v^{-2}(u^{(0)})''(0), \quad (34)$$

$$u(l,0) = u^{(0)}(l), \quad u_t(l,0) = u^{(1)}(l), \quad u_{tt}(l,0) = v^{-2}(u^{(0)})''(l). \quad (35)$$

Здесь $u(x,0) = u^{(0)}(x)$ – начальная форма кристаллита в расплаве, а $u_t(x,0) = u^{(1)}(x)$ – скорость изменения амплитуды кристаллита.

Теперь мы можем определить постоянные C_1, C_2, C_3 в (31) из уравнений

$$C_1 + C_2 = \rho_0, \quad (36)$$

$$-2\lambda C_1 + \lambda C_2 + \sqrt{3}\lambda C_3 = \rho_1, \quad (37)$$

$$4\lambda^2 C_1 - 2\lambda^2 C_2 + 2\sqrt{3}\lambda^2 C_3 = \rho_2. \quad (38)$$

Из (36)-(38), в свою очередь, вытекает, что

$$C_1 = \frac{1}{3}\left(\rho_0 - \frac{\rho_1}{2\lambda} + \frac{\rho_2}{4\lambda^2}\right), \quad C_2 = \frac{2}{3}\left(\rho_0 + \frac{\rho_1}{4\lambda} - \frac{\rho_2}{8\lambda^2}\right), \quad (39)$$

$$C_3 = \frac{\sqrt{3}}{3}\left(\frac{\rho_1}{2\lambda} + \frac{\rho_2}{4\lambda^2}\right). \quad (40)$$

3.1. Пример 1. Пусть $\Phi_\mu : f \rightarrow f^2 + \mu$ и $Y(t) = \rho_0 e^{-\lambda t}$, т.е. $C_2 = C_3 = 0$. Тогда, в силу определения (28), получаем систему РУ:

$$f(t+l/v) = f^2(t) + y(t) + \mu, \quad (41)$$

$$y(t+l/v) = b y(t), \quad b = e^{-\lambda l/v} < 1. \quad (42)$$

Системе (41), (42) можно поставить в соответствие отображение плоскости в себя $\Phi_{b,\mu} : R^2 \mapsto R^2$ по правилу:

$$f \mapsto f^2 + y + \mu, \quad (43)$$

$$y \mapsto b y. \quad (44)$$

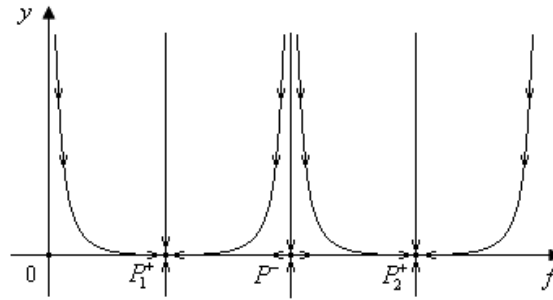


Рис.2. Поведение траекторий системы (41)-(42) в плоскости f - y .

Из (43), (44), в свою очередь, вытекает, что все точки плоскости (f, y) под действием итераций отображения (43), (44) притягиваются прямой $y = 0$ при больших временах. Таким образом, свойства траекторий двумерного отображения $\Phi_{b,\mu}$ асимптотически близки к свойствам траекторий динамической системы, порождаемых одномерным отображением Φ_μ :

$$f \mapsto f^2 + \mu. \quad (45)$$

Здесь параметр μ описывает характер взаимодействия между двумя притягивающими стенками в присутствии внешнего «магнитного поля».

3.2. Пример 2. Рассмотрим в качестве иллюстрации следующие граничные условия:

$$\frac{\partial u_0}{\partial t} = g_0 u_0, \quad \frac{\partial u_l}{\partial t} = g_l u_l + h_l. \quad (46)$$

Нетрудно проверить, что система ОДУ (46) допускает первый интеграл:

$$2f(t + l/v) = \frac{C}{g_l} (2f(t))^{g_l/g_0} - \frac{h_l}{g_l}, \quad (47)$$

где $f \mapsto 2f$, $C = (2f(0))^{-g_l/g_0} (g_l 2f(l/v) + h_l)$. Для реальных полимерных пленок определенности полагаем $g_2/g_1=2$, что отвечает реальным физическим параметрам смачивания для полимерных пленок (см. [12]). Выполним замену: $f = \frac{g_l}{2C} \tilde{f}$. Тогда уравнение (47) переписывается в виде

$$\tilde{f}(t + l/v) = \tilde{f}^2(t) + \mu, \quad (48)$$

где $\mu = -\frac{h_l C}{g_l^2}$.

Если $\mu > 1/4$, то отображение Φ_μ не имеет неподвижных точек и решения разностного уравнения (48) стремятся к $+\infty$ при $t \rightarrow +\infty$ для всех начальных функций $\tilde{f}(t)$ из интервала $[0, l/\nu)$. Очевидно, такая ситуация имеет место либо в сильных магнитных полях, либо при слабом пристеночном притяжении концов полимерных цепей. Если $-3/4 < \mu < 1/4$, то $\beta_0 = 1/2 + \sqrt{1/2 - \mu}$ является притягивающей неподвижной точкой отображения Φ_μ . Область притяжения B_0 есть открытая область W_0 на плоскости (\tilde{f}, y) . Граница ∂W_0 включает седловую точку $B_1 = (\beta_2, 0)$, где $\beta_1 = 1/2 - \sqrt{1/4 - \lambda}$ и состоит из сепаратрис $\{z \in \mathbb{R}^2 : \Phi_\mu^i z \rightarrow B_1, i \rightarrow \infty\}$, которые содержат счетное число кривых. Аналогичным образом можно исследовать асимптотические свойства решений при других значениях параметра μ . При $\mu < -3/4$ возникают решения предтурбулентного и турбулентного типа [14].

3.3. Слабое влияние объемных возмущений. Рассмотрим теперь случай, когда выполняется неравенство $0 < \lambda \ll 1$. В этом случае вместо (31) можно рассматривать его приближение

$$Y(t) = C_1 e^{-\lambda t} + C_2 e^{\frac{\lambda}{2} t}. \quad (49)$$

Из (49) следует, что задача допускает редукцию к неавтономному разностному уравнению

$$f(t + l/\nu) = \Phi_\mu(f(t)) + C_1 e^{-\lambda t} + C_2 e^{\frac{\lambda}{2} t}. \quad (50)$$

Введем обозначения $y(t) = C_1 e^{-\lambda t}$ и $m(t) = C_2 e^{\frac{\lambda}{2} t}$. Тогда уравнение (50) можно записать как систему уравнений

$$f(t + l/\nu) = \Phi_\mu(f(t)) + y(t) + m(t), \quad (51)$$

$$y(t + l/\nu) = e^{-p} y(t), \quad (52)$$

$$m(t + l/\nu) = e^{p/2} m(t), \quad (53)$$

где $p = \lambda l/\nu$. Определим неподвижные точки отображения $G_{\mu,p} : R^3 \mapsto R^3$ из уравнения $G_{\mu,p} Z = Z$, где $Z = (f, y, m)$. Неподвижные точки $Fix(G_{\mu,p}) = (Fix(\Phi_\mu), 0, 0)$. Теперь определим собственные значения касательного отображения из уравнения

$$|TG_{\mu,p} - \lambda Id| = 0, \quad (54)$$

где $TG_{\mu,p}$ – матрица Якоби отображения $G_{\mu,p}$ в неподвижных точках, Id – тождествен-

венное отображение. В результате получим уравнение

$$(e^{-p} - \lambda)(e^{p/2} - \lambda)(\Phi'_\mu(f^*) - \lambda + 1) = 0, \quad (55)$$

где $f^* \in \text{Fix}(\Phi_\mu)$. Следовательно, $\lambda_1 = e^{-p}$, $\lambda_2 = e^{p/2}$, $\lambda_3 = \Phi'_\mu(f^*) + 1$. Так как $\lambda_1 < 1$, $\lambda_2 > 1$, то при выполнении условия

$$|\Phi'_\mu(f^*) + 1| < 1 \quad (56)$$

мы получим неподвижные точки седлового типа коразмерности 1. В этом случае существует единственное направление, вдоль которого амплитуда решения возрастает. Рост амплитуды является медленным при $\frac{nl}{v} \leq t < \frac{(n+1)l}{v}$ ($n=1,2,3,\dots$), если $0 < p \ll 2/n$. Это позволяет говорить о «временах жизни» асимптотически неустойчивых распределений плотности полимерной цепи. Тем самым, роль граничных условий понятна для «идеальных» цепей, т.е. когда параметр Флори-Хаггинса $\kappa < \kappa_c$. «Идеальными» мы называем цепи, которые имеют гауссову статистику [8].

3.4. Сильное влияние объемных возмущений. Перепишем общее решение $Y(t)$ в более удобном виде:

$$Y(t) = C_1 e^{-\lambda t} + \tilde{C}_2 e^{\frac{\lambda}{2} t} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} \lambda t + \tilde{C}_3\right),$$

где $\tilde{C}_2 = \sqrt{C_2^2 + C_3^2}$, $\cos(\tilde{C}_3) = \frac{C_3}{\sqrt{C_2^2 + C_3^2}}$, $\sin(\tilde{C}_3) = \frac{C_2}{\sqrt{C_2^2 + C_3^2}}$. Пусть

$$y(t) = C_1 e^{-\lambda t}, \quad m(t) = \sqrt{\tilde{C}_2} e^{\lambda t/2}, \quad z(t) = \sqrt{\tilde{C}_2} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} \lambda t + \tilde{C}_3\right).$$

Выбирая «фазу» $\tilde{C}_3 = -\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\lambda l}{v}$, мы приходим к следующей системе разностных уравнений:

$$f(t + l/v) = \Phi_\mu(f(t)) + y(t) + m(t)z(t), \quad (57)$$

$$y(t + l/v) = e^{-p} y(t), \quad (58)$$

$$m(t + l/v) = e^{p/2} m(t), \quad (59)$$

$$z(t + l/v) = z(t). \quad (60)$$

Так как одно из собственных значений матрицы Якоби системы (57)-(60) равняется 1, то

необходимо более детальное исследование. С этой целью мы применяем теорему о центральном многообразии. Выполним замену $m(t) = \alpha(t) + \beta(t)$, $z(t) = \alpha(t) - \beta(t)$. Тогда данную систему можно преобразовать к виду

$$f(t+l/v) = \Phi_\mu(f(t)) + y(t) + \alpha^2(t) - \beta^2(t), \quad (61)$$

$$y(t+l/v) = e^{-p} y(t), \quad (62)$$

$$\alpha(t+l/v) = \frac{1}{2}((1+e^{p/2})\alpha(t) + (1-e^{p/2})\beta(t)), \quad (63)$$

$$\beta(t+l/v) = \frac{1}{2}((1-e^{p/2})\alpha(t) + (1+e^{p/2})\beta(t)). \quad (64)$$

Системе (61)-(64) можно поставить в соответствие отображение $G: R^4 \mapsto R^4$. Неподвижные точки $Fix(G)$ этого отображения определяются из уравнения $G(Z)=Z$, где $Z=(f,y,\alpha,\beta)=(Fix(\Phi_\mu),0,0,0)$. Собственные значения матрицы Якоби в этих точках равны

$$\lambda_1 = \Phi'_\mu(f^*), \quad \lambda_2 = e^{-p}, \quad \lambda_3 = 2e^{p/2}, \quad \lambda_4 = 2. \quad (65)$$

Предположим, что выполняется неравенство

$$0 < p = \left(\frac{D_1^2}{D_2} \right)^{1/3} \ll \frac{2}{n}, \quad n=1,2,3,\dots \quad (66)$$

Выберем начальные распределения $\alpha(t) = \alpha_0(t)$ и $\beta(t) = \beta_0(t)$ на интервале $[0, l/v]$. Тогда из соотношений

$$\alpha^2(t+l/v) = \lambda_3^2 \alpha^2(t), \quad \beta^2(t+l/v) = \lambda_4^2 \beta^2(t)$$

в окрестности стационарной точки $(\alpha, \beta) = (0, 0)$ следует, что

$$\alpha^2(t+nl/v) - \beta^2(t+nl/v) = 2^{2n} (e^{pn} \alpha_0^2(t) - \beta_0^2(t)), \quad 0 \leq t < l/v, \quad n=1,2,\dots \quad (67)$$

Тогда для заданного $\delta > 0$ неравенство

$$|\alpha^2(t+nl/v) - \beta^2(t+nl/v)| = 2^{2n} |e^{pn} \alpha_0^2(t) - \beta_0^2(t)| \leq \delta \quad (68)$$

выполняется до тех пор, пока справедливы оценки:

$$\frac{2}{p} \ln |\beta_0(t)| \ll n < \frac{\ln \left(\frac{\delta}{\alpha_0^2(t)} \right)}{\ln(4e^p)}. \quad (69)$$

Оценки (69) всегда непротиворечивы при условии, что

$$|m_0(t) - z_0(t)| < 2, \quad m_0^2(t) + z_0^2(t) < \delta'^2 = \frac{\delta}{2e^p}, \quad 0 \leq t < l/v. \quad (70)$$

Таким образом, в пределах времени эксперимента для фиксированных $\delta' > 0$ и $p > 0$ всегда можно определить «времена жизни» упорядоченных периодических структур (т.е. найти значение шага n), которые при достаточно больших n мало отличаются от кусочно-постоянных распределений, изображенных на рис.1. В частности, условия (70) выполняются, если постоянные C_2, C_3 малы, а это возможно, если $\rho_1 \ll \lambda$, $\rho_2 \ll \lambda^2$. Эти неравенства имеют простой физический смысл, если заметить, что $\lambda = v(v/D_2)^{1/3}$ и принять во внимание, что величина параметров ρ_1, ρ_2 зависит от амплитуд начального параметра порядка в угловых точках, скорости и ускорения их роста в угловых точках (а также от значения функции Φ_μ и ее производных в этих точках).

4. Выводы

В данной работе мы рассмотрели простейший сценарий образования ламеллярных пространственно-временных структур релаксационного типа в ограниченных диблок-сополимерных цепях, которые первоначально находятся в неупорядоченной фазе, т.е. образуют «клубок». Такие структуры порождаются как возмущениями по времени поверхностного параметра порядка (граничными условиями), так и возмущениями объемного параметра порядка (уравнением Кана-Хиллиарда, учитывающим нефиковскую диффузию полимерных цепей). Граничные условия отражают скорость нуклеации зародышей упорядоченной фазы в объем образца во внешнем магнитном поле с учетом притягивающего поверхностного потенциала и объемных сил отталкивания между звеньями полимерных цепей, которые характеризуются энергетическим параметром взаимодействия Флори-Хаггинса.

Мы показали, что в объеме образца возможно образование упорядоченных структур, которые описываются параметром порядка $u(x,t) = u_A(x,t) - u_B(x,t)$, где u_A и u_B – плотности полимерных цепей сорта A и сорта B соответственно. При этом структуры ламеллярного типа возникают не при любых граничных условиях, а только при таких, которые описывают характер динамического равновесия соответствующей динамической системы, описывающей полимерный расплав.

Если выполняется более слабое условие $0 < \lambda \ll 1$, то мы приходим к разностному уравнению

$$f(t + l/v) = \Phi_\mu(f(t)) + C_1 + C_2,$$

где C_1 и C_2 зависят от значений амплитуд начальных зародышей $u(0,0)$ и $u(l,0)$ и их производных до второго порядка включительно в угловых точках области определения решений. Свойства асимптотически разрывных решений могут существенно меняться при изменении вида отображения Φ_μ , т.е. при изменении параметра μ , который зависит от поверхностных условий задачи.

В типичных ситуациях бифуркации решений сопровождаются изменением периодов в соответствии с универсальным порядком

$$1\Delta 2\Delta 4\Delta \dots \Delta 5 \cdot 2\Delta 3 \cdot 2\Delta \dots \Delta 5\Delta 3,$$

который впервые получен в [15]. При этом удвоение периодов происходит с универсальной скоростью $\delta = 4.669$ и характеризуется универсальным отношением амплитуд возникающих колебаний $\alpha = 2.502$ [15-17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *To T., Wang H., Djuricic A.B. et al.* Solvent dependence of the evolution of the surface morphology of thin asymmetric diblock copolymer films // *Thin Solid Films*, 2004, v.467, p.59-65.
2. *Galenko P.* Phase-field model with relaxation of the diffusion flux in nonequilibrium solidification of a binary system // *Physics Letters A*, 2001, v.287, p.190-197.
3. *Lecoq N., Zapolsky H., Galenko P.* Evolution of the structure factor in a hyperbolic model of spinodal decomposition // *Eur. Phys. J.*, 2009, v.177, p.165-175.
4. *Brandenburg A., Käpylä P.J., Mohammed A.* Non-Fickian diffusion and tau approximation from numerical turbulence // *Physics Fluids*, 2004, v.16, №4, p.1020-1027.
5. *Белошенко В.А., Варюхин В.Н.* Эффект памяти формы в полимерах и его применение. – Киев: Наукова думка, 2005, 167 с.
6. *Cahn J.W. and Hilliard J.E.* Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy // *The Journal of Chemical Physics*, 1958, v.28, №2, p.258-267.
7. *Cahn J.W.* On spinodal decomposition // *Acta Metallurgica*, 1965, v.9, p.795-801.
8. *П. де Жен.* Идеи скейлинга в физике полимеров, пер. с англ. акад. И.М. Лифшица. – М.: Мир, 1982, 368 с.
9. *Кузнецов С.П.* О воздействии периодического внешнего возмущения на систему, демонстрирующую переход порядок-хаос через бифуркации удвоения периода // *Письма ЖЭТФ*, 1984, т.39, №3, с.113-116.
10. *Иваньков Н.Ю.* Свойства скейлинга пространства параметров логистического отображения под внешним периодическим воздействием // *Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика*, 1997, т.5, №2-3, с.118-127.
11. *Puri S., Binder K.* Surface effects on kinetics of ordering // *Z. Phys. B – Condensed Matter*, 1992, v.86, p.263-271.
12. *Puri S., Binder K.* Surface-Directed Spinodal Decomposition in a Thin Film Geometry: A Computer Simulation // *J. Stat. Phys.*, 1994, v.77, № 1/2, p.145-156.
13. *Muller M., Binder K., Albano E.V.* Finite size effects on the phase diagram of a binary mixture confined between competing walls // *arXiv: cond-mat/0005060 v1 [cond-mat.stat-mech]* (2000).
14. *Шарковский А.Н., Майстренко Ю.Л., Романенко Е.Ю.* Разностные уравнения и их приложения. – Киев: Наукова думка, 1986, 260 с.
15. *Шарковский А.Н.* Сосуществование циклов непрерывного отображения прямой на себя // *Укр. мат. журн.*, 1964, т.16, № 1, с. 61-71.
16. *Заславский Г.М., Сагдеев Р.З., Усиков Д.А., Черников А.А.* Слабый хаос и квазирегулярные структуры. – Москва: Наука, 1991, 236 с.
17. *Шарковский А.Н., Коляда С.Ф., Сивак А.Г., Федоренко В.В.* Динамика одномерных отображений. – Киев: Наукова думка, 1986, 300 с.

Поступила в редакцию 17.03.10