

## Суперсимметричная теория неупорядоченных гетерополимеров

© А.И. Олемской, В.А. Бражный

Сумский государственный университет,  
244007 Сумы, Украина

E-mail: alexander@olem.sumy.ua  
valera@ssu.sumy.ua

(Поступила в Редакцию 27 июля 1999 г.)

Предложено эффективное уравнение движения, описывающее чередование мономеров разного сорта вдоль гетерополимерной цепи. На его основе построена самосогласованная суперсимметричная схема, позволяющая найти уравнения для структурного фактора и функции Грина. В зависимости от температуры и интенсивности замороженного беспорядка в чередовании мономеров исследованы эффекты памяти и потери эргодичности. Построена фазовая диаграмма, определяющая области существования неэргодического и замороженного состояний.

Работа выполнена при частичной поддержке Комитета по делам науки и технологий Украины (грант 2.4/4).

В последнее время значительно возрос интерес к неупорядоченным гетерополимерам, представляющим случайные последовательности мономеров разного сорта (см. работы [1–3] и ссылки в них). С понижением температуры такие системы могут претерпевать два типа фазовых превращений: стеклование и микрофазное расслоение. В процессе стеклования неупорядоченный гетерополимер из бесконечного набора возможных состояний выбирает единственное неравновесное, но стационарное состояние, при котором фиксируется определенная конформация и последовательность чередования мономеров (типа молекулы ДНК). Проблема описания такого рода переходов сводится к разработке наиболее простой и адекватной процедуры усреднения термодинамических величин по замороженному беспорядку. Впервые подобная проблема возникла при исследовании спиновых стекол [4].

Явление микрофазного расслоения, присущее блочным сополимерам, сводится к образованию пространственно-периодического распределения мономеров в виде одномерных ламелярных структур, гексагональных решеток цилиндров, объемцентрированных решеток сфер и т.д. [2,3]. Существенная особенность таких структур состоит в том, что химическая связь между блоками препятствует макроскопическому расслоению, наблюдаемому в гомополимерных растворах. Изначально микрофазное расслоение изучалось в рамках теории среднего поля [5] для случая блок-сополимера  $A-B$  с произвольной долей  $f$  мономеров типа  $A$ . Оказалось, что при  $f \neq 0.5$  уменьшение температуры приводит к фазовому переходу первого рода с образованием пространственно-периодической структуры, длина волны которой  $2\pi/k_0$  имеет порядок размера блока и не зависит от температуры. Поскольку фазовый переход приводит к расходимости структурного фактора не в единственной точке  $k_0 = 0$ , как при макрофазном расслоении, а на поверхности сферы  $k_0 \neq 0$ , то флуктуации параметра порядка вносят расходящийся вклад в термодинамические величины [6]. В результате при  $f = 0.5$  непрерывный фа-

зовый переход второго рода трансформируется в слабый фазовый переход первого рода и существенно изменяется вид фазовой диаграммы [7]. При переходе от блок-сополимера к неупорядоченному гетерополимеру оба превращения (стеклование и микрофазное расслоение) сохраняют силу, однако возникает сильная зависимость пространственного периода от температуры [1,8]. Кроме того, полевым подход [9,10] показывает, что флуктуации подавляют как микрофазное расслоение, так и стеклование неупорядоченного полимера.

Как и в случае спиновых стекол [4], теория неупорядоченных гетерополимеров основывается на методе реплик (см. [1]). Кроме того, использовались трансфер-матрицы [11], кинетический подход [12] и другие методы [13], однако область их применимости оказывается гораздо уже репличного подхода. Вместе с тем из теории спиновых стекол известно, что в рамках модели Шеррингтона–Киркпатрика [14] метод реплик оказывается эквивалентным суперсимметричному подходу [15]. Кроме известных недостатков репличного трюка, преимущество суперсимметричного подхода обусловлено тем, что в рамках простейшей схемы [16] существенную роль играют только две компоненты суперполя, имеющие ясный физический смысл.

Применительно к полимерам использование суперсимметричной схемы было предложено в работе [17], однако дальнейшего развития этот подход не получил. Предлагаемая работа предпринята с целью восполнения этого пробела. Как видно из последующего, введение суперсимметричного подхода для описания системы с замороженным беспорядком является столь же естественным, как и использование комплексного исчисления в теории фазовых переходов (см. также [18]).

Работа построена следующим образом. В разд. 1 найдено эффективное уравнение движения, описывающее чередование мономеров разного сорта при движении вдоль полимерной цепи [19]. Вид этого уравнения задается эффективным гамильтонианом неупорядоченного гетерополимера, определению которого посвящен

разд. 2. В разд. 3 на основе стандартного метода производящего функционала [20], использующего указанное уравнение, построена суперсимметричная теория поля, представляющая поведение системы. В разд. 4 проведено разложение суперсимметричного коррелятора по оптимальному базису, приводящему к структурному фактору и запаздывающей функции Грина, для которых найдены уравнения самосогласования [21]. Их использование позволяет описать (разд. 5) параметры памяти и неэргодичности в зависимости от параметра Флори и замороженного беспорядка в чередовании мономеров разного сорта. В разд. 6 содержится обсуждение полученных результатов.

## 1. Эффективное уравнение движения

Как известно, для стохастических систем полевая схема основывается на динамическом уравнении Ланжевена [20]. Однако наличие ковалентных связей, формирующих полимерную цепь, делает такую схему неэффективной, поскольку динамическая теория полимеров намного сложнее, чем статистическая механика обычных многочастичных систем [22]. Поэтому для описания неупорядоченного гетерополимера следует прежде всего получить эффективное уравнение движения, заменяющее динамическое.

Начнем рассмотрение с простейшего случая гомополимера, представляющего гауссову цепь, для которой плотность вероятности найти вектор  $\mathbf{R}$ , соединяющий начало цепи с  $N$ -м узлом, задается функцией  $\Psi(\mathbf{R}, N)$ . Она удовлетворяет уравнению Шредингера с мнимым временем  $-iN$  [22]

$$\partial\Psi/\partial N = \left(D\partial^2/\partial\mathbf{R}^2 - U(\mathbf{R}, N)\right)\Psi, \quad (1)$$

где число мономеров  $N \gg 1$ ,  $D = b^2/6$  — эффективный коэффициент диффузии, задаваемый длиной куновского сегмента  $b$ ,  $U(\mathbf{R}, N)$  — внешнее поле. В пределе  $N \rightarrow \infty$  решение уравнения (1) может быть представлено в виде

$$\Psi(\mathbf{R}, N) = \int \exp\left(-S_{\mathbf{R}, N}\{\mathbf{r}(n)\}/2D\right) D\mathbf{r}(n), \quad (2)$$

где функциональное интегрирование проводится по зависимости  $\mathbf{r}(n)$  координаты мономера от его номера в цепи  $n$ ; действие  $S(\mathbf{R}, N) \equiv S_{\mathbf{R}, N}\{\mathbf{r}(n)\} = \int_0^N L_0(\mathbf{r}(n))dn$ , соответствующее концам цепи в закрепленных точках  $\mathbf{r}(0) = \mathbf{O}$  и  $\mathbf{r}(N) = \mathbf{R}$ , определяется лагранжианом евклидовой теории поля [20,22]

$$L_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{d\mathbf{r}(n)}{dn}\right)^2 + 2DU(\mathbf{r}, n). \quad (3)$$

Здесь первое слагаемое, полученное в континуальном приближении  $\mathbf{r}(n+1) - \mathbf{r}(n) \rightarrow d\mathbf{r}(n)/dn$ , играет роль кинетической энергии и отражает наличие ковалентной

связи между мономерами цепи [22]. Подстановка распределения (2) в (1) дает уравнение вида Якоби

$$\frac{\partial S}{\partial N} = D\frac{\partial^2 S}{\partial\mathbf{R}^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial S}{\partial\mathbf{R}}\right)^2 + 2DU. \quad (4)$$

Вводя обобщенный импульс  $\mathbf{p} \equiv \partial S/\partial\mathbf{R}$  и полную производную  $d\mathbf{p}/dN \equiv \partial\mathbf{p}/\partial N + (\mathbf{p}\partial/\partial\mathbf{R})\mathbf{p}$ , сводим нелинейное уравнение (4) к линейному уравнению Бюргера

$$d\mathbf{p}/dN = D(\partial^2\mathbf{p}/\partial\mathbf{R}^2 + 2\partial U/\partial\mathbf{R}). \quad (5)$$

Выражения (1)–(5) являются основой теории направленных полимеров, кинетической теории огрубления поверхности и т.д. (см. [23]).

Для нас принципиально важным является то обстоятельство, что уравнение Шредингера (1) переходит в уравнение Фоккера–Пленка [24]

$$\frac{\partial P}{\partial N} = \left(D\frac{\partial^2}{\partial\mathbf{R}^2} - \frac{\partial}{\partial\mathbf{R}}\mathbf{F}\right)P, \quad (6)$$

если ввести вероятность

$$P(\mathbf{R}, N) = \Psi(\mathbf{R}, N) \exp\{-V(\mathbf{R})/2D\}. \quad (7)$$

Ее зависимость от  $\mathbf{R}$  определяется эффективным потенциалом

$$V \equiv - \int \mathbf{F} d\mathbf{R}, \quad (8)$$

где сила  $\mathbf{F}$  связана с исходным потенциалом  $U$  следующим образом:

$$U = \frac{1}{4D}\mathbf{F}^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial\mathbf{F}}{\partial\mathbf{R}}. \quad (9)$$

Согласно теории стохастических систем [25], уравнение Фоккера–Планка (6) отвечает уравнению Ланжевена

$$\partial\mathbf{R}/\partial N = \mathbf{F}(\mathbf{R}, N) + \zeta(N), \quad (10)$$

определяющему стохастическую зависимость  $\mathbf{R} = \mathbf{R}(N)$ . Здесь ланжевенский источник  $\zeta$  фиксирован условиями белого шума

$$\langle\zeta(N)\rangle = 0, \quad \langle\zeta(N)\zeta(N')\rangle = 2D\delta(N - N'), \quad (11)$$

где угловые скобки означают усреднение по распределению (7).

Для перехода от рассмотренного случая гомополимера к основному объекту нашего исследования — неупорядоченному гетерополимеру  $A-B$  необходимо учесть, что стохастичность проявляется не только в пространственном расположении мономеров, но и в чередовании их сортов  $A, B$  вдоль цепи. Формально это отражается сопоставлением каждому узлу  $n$  изинговской переменной  $\theta(n)$ , которая принимает значение  $\theta(n) = 1$ , если  $n$ -й мономер отвечает сорту  $A$  и  $\theta(n) = -1$  в ином случае. С ростом номера узла  $n$  переменная  $\theta(n)$  изменяется

подобно переориентации спинов в глауберовой динамике [26]. Для эффективного спина  $\sigma(n) \equiv \theta(n) - \theta(n)$ , отсчитанного от среднего значения  $\theta(n)$ , метод трансфер-матриц приводит к коррелятору [11]

$$\overline{\sigma(n)\sigma(n')} = C_2 \exp(-|n - n'|/l),$$

$$C_2 \equiv 4f(1 - f), \quad f \equiv (1/2) \left(1 + \overline{\theta(n)}\right), \quad (12)$$

где черта означает усреднение по композиционному (замороженному) беспорядку,  $l$  — коореляционная длина,  $f$  — доля мономеров типа А.

Нетрудно убедиться, что псевдоспиновая переменная  $\sigma(n)$ , определенная экспоненциальным коррелятором (12), подчиняется эффективному уравнению движения

$$d\sigma/dn = -\sigma/l + s(n), \quad (13)$$

где стохастический источник  $s(n)$  представляет белый шум

$$\overline{s(n)} = 0, \quad \overline{s(n)s(n')} = 2C_2 l^{-1} \delta(n - n'). \quad (14)$$

Согласно (13), связь между микроскопической величиной  $\sigma(n)$  и стохастической переменной  $s(n)$  имеет вид

$$\sigma(n) = \int_0^n e^{-(n-m)/l} s(m) dm. \quad (15)$$

Условия (14) выполняются, если белому шуму  $s(n)$  отвечает гауссово распределение

$$P\{s(n)\} = (4C_2 \tau/l)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{l}{4C_2} \int_0^N s^2(n) dn\right\} \quad (16)$$

с интенсивностью замороженного беспорядка  $4C_2 l^{-1}$ . Соответственно параметр порядка определяется локальным средним

$$\eta(\mathbf{r}, n) \equiv (4C_2)^{-1/2} \overline{\sigma(n)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}(n))}. \quad (17)$$

Здесь и далее объем мономера принимается равным единице.

По сравнению с равенством (10) эффективное уравнение движения для поля (17) должно содержать вклад  $D\partial^2\eta/\partial\mathbf{r}^2$ , учитывающий наличие неоднородности. Переходя к фурье-образу

$$\eta_{\mathbf{k}}(n) = N^{-1/2} \int \eta(\mathbf{r}, n) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (18)$$

для которого эта неоднородность принимает вид  $-Dk^2\eta_{\mathbf{k}}$ , находим

$$\partial\eta_{\mathbf{k}}/\partial n = -(ak)^2\eta_{\mathbf{k}} - \partial\mathcal{H}/\partial\eta_{\mathbf{k}}^* + \zeta_{\mathbf{k}}. \quad (19)$$

Здесь, как и ранее, для эффективного времени  $n$  использован континуальный предел  $n \gg 1$ ; характерный

масштаб мономера задается перенормированной длиной сегмента  $a \equiv D^{1/2} = 6^{-1/2}b$ ; сила  $f_{\mathbf{k}} = -\partial\mathcal{H}/\partial\eta_{\mathbf{k}}^*$  (ср. с (8)) определяется эффективным гамильтонианом  $\mathcal{H}$ ; белый шум фиксируется условиями

$$\langle \zeta_{\mathbf{k}} \rangle = 0, \quad \langle \zeta_{\mathbf{k}}^*(n)\zeta_{\mathbf{k}'}(n') \rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta(n - n'), \quad (20)$$

где угловые скобки означают усреднение по термическому беспорядку, который в отличие от (11) нормирован на единицу.

## 2. Эффективный гамильтониан

Для получения эффективного гамильтониана  $\mathcal{H}\{\eta\} \equiv \Omega'\{m\}$  [27], определяющего вид уравнения (19), рассмотрим термодинамический потенциал  $\Omega'\{m\}$ , полученный в результате усреднения по конформационному и композиционному беспорядкам. Соответствующее среднее параметра порядка (17) имеет вид

$$m(\mathbf{r}) \equiv \sum_n \langle \eta(\mathbf{r}, n) \rangle = (4C_2)^{-1/2} \sum_n \overline{\langle \sigma(n)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}(n)) \rangle}. \quad (21)$$

Следуя стандартной процедуре [20], запишем статистическую сумму системы в виде функционального интеграла

$$Z = \int Dm(\mathbf{r}) \exp\left\{C_2\chi \int m^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}\right\} \times \overline{\left\langle \delta\left\{\sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}(n)) - 1\right\}\right\rangle} \times \overline{\left\langle \delta\left\{\sum_n (4C_2)^{-1/2}\sigma(n)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}(n)) - m(\mathbf{r})\right\}\right\rangle}. \quad (22)$$

Здесь  $\chi > 0$  — композиционный параметр Флори, первая  $\delta$ -функция учитывает условие несжимаемости, вторая — определение параметра порядка (21). Далее необходимо представить  $\delta$ -функции в виде функционального разложения Лапласа по вспомогательным полям  $J_\rho, J_m$ . В результате выражение (22) принимает экспоненциальную форму с показателем  $\int (J_\rho + J_m m) d\mathbf{r} - \Omega\{J_\rho, J_m\}$ , где последнее слагаемое представляет свободную энергию, усредненную по конформационным и конфигурационным наборам при заданных полях  $J_\rho, J_m$ . Стационарные значения  $\bar{J}_\rho, \bar{J}_m$  этих полей определяются условиями  $\delta\Omega/\delta J_\rho = 0$ ,  $\delta\Omega/\delta J_m = -m$ . Подставляя их в функционал  $\Omega\{J_\rho, J_m\}$ , получаем термодинамический потенциал, определенный выражением  $Z = \int Dm_{\mathbf{k}} \exp(-\Omega'\{m_{\mathbf{k}}\})$ , где (более детально см. [1,11,28])

$$\Omega' = \sum_{\mathbf{k}} \tau_{\mathbf{k}} |m_{\mathbf{k}}|^2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} w_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} |m_{\mathbf{k}}|^2 |m_{\mathbf{k}'}|^2 + \int v(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

$$\tau_{\mathbf{k}} \equiv \tau + (ak)^2, \quad \tau \equiv l^{-1} - C_2\chi. \quad (23)$$

Здесь вклад неоднородности учитывается в квадратичном члене, появление слагаемых, пропорциональных  $l^{-1}$ , обусловлено процедурой усреднения по замороженному беспорядку в распределении (15); член, содержащий ядро  $w_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = 4N^{-1}(la)^{-2}(\mathbf{k}^2 + \mathbf{k}'^2)^{-1}$ , обусловлен усреднением по распределению (7) (приведенное выражение отвечает результатам [1,11], тогда как при использовании методов реплик получается обратный знак [9,29]). Последнее слагаемое, учитывающее эффекты самодействия, представляется разложением [1,11]

$$\begin{aligned} v &= -(\mu/3!)m^3 + (\lambda/4!)m^4, \\ \mu &\equiv 12C_3C_2^{-1/2}l^{-1}, \quad \lambda \equiv 24(1 + 5C_3^2/C_2)l^{-1}, \\ C_2 &\equiv 4f(1-f), \quad C_3 \equiv |1-2f|. \end{aligned} \quad (24)$$

Как уже отмечалось, использованный метод основывается на формулах (12), позволяющих выразить корреляторы замороженного беспорядка с помощью трансферматриц. Более популярным является метод реплик, в рамках которого поле  $J_m$  и параметр порядка  $m$  приобретает репличный индекс  $\alpha$ , по которому в гамильтониане (23) следует провести суммирование от 1 до  $n \rightarrow 0$  [4]. Тогда квадратичный вклад записывается в виде

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\alpha} A_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) |m_\alpha(\mathbf{k})|^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k} \\ \alpha \neq \beta}} A_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) m_\alpha(\mathbf{k}) m_\beta(-\mathbf{k}), \quad (25)$$

где в пределе  $n \rightarrow 0$  для совпадающих реплик  $A_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) \rightarrow 2\tau_{\mathbf{k}}$ . Как было выяснено на примере спиновых стекол, характерная особенность систем с замороженным беспорядком состоит в иерархической структуре пространства состояний, которая характеризуется случайным перекрытием различных реплик [4]. Следовательно, параметр перекрытия  $A_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  во втором слагаемом (25) является стохастической величиной, по которой следует провести усреднение. Примем соответствующее распределение в простейшем гауссовом виде

$$\mathcal{P}\{A_{\alpha\beta}(\mathbf{k})\} \propto \exp\left\{-\frac{1}{8} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2 \\ \alpha \neq \beta}} u_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}^{-1} A_{\alpha\beta}(\mathbf{k}_1) A_{\alpha\beta}(-\mathbf{k}_2)\right\} \quad (26)$$

с дисперсией  $u_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} \equiv \sigma^2(la)^{-2}N^{-1}(\mathbf{k}_1^2 + \mathbf{k}_2^2)^{-1}$ , задаваемой параметром  $\sigma$  (см. [9]). Тогда после усреднения статистической суммы  $Z = \int Dm_{\mathbf{k}} \exp(-\Omega'\{m_{\mathbf{k}}\})$  второе слагаемое в (25) приобретает вид

$$-\frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2 \\ \alpha \neq \beta}} u_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} m_\alpha(\mathbf{k}_1) m_\beta(-\mathbf{k}_1) m_\alpha(-\mathbf{k}_2) m_\beta(\mathbf{k}_2). \quad (27)$$

В результате термодинамический потенциал (23) принимает репличную форму

$$\begin{aligned} \Omega' &= \sum_{\mathbf{k}\alpha} \tau_{\mathbf{k}} |m_\alpha(\mathbf{k})|^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2 \\ \alpha}} w_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} |m_\alpha(\mathbf{k}_1)|^2 |m_\alpha(\mathbf{k}_2)|^2 \\ &+ \sum_{\alpha} \int v(m_\alpha) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2 \\ \alpha \neq \beta}} u_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} m_\alpha(\mathbf{k}_1) m_\beta(-\mathbf{k}_1) \\ &\times m_\alpha(-\mathbf{k}_2) m_\beta(\mathbf{k}_2). \end{aligned} \quad (28)$$

Полученное выражение (28) снимает упомянутое выше противоречие в выборе вида эффективного гамильтониана: положительный вклад, определенный вторым членом, связан с внутриврепличным взаимодействием (см. [1,11]), тогда как обнаруженный в [9,29] отрицательный вклад обусловлен перекрытием между репликами. Различная природа указанных слагаемых проявляется в том, что первое из них приводит к перенормировке величины  $\tau_{\mathbf{k}}$ , а второе отвечает за эффекты памяти и неэргодичности.

Для проведения указанной перенормировки (см. [27]) следует, используя приближение среднего поля, заменить один из множителей  $|m_\alpha(\mathbf{k})|^2$  во втором слагаемом (28) затравочной функцией Грина  $G_{\mathbf{k}_0}$ , которая отвечает  $v = 0$ ,  $u_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} = 0$  и определяется равенством

$$G_{\mathbf{k}_0}^{-1} = r + 2a^2(k - k_0)^2, \quad (29)$$

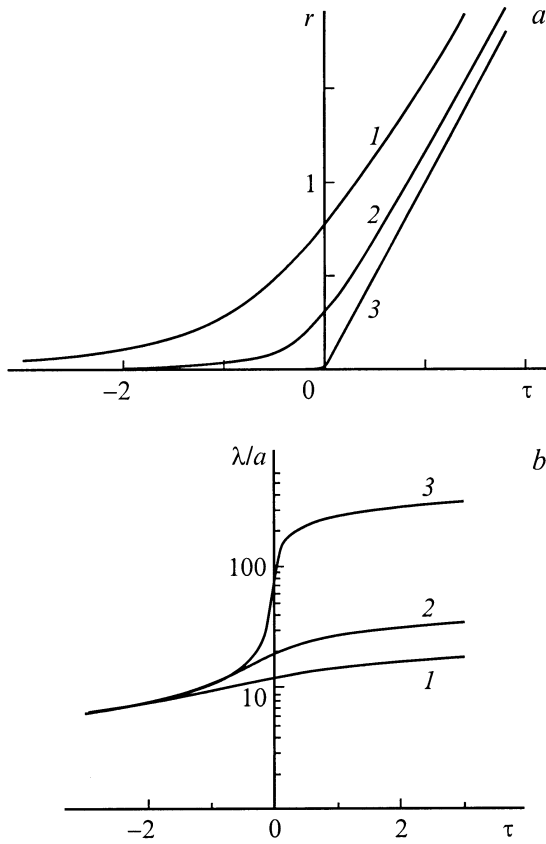
не зависящим от номера реплики  $\alpha$ . Для нахождения параметров  $r, k_0$  подставим (29) в соответствующее уравнение Дайсона

$$G_{\mathbf{k}_0}^{-1} = \tau_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}'} w_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} G_{\mathbf{k}_0}'. \quad (30)$$

Тогда после интегрирования по волновому вектору  $\mathbf{k}'$  получаем

$$\begin{aligned} r &= \tau + (3/4\pi)l^{-2}(2r)^{-1/2}, \\ k_0^{-1} &= 2\pi^{1/2}l(2r)^{1/4}a. \end{aligned} \quad (31)$$

Согласно первому из этих равенств, с ростом затравочной разности температур  $\tau$  положительно определенный параметр  $r$  плавно возрастает, характеризуясь асимптотиками  $r \sim \tau^{-2}$  при  $\tau < 0$ ,  $|\tau| \gg 1$  и  $r \sim \tau$  при  $\tau \gg 1$  (рис. 1, а). Это означает, что в отсутствие самодействия флуктуации стабилизируют неупорядоченный гетерополимер относительно микрофазного расслоения [9]. В частности, согласно условию  $r > 0$ , оказывается возможным только фазовый переход первого рода. Второе равенство (31) определяет присущую неупорядоченным гетерополимерам зависимость пространственного периода  $\lambda = 2\pi/k_0$  от параметра  $r$  [1]. Как видно из рис. 1, б, с ростом разности температур  $\tau$  величина  $\lambda$  монотонно нарастает от 0 до  $\infty$ ; при этом чем больше корреляционная длина  $l$ , тем быстрее изменение периода  $\lambda$  вблизи точки  $\tau = 0$ .



**Рис. 1.** Зависимость параметра  $r$  (а) и периода  $\lambda$  (б) от  $\tau$  при различных значениях  $l$ . (Кривые 1, 2, 3 отвечают  $l = 0.5, 1, 10$ ).

Окончательное выражение для гамильтониана неупорядоченного гетерополимера следует из термодинамического потенциала (28), перенормированного действием флуктуаций

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_{\mathbf{k}\alpha} \tau_{\mathbf{k}} |\eta_{\alpha}(\mathbf{k})|^2 + \sum_{\alpha} \int v(\eta_{\alpha}) d\mathbf{r} \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \\ \alpha \neq \beta}} u_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \eta_{\alpha}(\mathbf{k}_1) \eta_{\beta}(-\mathbf{k}_1) \eta_{\alpha}(-\mathbf{k}_2) \eta_{\beta}(\mathbf{k}_2), \\ r_{\mathbf{k}} &\equiv r + 2a^2(k - k_0)^2, \\ u_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} &\equiv \sigma^2 (la)^{-2} N^{-1} (\mathbf{k}_1^2 + \mathbf{k}_2^2)^{-1}. \end{aligned} \quad (32)$$

Здесь ядро  $v(\eta_{\alpha})$  определяется выражениями (24), где  $m$  заменяется на  $\eta_{\alpha}$ .

### 3. Введение суперполя

Для построения суперсимметричной схемы рассмотрим генерирующий функционал [20]

$$\begin{aligned} Z\{\eta_{\mathbf{k}}\} &= \left\langle \delta \left( \frac{\partial \eta_{\mathbf{k}}}{\partial n} + \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta \eta_{\mathbf{k}}^*} - \zeta_{\mathbf{k}} \right) \det \left| \frac{\delta \zeta_{\mathbf{k}}}{\delta \eta_{\mathbf{k}}} \right| \right\rangle, \\ \delta \mathcal{H} / \delta \eta_{\mathbf{k}}^* &\equiv \partial \mathcal{H} / \partial \eta_{\mathbf{k}}^* + 2a^2(k - k_0)^2 \eta_{\mathbf{k}}, \end{aligned} \quad (33)$$

где угловые скобки означают усреднение по шуму  $\zeta_{\mathbf{k}}(n)$ ,  $\delta$ -функция учитывает вид эффективного уравнения движения (19), детерминант представляет якобиан перехода от переменной  $\zeta_{\mathbf{k}}$  к  $\eta_{\mathbf{k}}$ . Запишем  $\delta$ -функцию в виде функционального интеграла Лапласа по полю  $\varphi_{\mathbf{k}}(n)$ . Для придания выражению (33) канонической экспоненциальной формы, представим детерминант с помощью грассманово сопряженных полей  $\psi_{\mathbf{k}}(n)$ ,  $\bar{\psi}_{\mathbf{k}}(n)$ , удовлетворяющих условиям [20],

$$\begin{aligned} \{\psi, \psi\} &= \{\psi, \bar{\psi}\} = \{\bar{\psi}, \bar{\psi}\} = 0, \\ \int D\psi &= \int D\bar{\psi} = 0, \quad \int \bar{\psi} \psi D^2\psi = 1, \\ D^2\psi &\equiv D\psi D\bar{\psi}, \end{aligned} \quad (34)$$

где фигурные скобки означают антикоммутатор. Проводя в (33) усреднение по  $\zeta_{\mathbf{k}}(n)$  с помощью гауссова распределения, определенного моментами (20), получаем стандартное представление статистической суммы

$$Z\{\eta\} = \int P\{\eta, \varphi; \psi, \bar{\psi}\} D\varphi D^2\varphi,$$

$$P\{\eta, \varphi; \psi, \bar{\psi}\} = \exp(-S\{\eta, \varphi; \psi, \bar{\psi}\}), \quad S = \int_0^N Ldn,$$

$$L = \int \left[ (\varphi \dot{\eta} - \bar{\psi} \dot{\psi} - \varphi^2/2) + (\mathcal{H}'\{\eta\} \varphi - \bar{\psi} \mathcal{H}''\{\eta\} \psi) \right] d\mathbf{r}. \quad (35)$$

Здесь точка означает производную по эффективному времени  $n$ , штрих — функциональную производную по полю (17).

Прямой подстановкой нетрудно убедиться, что лагранжиан, отвечающий последнему равенству (35), принимает канонический вид [21]

$$\begin{aligned} L &= \int \Lambda(\Phi) d^2\theta, \quad \Lambda \equiv \sum_{\mathbf{k}} (\mathcal{D}\Phi_{\mathbf{k}}^*)(\mathcal{D}\Phi_{\mathbf{k}}) + \mathcal{H}\{\Phi_{\mathbf{k}}\}, \\ d^2\theta &\equiv d\theta d\bar{\theta}, \end{aligned} \quad (36)$$

если ввести суперсимметричные операторы

$$\mathcal{D} \equiv \frac{\partial}{\partial \theta} - 2\theta \frac{\partial}{\partial n}, \quad \bar{\mathcal{D}} \equiv \frac{\partial}{\partial \bar{\theta}} \quad (37)$$

и 4-компонентное суперполе

$$\Phi = \eta + \bar{\psi}\theta + \bar{\theta}\psi + \bar{\theta}\theta\varphi, \quad (38)$$

где грассмановы координаты  $\theta, \bar{\theta}$  удовлетворяют тем же условиям (34), что и поля  $\psi, \bar{\psi}$ . Функционал  $\mathcal{H}\{\Phi\}$  имеет вид (32), где параметр порядка  $\eta_{\mathbf{k}\alpha}$  заменяется на суперполе  $\Phi_{\mathbf{k}}(\theta)$ . При этом репличный индекс  $\alpha$  переходит в грассманову переменную  $\theta$ , что и является формальной причиной тождественности метода реплик и суперсимметричного подхода. Преимущество последнего обеспечивается грассмановыми свойствами

типа (34), выполнение которых отвечает репличному пределу  $n \rightarrow 0$ .

Согласно [16,21], комбинация  $\bar{\psi}\psi$  отвечает плотности антифазных границ и использование 4-компонентного суперполя соответствует пределу сильной сегрегации (strong segregation limit) [2,3]. Ограничимся исследованием более простого случая слабой сегрегации, в котором межфазные границы отсутствуют. Тогда суперполе (38) сводится к двухкомпонентной форме

$$\phi = \eta + \vartheta\varphi, \quad (39)$$

где введена самосопряженная нильпотентная величина  $\vartheta \equiv \bar{\theta}\theta$ . Соответственно лагранжиан (36) принимает простой вид

$$L = \int \lambda(\phi)d\vartheta, \quad \lambda \equiv \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}^* D\phi_{\mathbf{k}} + \mathcal{H}\{\phi_{\mathbf{k}}\},$$

$$D = -\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \left(1 - 2\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)\frac{\partial}{\partial n}. \quad (40)$$

Будучи расписанным по компонентам поля (39), соответствующее уравнение движения

$$D\phi_{\mathbf{k}} = -\delta\mathcal{H}/\delta\varphi_{\mathbf{k}}^* \quad (41)$$

приводит к уравнениям для параметра порядка  $\eta(n)$  и амплитуды наиболее вероятной флуктуации  $\varphi(n)$  сопряженного поля (см. [21]).

## 4. Корреляторы

Для определения суперкоррелятора

$$C_{\mathbf{k}}(n, \vartheta; n', \vartheta') \equiv \langle \phi_{\mathbf{k}}^*(n, \vartheta)\phi_{\mathbf{k}}(n', \vartheta') \rangle \quad (42)$$

умножим уравнение движения (41) на  $\phi_{\mathbf{k}}^*$  и проведем усреднение. В результате для затравочного коррелятора, отвечающего параметрам  $\nu = u = 0$  в гамильтониане (32), получаем [21]

$$C_{\nu\mathbf{k}}^{(0)}(\vartheta, \vartheta') = \frac{1 + (r_{\mathbf{k}} - i\nu)\vartheta + (r_{\mathbf{k}} + i\nu)\vartheta'}{r_{\mathbf{k}}^2 + \nu^2}. \quad (43)$$

Здесь использовано "частотное" Фурье-преобразование

$$C_{\nu} = \int_0^N C(n)e^{i\nu n} dn. \quad (44)$$

Грассманова структура выражения (43) показывает, что произвольный суперкоррелятор может быть разложен по суперсимметричным ортам

$$A(\vartheta, \vartheta') = \vartheta, \quad B(\vartheta, \vartheta') = \vartheta', \quad T(\vartheta, \vartheta') = 1. \quad (45)$$

Любые  $\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z}$  из этих ортов удовлетворяют функциональному произведению

$$X(\vartheta, \vartheta') = \int Y(\vartheta, \vartheta'')Z(\vartheta'', \vartheta)d\vartheta''. \quad (46)$$

В частности, суперорты (45) подчиняются следующим правилам умножения:  $\mathbf{A}^2 = \mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}^2 = \mathbf{B}$ ,  $\mathbf{BT} = \mathbf{T}$ ,  $\mathbf{TA} = \mathbf{T}$ , все другие произведения равны 0. Таким образом, набор  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{T}$  является полным и по нему удобно провести разложение суперкоррелятора (42)

$$\mathbf{C} = G_{-}\mathbf{A} + G_{+}\mathbf{B} + S\mathbf{T}. \quad (47)$$

Здесь и далее индексы  $\mathbf{k}, \nu$  для краткости опущены. Используя определения (39), (42), для коэффициентов разложения (47) получаем

$$G_{-} = \langle \eta\varphi^* \rangle, \quad G_{+} = \langle \eta^*\varphi \rangle, \quad S = \langle |\eta|^2 \rangle. \quad (48)$$

Таким образом, величины  $G_{\pm}$  представляют опережающую и запаздывающую функции Грина, а  $S$  — структурный фактор. Согласно (43), (45), (47), компоненты затравочного коррелятора  $\mathbf{C}^{(0)}$  имеют стандартную форму

$$G_{\pm}^{(0)} = (r \pm i\nu)^{-1}, \quad S^{(0)} = G_{+}^{(0)}G_{-}^{(0)} = (r^2 + \nu^2)^{-1}. \quad (49)$$

Самосогласованное поведение системы определяется уравнением Дайсона, которое применительно к случаю гетерополимера имеет вид [18,21]

$$\mathbf{C}^{-1} = (\mathbf{C}^{(0)})^{-1} - u\mathbf{C} - \Sigma, \quad (50)$$

где  $u = \sigma^2(2N)^{-1}(lak_0)^{-2}$  — характерное значение потенциала межрепличного перекрытия  $u_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  при  $\mathbf{k} = \mathbf{k}' \equiv \mathbf{k}_0$ . По аналогии с (47) собственно-энергетическая суперфункция  $\Sigma$ , описывающая эффекты самодействия, может быть разложена по суперортам

$$\Sigma = \Sigma_{-}\mathbf{A} + \Sigma_{+}\mathbf{B} + \Sigma\mathbf{T}. \quad (51)$$

Тогда с учетом (49) компоненты уравнения Дайсона (50) принимают вид [21]

$$G_{\pm}^{-1} + uG_{\pm} = (r \pm i\nu) - \Sigma_{\pm}, \quad (52a)$$

$$S = (1 + 2\pi C_2 l^{-1} \delta(\nu) + \Sigma)G_{+}G_{-}(1 - uG_{+}G_{-})^{-1}. \quad (52b)$$

Здесь слагаемое, содержащее  $\delta$ -функцию, обусловлено наличием замороженного беспорядка.

Для замыкания системы (52) следует выразить компоненты собственно-энергетической суперфункции через суперкорреляторы. Использование суперсимметричной теории возмущений показывает [21], что с учетом кубического и биквадратичного ангармонизмов (см. (24)) матричный элемент собственно-энергетической суперфункции записывается в виде

$$\Sigma(z, z') = \frac{\mu^2}{2}(C(z, z'))^2 + \frac{\lambda^2}{6}(C(z, z'))^3, \quad (53)$$

где  $z \equiv \{\mathbf{r}, n, \vartheta\}$ . Существенная особенность этого выражения состоит в том, что умножение матричных элементов суперкорреляторов  $C(z, z')$  следует понимать не в функциональном, а в обычном смысле [15,21]. В результате компоненты собственно-энергетической функции (53) принимают вид

$$\Sigma_{\pm}(n) = \left(\mu^2 + \frac{\lambda^2}{2}S(n)\right)S(n)G_{\pm}(n), \quad (54a)$$

$$\Sigma(n) = \frac{1}{2} \left( \mu^2 + \frac{\lambda^2}{3} S(n) \right) S^2(n). \quad (54б)$$

Обратим внимание, что здесь использовано пространственно-временное представление.

## 5. Учет эффектов памяти и неэргодичности

Следуя Эдвардсу и Андерсону [30], введем параметр композиционной памяти  $q \equiv \langle \eta(n=N)\eta(n=0) \rangle$ , величина которого определяет корреляцию в чередовании мономеров вдоль всей полимерной цепи. Кроме того, используем параметр неэргодичности  $\Delta \equiv g_0 - g$ , определяемый разницей изотермической  $g_0 \equiv G_-(\nu=0)$  и термодинамической  $g \equiv G_-(\nu \rightarrow 0)$  восприимчивостей. Тогда основные корреляторы приобретают удлиненную форму

$$G_{\pm}(\nu) = \Delta + G_{\pm 0}(\nu), \quad S(n) = q + S_0(n), \quad (55)$$

где индекс 0 обозначает слагаемые, соответствующие эргодической системе без памяти. Подставляя компоненты (55) в (54), получаем

$$\Sigma_{\pm}(n) = \left( \mu^2 + \frac{\lambda^2}{2} q \right) q (\Delta + G_{\pm 0}(n)) + \Sigma_{\pm 0}(n),$$

$$\Sigma_{\pm 0}(n) \equiv (\mu^2 + \lambda^2 q) S_0(n) G_{\pm 0}(n) + \frac{\lambda^2}{2} S_0^2(n) G_{\pm 0}(n); \quad (56а)$$

$$\Sigma(n) = \frac{1}{2} \left( \mu^2 + \frac{\lambda^2}{3} q \right) q^2 + \left( \mu^2 + \frac{\lambda^2}{2} q \right) q S_0(n) + \Sigma_0(n),$$

$$\Sigma_0(n) \equiv \frac{1}{2} (\mu^2 + \lambda^2 q) S_0^2(n) + \frac{\lambda^2}{6} S_0^3(n). \quad (56б)$$

Здесь выделены члены, исчезающие в отсутствие памяти; слагаемые, нелинейные относительно корреляторов  $G_{\pm 0}$ ,  $S_0$ , собраны в компонентах  $\Sigma_{\pm 0}$ ,  $\Sigma_0$ , а произведение  $S_0 \Delta \approx 0$  опущено. Характерно, что для определения компонент собственно-энергетической суперфункции (56) использовалось "временное" представление, тогда как в уравнение Дайсона они входят в "частотное". Для преодоления этой трудности используем флуктуационно-диссипационную теорему [21]

$$S_0(n \rightarrow 0) = G_{\pm 0}(\nu \rightarrow 0) \equiv g, \quad (57а)$$

$$\begin{aligned} \Sigma_{\pm 0}(\nu \rightarrow 0) &= \Sigma_0(n \rightarrow 0) \\ &\equiv \frac{1}{2} (\mu^2 + \lambda^2 q) q^2 + \frac{\lambda^2}{6} g^3, \end{aligned} \quad (57б)$$

где в последнем соотношении учтено (56б).

Подставляя Фурье-образы компонент (55), (56) в уравнение Дайсона (52б), с учетом (57) получаем

$$q_0 \left[ 1 - u g_0^2 - \frac{1}{2} \left( \mu^2 + \frac{\lambda^2}{3} q_0 \right) q_0 g_0^2 \right] = C_2 l^{-1} g_0^2, \quad (58)$$

$$S_0 = \frac{(1 + \Sigma_0) G_+ G_-}{1 - [u + (\mu^2 + \lambda^2 q / 2) q] G_+ G_-}. \quad (58а)$$

Первое из этих уравнений соответствует  $\delta$ -образным вкладам при  $\nu = 0$  (на это указывает индекс 0) и отражает эффекты памяти, второе определено при частоте  $\nu \rightarrow 0$ . При этом характерное произведение  $G_+ G_- \rightarrow g^2$  и полюс структурного фактора (58а)

$$u + \left( \mu^2 + \frac{\lambda^2}{2} q \right) q = g^{-2}, \quad g \equiv G_-(\nu \rightarrow 0) \quad (59)$$

определяет точку потери эргодичности. Подставляя в уравнение Дайсона (52а) соответствующие компоненты (56а), (57б) собственно-энергетической части и учитывая определение  $g \equiv G_-(\nu \rightarrow 0)$ , получаем уравнение, связывающее микроскопические значения восприимчивости и параметра памяти

$$1 - r g + u g^2 + \frac{\mu^2}{2} g [(g+q)^2 - q^2] + \frac{\lambda^2}{6} g [(g+q)^3 - q^3] = 0. \quad (60)$$

Система уравнений (58)–(60) описывает термодинамическое поведение неупорядоченного гетерополимера вблизи точки потери эргодичности. По аналогии с теорией спиновых стекол [4] выражения (58), (60) играют роль уравнений Шеррингтона–Киркпатрика, а уравнение (59) определяет точку неустойчивости де Альмейды–Таулесса. При этом необходимо иметь в виду, что для неэргодической системы следует различать макро- и микроскопические значения  $q_0$ ,  $q$  параметра памяти и соответствующие величины  $g_0$ ,  $g$  восприимчивости (см. [18,21]). Такая иерархия обусловлена тем, что микроскопические характеристики, отвечающие пределу  $\nu \rightarrow 0$ , являются обычными термодинамическими параметрами и зависят от температуры (параметра Флори  $\chi$ ). Что касается макроскопических величин  $q_0$ ,  $g_0$ , то они соответствуют точке  $\nu = 0$  и зависят от параметра замороженного беспорядка  $l$ , принимая в неэргодической области значения, характерные для точки потери эргодичности.

Поскольку система из трех уравнений (58)–(60) недостаточна для определения четырех параметров  $q_0$ ,  $g_0$ ,  $q$ ,  $g$ , ее следует дополнить равенством

$$q \left[ 1 - u g^2 - \frac{1}{2} \left( \mu^2 + \frac{\lambda^2}{3} q \right) q g^2 \right] = C_2 l^{-1} g^2, \quad (61)$$

представляющим микроскопический аналог уравнения (58), полученного после выделения сингулярных составляющих. Как известно из теории спиновых стекол [4], в неэргодических системах наблюдается иерархия таких сингулярностей, отвечающая набору бесконечно уменьшающихся "частот"  $\nu \rightarrow 0$ . Очевидно, уравнения (58), (61) соответствуют  $\nu = 0$  и минимальной из этих "частот". В свою очередь, равенство (59) при  $\nu = 0$  дает

$$u + \left( \mu^2 + \frac{\lambda^2}{2} q_0 \right) q_0 = g_0^{-2}, \quad g_0 \equiv G_-(\nu = 0). \quad (62)$$

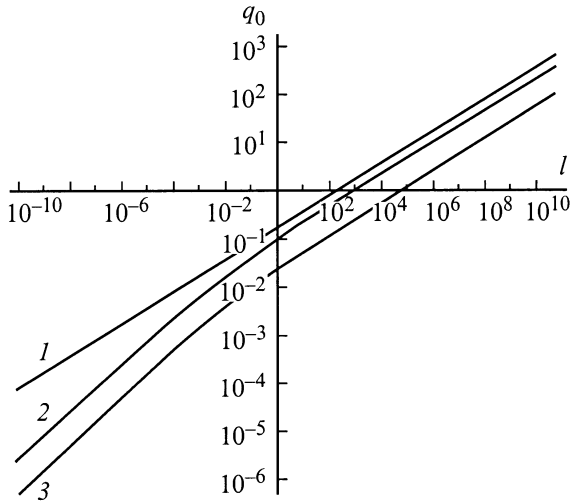
Уравнения (58), (60)–(62) представляют полную систему для определения величин  $q_0$ ,  $g_0$ ,  $q$ ,  $g$ .

## 6. Обсуждение

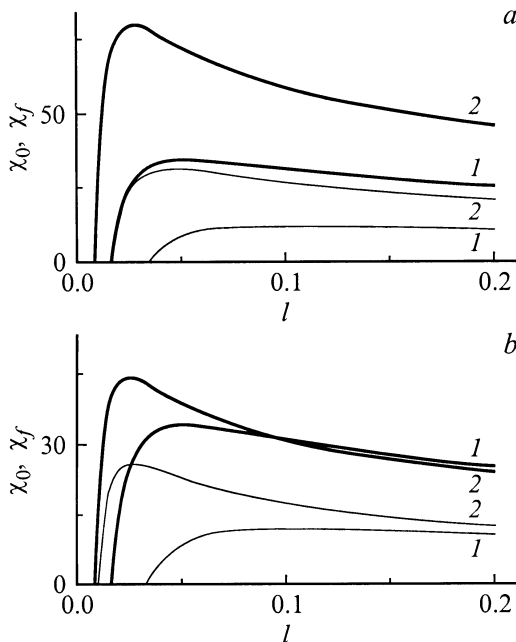
Согласно равенствам (58), (62), макроскопический параметр памяти  $q_0$  определяется кубическим уравнением

$$(\mu^2/2 + \lambda^2 q_0/3)q_0^2 = C_2 l^{-1}. \quad (63)$$

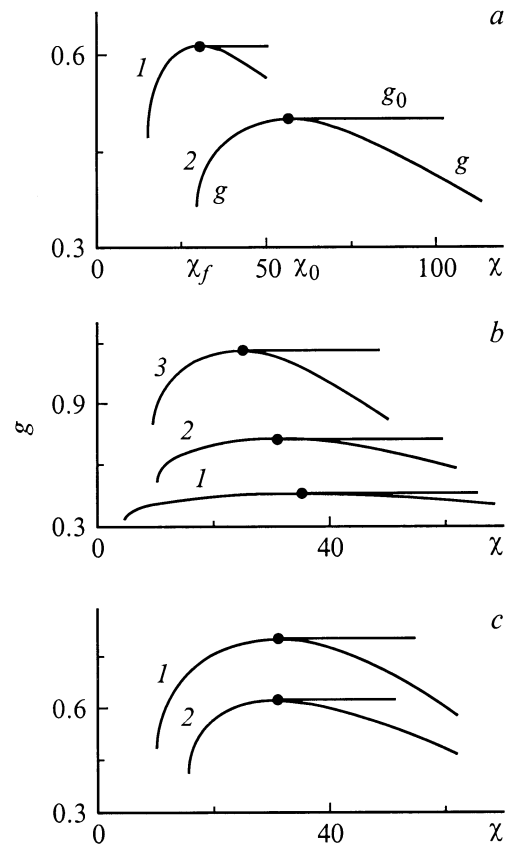
Характерный вид получающейся зависимости  $q_0(l)$  от интенсивности замороженного беспорядка приведен на



**Рис. 2.** Зависимость макроскопического параметра памяти  $q_0$  от значения корреляционной длины  $l$  (кривые 1, 2, 3 отвечают значениям  $f = 0.5, 0.3, 0.1$ ).



**Рис. 3.** Зависимость от корреляционной длины  $l$  характерных значений  $\chi_0, \chi_f$  параметра Флори в точке потери эргодичности (жирная линия) и в точке замерзания (тонкая линия): *a* — при  $\sigma = 0$  и различных значениях состава  $f$  (кривые 1, 2 отвечают  $f = 0.5, 0.3$ ); *b* — при  $f = 0.5$  и различных значениях параметра межрешеточного перекрытия  $\sigma$  (кривые 1, 2 отвечают  $\sigma = 0, 2$ ).



**Рис. 4.** Зависимость микроскопической  $g$  и макроскопической  $g_0$  восприимчивостей от параметра  $\chi$ : *a* — при  $\sigma = 0$ ,  $l = 0.1$  и различных значениях состава  $f$  (кривые 1, 2 соответствуют  $f = 0.5, 0.3$ ); *b* — при  $f = 0.5$ ,  $\sigma = 0$  и различных значениях корреляционной длины  $l$  (кривые 1, 2, 3 соответствуют  $l = 0.05, 0.1, 0.2$ ); *c* — при  $f = 0.5$ ,  $l = 0.1$  и различных значениях параметра межрешеточного перекрытия  $\sigma$  (кривые 1, 2 соответствуют  $\sigma = 0, 2$ ).

рис. 2. При  $f = 0.5$ , когда содержание мономеров  $A, B$  одинаково, первое слагаемое в (63) пропадает и  $q_0 \propto l^{1/3}$ . В случае разбавленного сополимера, в котором выполняется условие  $f \ll 1$  ( $C_2 \ll C_3$ ), получаем зависимость  $q_0 \propto f l^{1/2}$ .

Совместное решение уравнений (58), (60), (62) дает точку потери эргодичности  $\chi_0$ , положение которой в зависимости от корреляционной длины  $l$  приведено на рис. 3 (жирная линия). Характерно, что ненулевое значение параметра  $\chi_0$  появляется при значении  $l$ , превышающем критическое, а с дальнейшим ростом  $l$  достигается максимальное значение  $\chi_0$  и происходит монотонное спадание. При этом эргодическая область, лежащая под зависимостью  $\chi_0(l)$ , как и следовало, уменьшается с ростом корреляционной длины. Условие  $dg/d\chi = -\infty$  совместно с уравнениями (60), (61) дает равенство

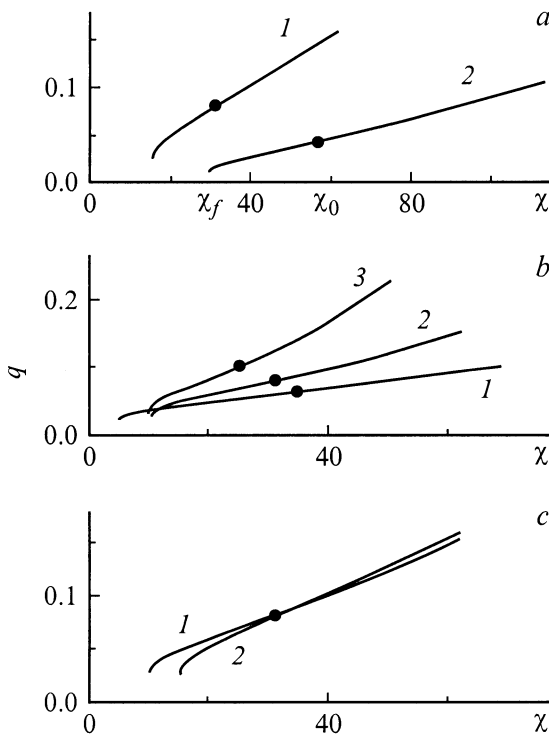
$$u + \mu^2(g_f + q) + \frac{\lambda^2}{2}(g_f + q)^2 = g_f^{-2}. \quad (64)$$

Оно определяет значение  $\chi_f$  параметра Флори в точке замерзания, ниже которой микроскопическая воспри-

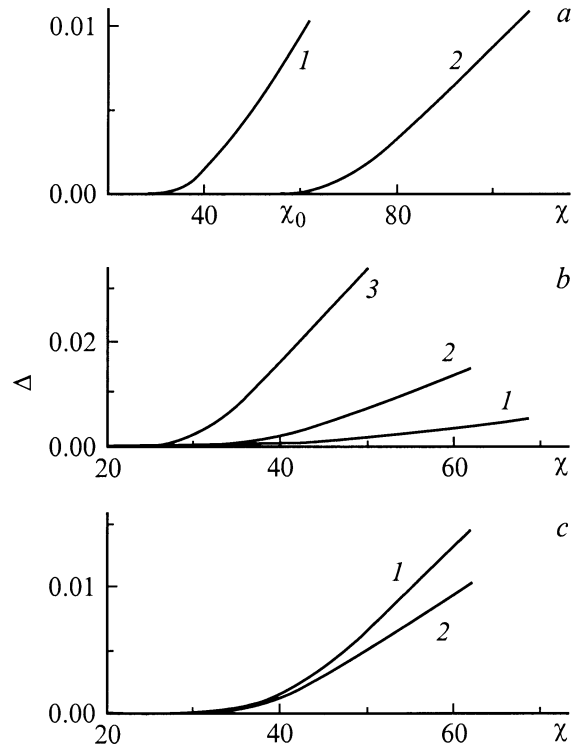


имчивость  $g$  равна нулю (рис. 4). Соответствующая зависимость  $\chi_f(l)$  от корреляционной длины приведена на рис. 3 (тонкая линия). Характерно, что кривая  $\chi_f(l)$  расположена под кривой потери эргодичности  $\chi_0(l)$  и имеет ту же форму. На рис. 3, *a* показано влияние доли мономеров сорта  $A$  на величины параметров  $\chi_0$  и  $\chi_f$ . При удалении от экваторного состава гетерополимера наблюдается рост указанных параметров. Более сложное поведение имеет место при росте параметра межрешеточного перекрытия  $\sigma$  (рис. 3, *b*). При малых  $l$  с увеличением  $\sigma$  наблюдается рост обоих значений  $\chi_0, \chi_f$ , тогда как при больших значениях  $\chi_0$  уменьшается.

На рис. 4 представлена зависимость макроскопической  $g_0$  и микроскопической  $g$  восприимчивостей от параметра  $\chi$  (ниже точки потери эргодичности  $\chi_0$  эти восприимчивости, как и соответствующие значения  $q_0, q$  параметра памяти, совпадают). При  $\chi = \chi_f$  зависимость  $g(\chi)$  имеет обрыв, ниже которого восприимчивость  $g$  принимает нулевое значение, отвечающее замороженному состоянию. Выше точки потери эргодичности  $\chi_0$  имеем постоянное значение  $g_0$  макроскопической восприимчивости и монотонно спадающее микроскопическое значение  $g$  (при нахождении последнего совместно с (60)



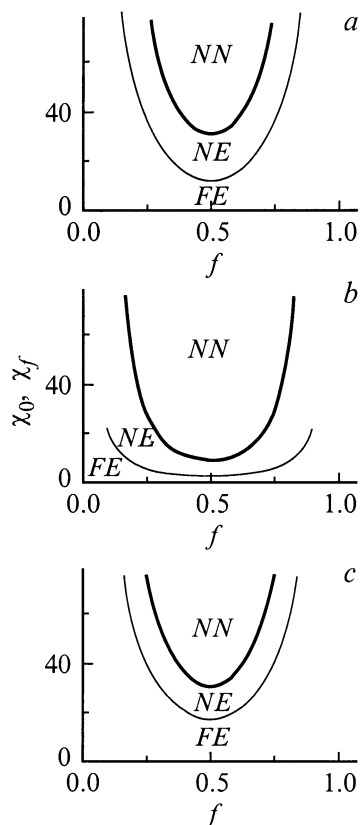
**Рис. 5.** Зависимость микроскопического параметра памяти  $q$  от параметра Флори  $\chi$ : *a* — при  $\sigma = 0, l = 0.1$  и различных значениях состава  $f$  (кривые 1, 2 отвечают  $f = 0.5, 0.3$ ); *b* — при  $f = 0.5, \sigma = 0$  и различных значениях корреляционной длины  $l$  (кривые 1, 2, 3 отвечают  $l = 0.05, 0.1, 0.2$ ); *c* — при  $f = 0.5, l = 0.1$  и различных значениях параметра межрешеточного перекрытия  $\sigma$  (кривые 1, 2 отвечают  $\sigma = 0, 2$ ).



**Рис. 6.** Зависимость параметра неэргодичности  $\Delta$  от параметра  $\chi$ : *a* — при  $\sigma = 0, l = 0.1$  и различных значениях состава  $f$  (кривые 1, 2 отвечают  $f = 0.5, 0.3$ ); *b* — при  $f = 0.5, \sigma = 0$  и различных значениях корреляционной длины  $l$  (кривые 1, 2, 3 отвечают  $l = 0.05, 0.1, 0.2$ ); *c* — при  $f = 0.5, l = 0.1$  и различных значениях  $\sigma$  (кривые 1, 2 отвечают  $\sigma = 0, 2$ ).

решается уравнение (61)). Согласно рис. 4, *a*, с удалением от состава  $f = 0.5$  значения восприимчивостей в точках потери эргодичности и заморозания уменьшаются, а соответствующие величины параметров  $\chi_0$  и  $\chi_f$  возрастают. На рис. 4, *b* приведены зависимости  $g(\chi), g_0(\chi)$  при различных значениях корреляционной длины  $l$ , с увеличением которой эргодическая область, как и следовало, сужается. Влияние межрешеточного перекрытия показано на рис. 4, *c*: с ростом соответствующего параметра  $\sigma$  значения восприимчивостей  $g(\chi)$  и  $g_0(\chi)$  спадают и таким образом межрешеточное перекрытие препятствует стеклованию гетерополимера.

Влияние термодинамического параметра  $\chi$  на величину микроскопического параметра памяти  $q$  представлено на рис. 5. Характерной особенностью является отсутствие памяти в замороженной области (ниже  $\chi_f$ ). Ненулевое значение  $q$  появляется в точке заморозания  $\chi_f$  и с дальнейшим увеличением  $\chi$  параметр памяти нарастает. Скачкообразное поведение параметра  $q$  указывает на то, что данный переход относится к первому роду. Очевидно, физической причиной указанного скачка является вклад флуктуаций в термодинамический потенциал гетерополимера. Согласно рис. 5, *a*, при удалении от состава  $f = 0.5$  зависимость  $q(\chi)$  становится более



**Рис. 7.** Фазовая диаграмма неупорядоченного гетерополимера: *a* —  $\sigma = 0$ ,  $a = 1$ ;  $l = 0.1$ ; *b* — при  $\sigma = 0$ ,  $a = 1$ ;  $l = 5$ ; *c* — при  $\sigma = 2$ ;  $a = 1$ ;  $l = 0.1$ . Жирная линия отвечает потере эргодичности, тонкая — замерзанию; области *FE*, *NE*, *NN* соответствуют замороженной эргодической, размороженной эргодической и размороженной неэргодической фазам.

пологой. Увеличение корреляционной длины  $l$ , наоборот, приводит к более резкому нарастанию параметра памяти (рис. 5, *b*). И наконец, из рис. 5, *c* видно, что влияние параметра межрепличного перекрытия  $\sigma$  выше и ниже точки потери эргодичности оказывается противоположным.

Согласно данным, приведенным на рис. 6, параметр неэргодичности  $\Delta(\chi)$  монотонно нарастает с увеличением  $\chi$  от точки потери эргодичности  $\chi_0$ . Отклонение от состава  $f = 0.5$ , уменьшение корреляционной длины  $l$  и рост межрепличного перекрытия  $\sigma$  приводят к ослаблению эффектов неэргодичности.

При поиске новых полимеров, обладающих заданными свойствами, важную роль играет вид фазовой диаграммы, которая определяет возможные термодинамические состояния при различных значениях параметра Флори  $\chi$  и состава  $f$ . Согласно рис. 7, как для точки замерзания  $\chi_f(f)$ , так и точки потери эргодичности  $\chi_0(f)$  такая диаграмма имеет вид вогнутой кривой. При этом область больших значений  $\chi$ , прилегающая к составу  $f = 0.5$ , отвечает неэргодическому незамороженному состоянию, а при уменьшении величин  $\chi$  и  $|f - 1/2|$  система сначала переходит в эргодическое состояние, а затем происходит

замерзание. Сравнение рис. 7, *a* и 7, *b* показывает, что увеличение корреляционной длины  $l$  приводит к расширению размороженной и неэргодической фаз. Напротив, из рис. 7, *a* и 7, *c* видно, что перекрытие между репликами приводит к их сужению.

Выражаем благодарность С.И. Кучанову за введение в предмет и дискуссии.

## Список литературы

- [1] C.D. Sfatos, E.I. Shakhnovich. Phys. Rep. **288**, 77 (1997).
- [2] F.S. Bates, G.H. Fredrickson. Annu. Rev. Phys. Chem. **41**, 525 (1990).
- [3] R. Holyst, T.A. Vilgis. Cond-mat/9603063 (1996).
- [4] M. Mezard, G. Parisi, M.A. Virasoro. Spin Glass Theory and Beyond. World Scientific, Singapore (1987).
- [5] L. Leibler. Macromolecules **13**, 6, 1602 (1980).
- [6] С.А. Бразовский. ЖЭТФ **68**, 1, 175 (1975).
- [7] G.H. Fredrickson, E. Helfand. J. Chem. Phys. **87**, 1, 697 (1987).
- [8] V.S. Pande, A.Yu. Grosberg, T. Tanaka. Phys. Rev. **E51**, 4, 3381 (1995).
- [9] A.V. Dobrynin, I.Ya. Erukhimovich. J. Phys. I France **5**, 3, 365 (1995).
- [10] S. Stepanov, A.V. Dobrynin, T.A. Vilgis, K. Binder. J. Phys. I France **6**, 837 (1996).
- [11] G.H. Fredrickson, S.T. Milner, L. Leibler. Macromolecules **25**, 23, 6341 (1992).
- [12] E.G. Timoshenko, Yu.A. Kuznetsov, K.A. Dawson. Phys. Rev. **E54**, 4, 4071 (1996).
- [13] А.Ю. Гросберг. УФН **167**, 2, 130 (1997).
- [14] D. Sherington, S. Kirkpatrick. Phys. Rev. Lett. **35**, 26, 1792 (1975).
- [15] J. Kurchan. J. Phys. I France **2**, 1333 (1992).
- [16] A.I. Olemskoi, I.V. Kopyk, V.A. Brazhnyi. Jour. of Phys. Studies **1**, 3, 324 (1997).
- [17] T.A. Vilgis. J. Phys. **A24**, 5321 (1991).
- [18] С.Л. Гинзбург. ЖЭТФ **85**, 6(12), 2171 (1983).
- [19] A.I. Olemskoi. Physica **A265**, 2-4, 545 (1999).
- [20] J. Zinn-Justin. Quantum Field Theory and Critical Phenomena. Clarendon Press, Oxford (1993). P. 914.
- [21] A.I. Olemskoi, V.A. Brazhnyi. Physica **A271** (1999); Cond-mat/9812286 (1998).
- [22] M. Doi, S.F. Edwards. The Theory of Polymer Dynamics. Clarendon Press, Oxford (1986). P. 391.
- [23] T. Halpin-Healy, Y.-C. Zhang. Phys. Rep. **254**, 4-6, 215 (1995).
- [24] А.И. Олемской. УФН **168**, 3, 287 (1998).
- [25] H. Risken. The Fokker-Planck Equation. Springer, Berlin-Heidelberg (1989). P. 472.
- [26] R.J. Glauber. J. Math. Phys. **4**, 2, 294 (1963).
- [27] E.I. Kats, V.V. Lebedev, A.R. Muratov. Phys. Rep. **228**, 1-2, 1 (1993).
- [28] А.И. Олемской, В.А. Бражный. УФЖ **44**, 7, 292 (1999).
- [29] E.I. Shakhnovich, A.M. Gutin. J. Phys. France **50**, 15, 1843 (1989).
- [30] S.F. Edwards, P.W. Anderson. J. Phys. F: Metal Phys. **5**, 965 (1975).