

Miękka Materia

Robert Hołyst

Instytut Chemii Fizycznej PAN

W 1991 roku Pierre Gilles de Gennes otrzymał nagrodę Nobla z fizyki za pionierskie prace w dziedzinie ciekłych kryształów, polimerów i mikroemulsji, dzięki którym miękka materia stała się jednym z działów fizyki. Miękką materią nazywa się te układy, których nie możemy zaklasyfikować jako proste płyny lub ciała stałe. Inną nazwą miękkiej materii są płyny złożone. Z punktu widzenia fizyki miękka materia odznacza się częściowym uporządkowaniem orientacyjnym lub translacyjnym, złożonością topologiczną lub geometryczną tworzonych struktur, hierarchicznością opisu, elastycznością i charakterystycznymi modami hydrodynamicznymi, które pojawiają się wraz ze złamaniem symetrii translacyjnej lub rotacyjnej. Do miękkiej materii zaliczymy ciekłe kryształy, roztwory wodne substancji powierzchniowo czynnych, roztwory polimerów, piany, roztwory koloidów, membrany biologiczne, galaretki, żele, gumy i wiele innych układów. Językiem właściwym do opisu zjawisk fizycznych zachodzących w miękkiej materii jest fizyka statystyczna wraz z mechaniką i elektrodynamiką ośrodków ciągłych, teorią procesów stochastycznych i metodami kwantowej teorii pola . Przyszłość fizyki miękkiej materii można upatrywać w jej zastosowaniach do badania żywych organizmów oraz w technologiach wykorzystujących spontaniczne porządkowanie się cieczy złożonych do tworzenia nowych materiałów. Techniki eksperymentalne służące do badania miękkiej materii są dość tanie i nie wymagają dużych zespołów badawczych. Typowo są to wszystkie techniki rozproszeniowe (światła, promieni Roentgena oraz neutronów), STM i AFM, proste pomiary elipsometryczne, waga Langmuira, obserwacje optyczne pod mikroskopem optycznym i konfokalnym z rekonstrukcją obrazu w 3D z dwuwymiarowych przekrojów, optyczne pensety (optical tweezers) w których wykorzystuje się

światło lasera jako źródło siły dostatecznie dużej żeby przesuwać cząstki koloidalne lub rozciągać cząsteczki biologiczne (n.p. DNA), aparatura do pomiaru sił między powierzchniami (force apparatus).

Skale energii, długości i czasu

Miękka materia łatwo ulega deformacji. Dla przykładu, moduł Younga dla smektycznego ciekłego kryształu jest cztery rzędy wielkości mniejszy niż dla metalu i wynosi 10^7N/m^2 . W temperaturach poniżej 273 K miękka materia, w której często głównym składnikiem jest woda, zestala się, a powyżej 300-400 K ulega chemicznej degradacji. Te dwa zjawiska wyznaczają zakres temperatur w jakich ją badamy. Oddziaływania typowe dla miękkiej materii można podzielić na dwie grupy: proste i strukturalne. Do pierwszej zaliczamy oddziaływania typu ładunek-ładunek (oddziaływania jonowe) w ośrodku dielektrycznym, dipol-dipol etc., indukowany dipol-indukowany dipol (potencjał van der Waalsa), wiązania wodorowe oraz oddziaływania steryczne. W opisie hierarchicznym z jakim mamy do czynienia w miękkiej materii przejście od skali mikroskopowej do skali mezoskopowej zawsze wiąże się z pojawieniem oddziaływań strukturalnych (efektywnych) w miejsce prostych. Oddziaływania strukturalne zależą od lokalnej struktury płynu jaka jest tworzona w układzie. Ich najbardziej znanym przykładem są oddziaływania hydrofobowe lub potencjał van der Waalsa między makroskopowymi ciałami.

Dobrze jest znać typowe rzędy wielkości związane z różnymi oddziaływaniami. Potencjał van der Waalsa między atomami jest rzędu energii termicznej $k_B T \sim 0.5 \times 10^{-20} \text{J}$ w temperaturze pokojowej, 298 K), wiązania wodorowe są około 10-40 razy silniejsze niż potencjał van der Waalsa, a oddziaływanie jonów w wodzie jest kilka razy silniejsze niż wiązania wodorowe. To ostatnie jest niekiedy tak silne jak wiązanie chemiczne (około 100 – 200 $k_B T$ na wiązanie).

Wiązania wodorowe występują pomiędzy elektroujemnymi atomami (n.p. tlenu

czy azotu) tworzącymi wiązanie chemiczne z wodorem. Mają głównie charakter elektrostatyczny i są kierunkowe (wzdłuż wiązania chemicznego pomiędzy atomem elektroujemnym i wodorem). Odgrywają pierwszorzędną rolę przy stabilizowaniu DNA łącząc dwie wstęgi w jedną cząsteczkę i tworząc w ten sposób strukturę kodu genetycznego poprzez komplementarność wiązań wodorowych par nukleotydów A,T i C,G.

Oddziaływania steryczne wynikają z zakazu Pauliego i elektrostatycznego odpychania chmur elektronowych wokół cząsteczek. Oddziaływanie to nadaje cząsteczkom ich kształt, jest krótkozasięgowe i odpowiada za upakowanie cząsteczek w przestrzeni, decydując o lokalnej strukturze płynu. Trudno mówić w tym przypadku o skali energii ponieważ dla typowych ciśnień i temperatur potencjał steryczny między atomami jest nieskończony (w skali $k_B T$) dla odległości mniejszych niż średnica atomu a zero dla większych.

Pomimo faktu, że siły van der Waalsa między atomami szybko zanikają z odległością, r , ($1/r^6$) i są zaniechwalne dla odległości większych niż kilka Å, to dla agregatów cząsteczek (n.p. koloidów) mogą być dość duże nawet na odległościach rzędu rozmiarów agregatu (kilkaset Å) a ich wielkość dochodzić do $100 k_B T$. Efektywnie skalę tych oddziaływań wyznacza stała Hamakera $A \sim 10^{-19} \text{J}$. Jak silne mogą być to oddziaływania pokazuje proste obliczenie, że aby oderwać od siebie dwie idealnie gładkie powierzchnie będące w kontakcie (odległość 0.2 nm) potrzeba przyłożyć ciśnienie 7000 atmosfer ($\sim 7 \times 10^8 \text{ N/m}^2$).

W roztworach wodnych niezwykle ważne jest oddziaływanie hydrofobowe pomiędzy niepolarnymi atomami lub grupami atomów, które zależy silnie od struktury jaką woda tworzy wokół takich atomów. Zanika ono eksponencjalnie z odległością (zasięg rzędu 10-20 Å), ale na krótkich odległościach jest o rząd wielkości większe niż potencjał van der Waalsa. Jest między innymi odpowiedzialne za przestrzenną

strukturę protein w roztworach wodnych a tym samym za ich funkcje biologiczne.

Lipidy wraz z detergentami i mydlami należą do grupy substancji powierzchniowo czynnych (surface active agent = surfactant). Surfaktanty są wydłużonymi cząsteczkami o długości rzędu 30\AA , składającymi się z dwóch części: hydrofobowego (węglowodorowego) łańcucha połączonego wiązaniem kowalencyjnym z polarną grupą atomów tworzących hydrofilową główkę. Część hydrofilowa silnie oddziałuje z wodą i może tworzyć wiązania wodorowe lub silne wiązania jonowe. Ze względu na swoją budowę tworzą w roztworach wodnych membrany (o grubości rzędu 60\AA) złożone z dwóch warstw cząsteczek skierowanych do siebie łańcuchami węglowodorowymi z grupami polarnymi wystawionymi na zewnątrz membrany w stronę wody. Struktury te tworzą się dzięki oddziaływaniom hydrofobowym. Stałe elastyczności związane z wyginaniem membran biologicznych mogą być nawet rzędu $100 k_B T$.

Olej z wodą nie miesza się ze względu na duże napięcie powierzchniowe, 0.5 mJ/m^2 , wynikające również z oddziaływań hydrofobowych. Surfaktanty w układzie olej-woda układają się na powierzchni polarną główką w stronę wody a łańcuchem węglowodorowym w stronę oleju i w ten sposób zmniejszają napięcie powierzchniowe nawet o kilka rzędów wielkości. Stąd też wynika druga nazwa surfaktantów – substancje amfifilowe od greckiego słowa oznaczającego lubiący obydwu.

Innym przykładem sił występujących w miękkiej materii są siły wywierane w procesie wzrostu sztywnych polimerów. W organizmach żywych występują długie i sztywne polimery złożone z protein, takie jak n.p. mikrotubule. Ich zewnętrzna średnica wynosi około 25 nm i są puste w środku. Mikrotubule rosną (dodając kolejne proteiny) a rosnący koniec polimeru wywiera siłę około kilku pikoniutonów.

Układy, których cząsteczki mają duży moment dipolowy lub kwadrupolowy można orientować za pomocą pól elektrycznych i magnetycznych. Typowe wartości pola elektrycznego jakie wykorzystujemy do badania miękkiej materii sięgają 10

$V/\mu\text{m}$ a pola magnetycznego 1 T.

Właściwą skalą długości charakterystyczną dla uporządkowania miękkiej materii to skala mezoskopowa, rozciągająca się od kilkudziesięciu Å (rozmiar kłębka polimeru, okres fazy smektycznej, grubość membrany biologicznej, okres struktur kubicznych w mieszaninach wody i detergentu) do setek tysięcy Å (rozmiary domen w przejściach fazowych). Ciekawym przykładem miękkiej materii są fazy błękitne utworzone w ciekłych kryształach. Są to uporządkowane struktury kubiczne o stałej sieci rzędu kilku tysięcy Å (rys. 1). Przy takich rozmiarach komórki elementarnej można obserwować piki Braggowskie w świetle widzialnym. Przykład ten pokazuje również istotny element jakim jest złożoność układu. W jednej komórce elementarnej mieści się wiele milionów cząsteczek, uporządkowanie powstaje przez stabilne ułożenie linii defektów (dysklinacji) w sieć kubiczną a rozpraszanie Bragga jest związane z periodyczną modulacją uśrednionego momentu kwadrupolowego cząsteczek.

Często też mamy do czynienia z kilkoma skalami długości Na przykład cienkie warstwy smektyków rozpięte na metalowej ramce (jak bańki mydlane) są stabilne (nawet przez wiele dni) dla grubości 60 Å (dwie długości cząsteczkowe) pomimo, że poprzeczne rozmiary warstwy są o sześć rzędów wielkości większe. Innym przykładem są polimery. Rozmiar powtarzalnego elementu w polimerze (meru lub monomeru) jest rzędu $l \sim$ kilku Å, rozciągnięty polimer, składający się z N merów ma rozmiar Nl a rozmiar przestrzenny objętości zajmowanej przez giętki polimer jest w pierwszym przybliżeniu równy \sqrt{Nl} . Stąd mamy trzy skale długości.

Skale czasu zjawisk zachodzących w miękkiej materii rozciągają się od nanosekund do dni. Dla przykładu obrót cząsteczki ciekłego kryształu wokół jej długiej osi ma czas korelacji rzędu 10^{-9} s. Zmiany konformacyjne lipidów w membranach biologicznych zachodzą w czasie rzędu 10^{-8} s a czas obrotu momentu dipolowego w

ferroelektrycznym ciekłym kryształ w zmiennym polu elektrycznym wynosi około 10^{-6} s. Stąd też w tym ostatnim przypadku stosuje się zmienne pola elektryczne o częstości rzędu 10^3 Hz aby wyeliminować ruch jonów w ośrodku, równocześnie nie wpływając na orientowanie się makroskopowego momentu dipolowego. Wolne procesy zachodzą w układach polimerów. Na przykład separacja faz w polimerach o dużej masie cząsteczkowej sięga dni (współczynnik dyfuzji dla polimerów skaluje się odwrotnie do kwadratu jego masy cząsteczkowej). Wzrost mikrotubuli odbywa się z prędkością około mikrometrów na minutę, ruch pętli dyslokacji pod wpływem przyłożonych naprężeń typowych dla miękkiej materii (10N/m^2 jest rzędu kilku mikrometrów na sekundę (rys.2). Typowy ruch ścian domenowych w ferroelektrykach odbywa się z prędkością centymetrów na sekundę. W układach miękkiej materii mamy często do czynienia z wieloma skalami czasu n.p. jeśli lepkość jednego składnika w mieszaninie polimerów jest zdecydowanie większa niż pozostałych to układ wykazuje własności wisko-elastyczne tzn. gdy inne składniki płyną, ten o zdecydowanie większej lepkości zachowuje się jak ośrodek elastyczny. Przykładem cieczy wisko-elastycznej jest ślina.

Jednym z charakterystycznych i najczęściej spotykanych w miękkiej materii sposobów przepływu materii jest dyfuzja. Popatrzmy na charakterystyczne współczynniki dyfuzji, D , dla różnych układów i zjawisk. Dla małej proteiny w jądrze komórkowym $D = 10\mu\text{m}^2/\text{s}$. Dla lipidów w membranie jest o rząd wielkości mniejszy a dla dużych cząsteczek w membranach może być nawet o trzy rzędy wielkości mniejszy. Dla porównania dla cząsteczki H_2O w wodzie mamy $D = 2 \times 10^3\mu\text{m}^2/\text{s}$. Współczynnik dyfuzji rotacyjnej, w fazie uporządkowanej orientacyjnie (nematycznej), wydłużonych cząsteczek ciekłego kryształu (o długości około 30\AA i szerokości kilku \AA) jest rzędu 10^{10} 1/s dla rotacji wokół długich osi cząsteczek oraz 10^9 - 10^8 1/s dla rotacji wokół krótkich osi.

Spontaniczne łamanie symetrii i tworzenie mezofaz

To co łączy tak różne układy jak ciekłe kryształy, roztwory DNA czy TMV (wirus mozaiki tytoniowej), lipidów, blokowych kopolimerów jest ich ciekły charakter i uporządkowanie. Zwykle ciecze są izotropowe i nie posiadają ani uporządkowania orientacyjnego ani translacyjnego. W miękkiej materii tworzą się struktury zwane mezofazami. Przedrostek mezo oznacza pomiędzy, czyli mezofazy to fazy, których stopień uporządkowania jest pomiędzy izotropową cieczą a w pełni uporządkowanym kryształem. Uporządkowanie wiąże się ze spontanicznym łamaniem symetrii. Jeśli dla każdego elementu grupy symetrii, $g \in t \times SO(3) \equiv G_0$, zachodzi $gH = H$ to Hamiltonian, H , układu posiada pełną symetrię translacyjną i rotacyjną. Pomimo tego w układzie uporządkowanym powstają struktury o niższej symetrii t.j. niezmiennicze względem elementów grupy, G' , takiej że $G' \subset G_0$. Układ porządkując się spontanicznie łamie symetrię charakteryzującą Hamiltonian. Dla fazy izotropowej w ciekłym kryształcie $G_0 \equiv t \times SO(3)$, która przy obniżeniu temperatury przechodzi do fazy nematycznej, $G' \equiv t \times D(\infty, h)$. Można też spodziewać się faz scharakteryzowanych grupą $G' \equiv t \times D(2, h)$ (nematyk dwuosiowy). Całe zoo faz ciekło-kryształicznych wskazuje na to, że pełną symetrię translacyjną i rotacyjną można "łamać" krok po kroku eliminując kolejne elementy grupy symetrii G_0 i otrzymując nowe fazy scharakteryzowane przez G' .

Przyjrzyjmy się układom ciekłych kryształów, surfaktantów, blokowych polimerów i tworzonym przez nie mezofazom. Paradygmatem ciekłego kryształu jest układ sztywnych prętów modelowanych bądź jako cylindery bądź jako sferocylindry (cylindry zakończone półkulami) oddziałujące tylko potencjałem sterycznym. Model ten został wprowadzony w 1949 roku przez Larsa Onsagera w celu opisanego uporządkowania w roztworach wodnych wirusa mozaiki tytoniowej (TMV=tobacco mosaic virus), sztywnych cząsteczek o długości 300 nm i średnicy 20 nm. Zakładamy,

że układ znajduje się w obojętnym roztworze, który nie wpływa na oddziaływania między długimi cząsteczkami. Do opisu układu wystarczą dwa parametry: gęstość, ρ , (t.j. ilość prętów przypadającą na jednostkę objętości) oraz stosunek długości pręta L do jego szerokości D , L/D . Zmieniając stosunek L/D możemy badać zarówno krótkie cząsteczki jak i długie sztywne polimery. Tradycyjnie już diagram fazowy dla takiego układu pokazuje się w zmiennej ρ i D/L (rys.3). Ten diagram jest efektem ponad 10 lat symulacji komputerowych grupy Daana Frenkla z Holandii. Występują na nim fazy (rys.4): izotropowa, nematyczna, smektyczna oraz dwie fazy krystaliczne z uporządkowaniem heksagonalnym w warstwach i z ułożeniem AAA oraz ABC. Ułożenie AAA oznacza, że w kolejnych warstwach mamy sieci heksagonalne jedna idealnie ułożona nad drugą, natomiast w przypadku ABC w trzech kolejnych warstwach występuje przesunięcie sieci heksagonalnej względem siebie. Struktura P (oznacza plastyczny kryształ o swobodzie rotacji cząsteczek), nie pokazana na wykresie, występuje dla $D/L < 0.2$. Cząsteczki w tej fazie tworzą albo sieć fcc albo hcp, przy czym różnice w energiach na cząsteczkę w strukturze fcc i hcp są bardzo małe ($10^{-3}k_B T$). Gęstość na diagramie jest podana w gęstości maksymalnego upakowania $\rho_{cp} = 2/(\sqrt{2} + (L/D)\sqrt{3})$. W granicy $D/L \rightarrow 0$ gęstość prętów potrzebna do utworzenia fazy nematycznej dąży do zera jak $4D/L$. Oznacza to, że sztywne polimery porządkują się nawet przy bardzo dużych rozcieńczeniach roztworu. Granica $D/L \rightarrow 0$ ($L/D \rightarrow \infty$) została rozważona przez Onsagera w 1949 roku i jak dziś wiemy jego model przejścia fazowego izotropowa- nematyk jest ścisły w tej granicy. Ilościowe potwierdzenie modelu znajdujemy w eksperymentach z użyciem TMV ($L/D \approx 15$).

W układzie sztywnych prętów temperatura występuje tylko jako skala energii. Energia układu jest tylko funkcją temperatury (energia kinetyczna) i dlatego nie ma wpływu na przejścia fazowe. Jak wiadomo w stałej temperaturze i dla stałej

gęstości, energia swobodna, F , ($F = U - TS$, gdzie U jest energią wewnętrzną a S jest entropią) dla fazy stabilnej jest minimalna. Ponieważ U nie zależy od objętości oznacza to, że przejścia fazowe do struktur o niższej symetrii (lepiej uporządkowanych) są związane z rosnącą entropią tak aby F malało. Pozornie wydaje się, że taki scenariusz przejścia fazowego jest wbrew naszej intuicji ponieważ wzrost uporządkowania skłonni jesteśmy przypisywać siłom przyciągającym (czyli malejącej energii wewnętrznej) a nie krótkozasięgowym siłom odpychającym (czyli rosnącej entropii). Niestety w większości prac na temat przejść fazowych i termodynamiki rola entropii jest zawsze przedstawiana jako miara nieporządku choć nie jest to prawdą. Popatrzmy jak ten scenariusz działa w przypadku przejścia fazowego faza izotropowa faza nematyczna. W tym przejściu cząsteczki ciekłego kryształu porządkują się orientacyjnie. Oznacza to, że entropia rotacyjna maleje. Niemniej całkowita entropia układu rośnie gdyż dzięki uporządkowaniu orientacyjnemu wzrosła swoboda ruchu translacyjnego cząsteczek i przy odpowiedniej gęstości (lub stężeniu w roztworze) wzrost entropii ruchu translacyjnego przeważa nad zmniejszeniem entropii rotacyjnej i układ spontanicznie tworzy z fazy izotropowej fazę nematyczną. Nie oznacza to bynajmniej, że entropia fazy uporządkowanej w warunkach współlistnienia jest wyższa niż fazy nieuporządkowanej. Ponieważ gęstość fazy uporządkowanej jest wyższa niż izotropowej, przez to entropia tej pierwszej jest niższa. Innymi słowy to skok gęstości w przejściu fazowym prowadzi do obniżenia entropii fazy uporządkowanej. To samo by było gdyby porównać entropię fazy izotropowej o większej i mniejszej gęstości. Ta pierwsza miałaby mniejszą entropię na cząsteczkę. Dlatego też, gdy dyskutuje się wpływ entropii na porządek, powinno się analizować układ w stałej gęstości i zastanawiać się czy wprowadzenie uporządkowania zmieni entropię tak jak to zrobiliśmy w powyższej dyskusji. W przypadku smektyka obraz przejścia w ujęciu entropowym wygląda

następująco. Utworzenie warstw powoduje, że entropia ruchu translacyjnego w kierunku prostopadłym do warstw bardzo maleje. To zmniejszenie jest przeważone przez wzrost entropii związanej z ruchem translacyjnym w ramach warstw (równoległym do warstw). Obraz jaki wyłania się z powyższej analizy jest następujący: w rzeczywistych układach ciekłokrystalicznych zmiana temperatury powoduje (dzięki siłom przyciągającym) zmianę gęstości a to z kolei prowadzi dzięki krótkozasięgowym siłom odpychającym (omówionym powyżej) do przejścia fazowego. Ten sam efekt można uzyskać przykładając do układu odpowiednio duże ciśnienie przy stałej temperaturze. Inne przykłady przejścia fazowego indukowanym przez entropię jest flokulacja (tworzenie agregatów w roztworze) indukowana przez polimery. Dodanie polimeru do zawiesiny koloidów powoduje powstanie efektywnego przyciągania między cząsteczkami koloidu, wynikających ze zmniejszenia entropii konformacyjnej łańcuchów polimerowych w obecności rozproszonych cząsteczek koloidów. Obydwa przykłady pokazują jak duży ma wpływ entropia konformacyjna na efektywne (strukturalne) oddziaływania w miękkiej materii.

Dla surfaktantów w roztworach wodnych typowe diagramy fazowe wyglądają jak na rys.5. Występują na nich fazy lamelarne, (L_α), (rys. 6) heksagonalne, (H), (rys. 7) oraz kubiczne, dwuciągłe, G (rys.8). Cząsteczka lipidu składa się z polarnej główki i węglowodorowego ogonka i w roztworach wodnych stara się utworzyć taką strukturę w której ogonki są izolowane od wody. Główki lipidów znajdują się na powierzchni, która jest w bezpośrednim kontakcie z wodą, co zostało zaznaczone na rysunku fazy lamelarnej. Oprócz fazy lamelarnej i heksagonalnej lipidy w roztworze wodnym tworzą struktury kubiczne odkryte w 1968 przez Luzzatiego. W strukturach kubicznych dwuwarstwa lipidowa (ogonki w środku dwuwarstwy a główki na zewnątrz) tworzy powierzchnię periodyczna o symetrii kubicznej. Powierzchnia periodyczna jest to taka powierzchnia która przechodzi na siebie po wykonaniu

translacji o wektor sieci. Na rys.9 została pokazana komórka elementarna z najprostsza powierzchnią kubiczną P o symetrii $G' = \text{Im}\bar{3}m$ (powierzchnia P-Schwarza). Najbardziej znaną i najczęściej występującą strukturą jest powierzchnia G (żyroidalna) (rys.8). Struktura ta nie ma zwierciadlanej płaszczyzny symetrii i tworzy strukturę wstęgową w kierunku x , y i z (symetria $\text{Ia}\bar{3}d$). Oprócz tego odkryto również strukturę D (rys.10) o symetrii $\text{Pn}\bar{3}m$. Powierzchnie te powstają również w żywych organizmach n.p. w liściach (etioplasty), jako błona wewnątrz komórkowa (retikulum endoplazmatyczne) etc. Wykorzystywane są także w nowoczesnych technologiach, w których powierzchnie tworzone przez lipidy (lub mydła czy detergenty) służą za matrycę do procesu polimeryzacji. Na początku lat 90-tych dokonano polimeryzacji (użyto krzemionki) takich powierzchni otrzymując w wyniku sztywną, spolimeryzowaną powierzchnię periodyczną tworzącą regularne kanały (jak na rys. 8). Struktury po spolimeryzowaniu mogą służyć jako katalizatory lub sita mezoskopowe, w których rozmiary kanałów można zmieniać (zmieniając matrycę lipidową) w granicach od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. W 1990 roku udzielono patentu w USA na produkcję szkieł kontaktowych opartych na powyższej technologii. Nowy materiał pomimo dużych kanałów jest wytrzymalszy od hydrożelu, standardowo używanego do tego celu.

Nie tylko lipidy tworzą powierzchnie periodyczne. Dwublokowe kopolimery tworzą obok fazy lamelarnej i heksagonalnej również podwójną strukturę żyroidalną (rys.11). Dwublokowy kopolimer AB składa się z dwóch homolimerów A i B połączonych wiązaniem kowalencyjnym. Dwie powierzchnie żyroidalne pokazane na rys.11 rozdzielają obszary w których w jednym jest homopolimer A a w drugim homopolimer B. Diagram fazowy dla dwublokowych kopolimerów AB (rys.12) tradycyjnie przedstawia się w zmiennej χN oraz f , gdzie χ jest parametrem Flory-Hugginsa (efektywnym parametrem oddziaływania między merami A i B), N ilością

merów w polimerze a f stosunkiem ilości merów w bloku A do ilości wszystkich merów $f = N_A/N$. Diagram ten został obliczony w 1996 roku przez Matsena i Batesa. Obok znanej już fazy lamelarniej L , heksagonalnej H i podwójnej żyroidalnej występują na diagramie dwie fazy kubiczne związane z uporządkowaniem sferycznych miceli t.j. kulek utworzonych przez krótszą część łańcucha i zanurzonej w matrycy ułożonej z dłuższej części łańcucha. Takie kule porządkują się w sieć kubiczną bcc (sieć kubiczna przestrzennie centrowana) lub w sieć fcc (lub hcp) (sieć kubiczna płasko centrowana). Diagram jest symetryczny względem $f=0.5$ a parametr χ określa niekompatybilność merów A i B. Dość dobrze został poznany mechanizm tworzenia mezofaz w blokowych kopolimerach. Jeśli zmieszamy dwie substancje A i B to różnice w ich polaryzowalności prowadzą do oddziaływań van der Waalsa takich, że w dostatecznie niskich temperaturach układ rozseparuje się na dwie fazy, jedną bogatą w składnik A a drugą bogatą w składnik B. Jeśli ze składnika A utworzymy jeden homopolimer, a ze składnika B drugi homopolimer, oba o ilości merów w cząsteczce N , to jak wiemy z teorii Flory-Hugginsa temperatura krytyczna (poniżej której następuje separacja faz) dla takiej mieszaniny będzie N razy wyższa niż dla mieszaniny merów A, B, ze względu na zmniejszenie entropii mieszania o czynnik N . Jeśli połączymy homopolimer A z homopolimerem B wiązaniem kowalencyjnym wówczas zapobiegniemy makroskopowej separacji faz, niemniej nadal oddziaływania van der Waalsa będą preferowały lokalne rozseparowanie łańcuchów A i B. W ten sposób układ może wytworzyć domeny bogate w A i B ułożone regularnie w przestrzeni. Domeny mogą mieć kształt płaski i wtedy tworzą fazę lamelarną, cylindrów i wtedy tworzy się faza heksagonalna, sferycznym z fazą BCC. Wreszcie domeny mogą mieć bardziej skomplikowany kształt i tworzyć podwójną fazę żyroidalną. Powstaje pytanie, dlaczego domeny tworzą struktury regularne a nie są przypadkowo rozłożone w przestrzeni. Otóż przy-

paddingowe rozłożenie domen prowadziłyby do zbyt wielu niekorzystnych energetycznie kontaktów między merami A i B. Podsumowując: w przypadku blokowych kopolimerów różnice w polaryzowalności merów oraz związanie A i B w cząsteczkę (co nadaje jej pseudo-polarny charakter jak w surfaktantach) prowadzi do powstania mezofaz. Praktycznie rzecz biorąc nie ma żadnej specyfiki dla typu użytych bloków. Oczywiście jeśli łańcuchy będą zbyt długie to temperatura zeszklenia może być zbyt wysoka i nie zaobserwujemy mezofaz.

Przykłady modeli teoretycznych – hierarchiczność i redukcja opisu

Ilościowy opis porządku, podany ponad 50 lat temu przez L.D. Landaua, opiera się na parametrach porządku. Ich matematyczna definicja jest następująca: Rozważmy jednocząsteczkową funkcję rozkładu, $\rho(\mathbf{r}, \omega)$, opisującą gęstość cząsteczek w fazie uporządkowanej w punkcie \mathbf{r} o orientacji ω , gdzie ω jest dana przez trzy kąty Eulera. Z definicji:

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = \left\langle \sum_{i=1}^M \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\omega - \omega_i) \right\rangle, \quad (1)$$

gdzie M jest liczbą cząsteczek, ω_i jest orientacją i -tej cząsteczki a \mathbf{r}_i położeniem środka masy a średnia jest wzięta po odpowiednim zespole statystycznym zgodnym z narzuconymi warunkami zewnętrznymi. Ponieważ ρ jest niezmiennicze względem transformacji grupy symetrii fazy, G' , tzn. $g\rho = \rho$ dla $g \in G'$. to można ją rozwinąć na funkcje bazowe nieredukowalnej reprezentacji grupy symetrii G' . Współczynniki rozwinięcia będą wtedy parametrami uporządkowania charakteryzującymi naszą uporządkowaną fazę i znikającymi w fazie nieuporządkowanej. Często nie interesują nas wszystkie parametry porządku (bądź, co jest równoznaczne, cała funkcja $\rho(\mathbf{r}, \omega)$) a tylko kilka z nich, których zmiany są największe. Dla przykładu w układzie sztywnych wydłużonych cząsteczek o symetrii cylindrycznej definiujemy orientacyjny parametr uporządkowania (moment kwadrupolowy), który jest tensorem, w

następujący sposób:

$$Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{V}{M} \sum_{i=1}^M \left\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \left(\frac{3}{2} \mathbf{u}_{i\alpha} \mathbf{u}_{i\beta} - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \right) \right\rangle, \quad (2)$$

gdzie V jest objętością, a $\mathbf{u}_{i\beta}$ jest β składową wersora osi symetrii i -tej cząsteczki. Dla nematyka $Q_{\alpha\beta}$ redukuje się do $\langle P_2(\cos\theta) \rangle$, gdzie P_2 jest drugim wielomianem Legedre'a, θ jest kątem między kierunkiem uporządkowania nematyka a wersorem osi symetrii cząsteczki. W przypadku faz błękitnych, rys.1, $Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ jest periodyczna w przestrzeni zgodnie z symetrią kubiczną fazy. W fazie lamelarniej gęstość cząsteczek jest dana przez (założyliśmy, że orientacja cząsteczek jest ustalona i prostopadła do warstw lamelarnych):

$$\rho(z) = \bar{\rho} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(2\pi z/d) \quad (3)$$

gdzie oś z jest prostopadła do warstw, $\bar{\rho}$ jest średnią gęstością w układzie, d jest okresem, a_n parametrami porządku znikającymi w fazie jednorodnej przestrzennie a kosinusy są funkcjami bazowymi nieredukowalnej reprezentacji grupy symetrii fazy lamelarniej (dodatkową symetrią jest zamiana z na $-z$).

W oparciu o funkcje korelacji parametrów porządku definiuje się dwa typy uporządkowania: uporządkowanie dalekiego zasięgu i kwazi-dalekiego zasięgu. Jeśli funkcja korelacji parametru porządku, $\langle \phi(r)\phi(0) \rangle \sim 1/r^\eta$, to mówimy o porządku kwazi-dalekiego zasięgu, jeśli $\langle \phi(r)\phi(0) \rangle \rightarrow \text{const}$ gdy $r \rightarrow \infty$ to porządek jest dalekiego zasięgu. Aby policzyć taką funkcję korelacji n.p. dla fazy lamelarniej należy zdeformować idealną strukturę lamelarną, ale gęstość rozwinąć w takiej samej bazie jak dla struktury idealnej. Wtedy a_n będą funkcjami \mathbf{r} . Faza lamelarna jest przykładem porządku kwazi-dalekiego zasięgu, podczas gdy faza błękitna wykazuje porządek dalekiego zasięgu.

W układzie ze złamaną symetrią pojawia się problem obliczania sumy stanów, ponieważ nie cała przestrzeń stanów mikroskopowych jest dostępna. Aby policzyć

sumę stanów i zrobić uśrednianie statystyczne w takim układzie należy uwzględnić w obliczeniach odpowiednie konfiguracje mikroskopowe zgodne z symetrią układu. Jeśli symetria układu jest zgodna z zespołem parametrów porządku ϕ (ϕ może być gęstością masy jak w równaniu (3)) to możemy zdefiniować energię swobodną w układzie z więzami narzucając określony rozkład pola parametru uporządkowania w przestrzeni. Otrzymujemy $F[\phi] = -k_B T \ln Z[\phi]$, gdzie $Z[\phi]$ jest sumą stanów obliczoną dla układu z narzuconym więzem. Możemy dalej obliczyć pełną sumę stanów całkując $Z[\phi]$ po wszystkich możliwych konfiguracjach pola ϕ . Ponieważ właściwą skalą do opisu miękkiej materii jest skala mezoskopowa, możemy uśrednić $\bar{\phi} = \langle \phi \rangle_\Lambda$ po skali Λ mniejszej niż skala długości w jakiej badamy dane zjawisko, ale dużo większej niż skala mikroskopowa. Wtedy dostajemy energię Landau'a $\bar{F}[\bar{\phi}]$ w której parametry fenomenologiczne modelu zależą zarówno od parametrów mikroskopowych oraz od skali Λ , po której uśredniamy parametr porządku. W praktyce postuluje się \bar{F} w oparciu o rząd parametru porządku (tzn czy jest skalarem, wektorem czy tensorem), najprostsze niezmienniki (względem pełnej grupy symetrii G_0) utworzone z parametrów porządku i skalarny charakter \bar{F} oraz, dość często, w oparciu o postać funkcji korelacji $\langle \bar{\phi}(r)\bar{\phi}(0) \rangle$ wyznaczonej z czynnika struktury otrzymanego w eksperymencie. Minimalizując $\bar{F}[\bar{\phi}]$ względem konfiguracji $\bar{\phi}$ otrzymujemy równowagowy rozkład $\bar{\phi}_{eq}$. Jest to przybliżenie w którym zaniedbujemy fluktuacje $\bar{\phi}$ i do obliczenia sumy stanów bierzemy tylko konfigurację najbardziej prawdopodobną. Dla przykładu w najprostszym modelu opisującym zachowanie mieszaniny wody, oleju i surfaktantu dostajemy (Gompper, Schick 1989):

$$\bar{F}[\bar{\phi}(\mathbf{r})] = \int d^3\mathbf{r} \left(|\Delta\bar{\phi}(\mathbf{r})|^2 + g(\bar{\phi}(\mathbf{r})) |\nabla\bar{\phi}(\mathbf{r})|^2 + f(\bar{\phi}(\mathbf{r})) \right), \quad (4).$$

gdzie funkcje g i f są dane przez następujące równania:

$$g[\bar{\phi}(\mathbf{r})] = g_2\bar{\phi}(\mathbf{r})^2 - g_0, \quad (5),$$

$$f[\bar{\phi}(\mathbf{r})] = (\bar{\phi}(\mathbf{r})^2 - 1)^2 (\bar{\phi}(\mathbf{r})^2 + f_0). \quad (6).$$

Pole $\bar{\phi}$ jest proporcjonalne do różnicy koncentracji wody i oleju, stałe g_2 , g_0 są dodatnie. Struktury z rysunków 8-10 zostały wyznaczone z minimalizacji \bar{F} jako lokalne minima tego funkcjonału, przy czym zaznaczono na nich tylko położenie powierzchni surfaktantu rozdzielającego obszary bogate w olej i wodę i dane równaniem $\bar{\phi}(\mathbf{r}) = 0$. Jediną stabilną fazą uporządkowaną w tym modelu jest faza lamelarna a struktury kubiczne są metastabilne.

Układy surfaktantów czy lipidów można opisać w ramach teorii elastyczności. Zamiast podejścia Landau'a można użyć efektywnej energii elastycznej związanej z samą powierzchnią jaką tworzą lipidy lub surfaktanty. Deformacje powierzchni zależą od krzywizn Gaussowskiej, \mathcal{K} i średniej \mathcal{H} . Wprowadza się następującą postać energii elastycznej (Canham, Helfrich 1970) związaną z deformacją membrany utworzonej przez lipidy:

$$\mathcal{F} = \kappa \int dA (\mathcal{H} - \mathcal{H}_0)^2 + \bar{\kappa} \int dA \mathcal{K}, \quad (7)$$

gdzie całkowanie przebiega po powierzchni, κ i $\bar{\kappa}$ są stałymi elastyczności. a \mathcal{H}_0 jest spontaniczną krzywizną. Taki model można otrzymać bądź z symetrii tensora krzywizny, bądź bezpośrednio z modelu Landau'a n.p. z (4). W oparciu o taką postać energii elastycznej membrany można pokazać, że powierzchnia czerwonych ciałek krwi silnie fluktuuje i opisać te fluktuacje ilościowo (zjawisko znane w biologii jako flickering of red blood cells), opisać zmiany kształtu membran pod wpływem ciśnienia osmotycznego, lub separacji lipidów na jej powierzchni.

Efektywne modele stosuje się również do opisu zjawisk fizycznych w polimerach zachodzących w skali danej przez rozmiar obszaru zajmowany przez polimer. Skala ta jest co najmniej o rząd wielkości większa niż skala oddziaływań mikroskopowych i dlatego stosujemy Hamiltoniany efektywne. Dla giętkiego, liniowego polimeru

składającego się z N monomerów, położonych w punktach $\mathbf{r}(n)$, gdzie n jest zmienną numerującą monomery wzdłuż łańcucha najprostszy efektywny Hamiltonian jest dany w następującej postaci (model Edwardsa 1966):

$$H_{eff} = \frac{3}{2l^2} \int_0^N dn \left(\frac{\partial \mathbf{r}(n)}{\partial n} \right)^2 + \frac{v}{2} \int_0^N dn_1 \int_0^N dn_2 \delta(\mathbf{r}(n_1) - \mathbf{r}(n_2)) \quad (8)$$

Ponieważ $N \gg 1$ możemy traktować n jak zmienną ciągłą. Również z powodu separacji skal długości (rozmiar monomeru jest mikroskopowy) efektywne oddziaływanie między monomerami jest dane przez funkcję delta a v jest efektywnym parametrem oddziaływania proporcjonalnym do całki z bezpośredniej funkcji korelacji dla gęstości monomerów. Pierwszy człon Hamiltonianu opisuje architekturę polimeru i zależy od tego czy mamy polimer giętki czy sztywny, rozgałęziony czy liniowy etc. W naszym przypadku założyliśmy najprostszy model liniowego polimeru z miarą Gaussowską (Wienera). Taka postać Hamiltonianu pokazuje głęboki związek pomiędzy konformacją łańcucha polimerów, całkami po trajektoriach i nieprzecinającymi się trajektoriami ruchów Browna. Po wykonaniu skalowania $n = Nn'$, $\mathbf{r}(n) = N^\nu \mathbf{R}(n')$ oraz przyrównania wyrazu pierwszego i drugiego dostajemy równość wykładników przy potęgze N , $2\nu - 1 = 2 - d\nu$. Dla wymiaru przestrzeni $d = 2$ dostajemy $\nu = 0.75$ dla $d = 3$, $\nu = 0.6$ a dla $d = 4$ $\nu = 0.5$. Wykładnik ν zwany jest wykładnikiem Flórego i opisuje skalowanie rozmiaru przestrzennego polimeru, \mathbf{r} z ilością monomerów (merów) N .

Niezwykle trudno jest w sposób całkowicie ogólny podać strukturę modeli wykorzystywanych w miękkiej materii, niemniej te trzy przykłady mogą służyć za paradygmaty.

Topologia i geometria w opisie przejść fazowych

Bogactwo i złożoność przejść fazowych czyni z nich jedno z podstawowych zjawisk z jakimi mamy do czynienia w miękkiej materii. Przejściom fazowym, poza

nielicznymi wyjątkami (przejście Kosterlitz-Thoulessa), towarzyszy pojawianie się powierzchni ograniczających zarodki nowych faz. Topologia i geometria powierzchni niesie ze sobą istotne informacje na temat kinetyki przejść fazowych i to nie tylko w miękkiej materii. Dla przykładu w przejściu fazowym paramagnetyk ferromagnetyk w modelu Isinga zmiana kształtu domen ferromagnetycznych zależy od średniej krzywizny \mathcal{H} ; lokalna prędkość z jaką przesuwa się ściana domenowa jest proporcjonalna do \mathcal{H} . Często zakłada się, że w kinetyce przejść fazowych dominuje tylko jedna skala długości, $L(t)$, zależna od czasu, t i ona decyduje o zachowaniu wielkości fizycznych w trakcie procesu. Inaczej mówiąc wielkości fizyczne skalują się z $L(t)$ co oznacza, że układ w chwili czasu t_1 wygląda w skali $L(t_1)$ tak jak układ w późniejszej chwili procesu, t_2 w skali $L(t_2)$. Funkcja korelacji, $g(r)$ dla parametru porządku skaluje się jak $g(r/L(t))$. Skalowanie narzuca bardzo silne warunki na geometrię i topologię układu. Jeśli powierzchnie ograniczające domeny nowej fazy w układzie d wymiarowym, scharakteryzujemy przez całkowitą charakterystykę Eulera, $\chi_E(t)$, pole powierzchni, $A(t)$, oraz rozkłady krzywizn, Gaussowskiej \mathcal{K} i średniej \mathcal{H} to jeśli układ jest niezmienniczy względem zmiany skali, $L(t)$, to powyższe wielkości muszą spełniać następujące prawa skalowania:

$$\chi_E(t) \sim L(t)^{-d}, \quad (9)$$

$$A(t) \sim L(t)^{-1}, \quad (10)$$

$$P_{\mathcal{H}}(\mathcal{H}, t) = P_{\mathcal{H}}^*(\mathcal{H}L(t))/L(t), \quad (11)$$

$$P_{\mathcal{K}}(\mathcal{K}, t) = P_{\mathcal{K}}^*(\mathcal{K}L(t)^{(d-1)})/L(t)^{(d-1)}, \quad (12)$$

Inny przykład zastosowania geometrii i topologii do badania przejść fazowych występuje przy klasyfikacji struktur uporządkowanych tworzonych w układach cząsteczek amfifilowych. Na rysunkach (8-10) podano kilka struktur z zaznaczonymi

powierzchniami tworzonymi przez surfaktanty. Takie struktury charakteryzuje się za pomocą grupy symetrii, jak w krystalografii, charakterystyki Eulera na komórkę elementarną oraz rozkładu krzywizn. Występuje tutaj charakterystyczna dla miękkiej materii redukcja opisu. Podanie pełnego rozkładu gęstości wszystkich składników w układzie zawierałoby ogromną ilość informacji zupełnie nieprzydatnej do ich klasyfikacji. Na rysunku 13 pokazano strukturę o symetrii $Ia\bar{3}d$ takiej samej jak struktury żyroidalnej (rys. 8). Obie struktury mają zerową średnią krzywiznę w każdym punkcie (czyli powierzchnie te w każdym punkcie są idealnymi siodłami). Różnią się złożonością topologiczną. Ta na rysunku 8 ma $\chi_E = -8$ a ta na rysunku 13 $\chi_E = -312$. Obie struktury są lokalnymi minimami funkcjonau (4). Warto w tym miejscu wspomnieć, że w układach amfifilowych przejściach fazowym towarzyszą fluktuacje topologiczne. Na rysunku 14 pokazano fazę lamelarną z charakterystycznymi lejkami łączącymi warstwy. Są to fluktuacje topologiczne ponieważ każde połączenie między powierzchniami zmienia charakterystykę Eulera o -2 . Fluktuacje te mają bardzo duży wpływ na współczynniki dyfuzji surfaktantu i wody oraz powinny być obserwowane jako słabe refleksy przy rozpraszaniu neutronów lub promieni Roentgena w pobliżu przejść fazowych między strukturami o różnej topologii.

Opis przejść fazowych, deformacji i struktury miękkiej materii w oparciu o geometrię i topologię jest jednym z najbardziej obiecujących kierunków rozwoju metod teoretycznych w tej dziedzinie.

Literatura: P.G. De Gennes, J.Prost, *Physics of liquid crystals*, Oxford Science Publications, 1993; P.M.Chaikin, T.C.Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, 1997; I.W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, 1998; J.Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, 7 wydanie, 1998; P.Oswald, P.Pierański, *Les Cristaux*

Liquides, Tome 1, Gordon and Breach Science Publishers, 2000.

rys.1 Faza błękitna I w mieszaninie E9/CB15. Widoczna centralna płaszczyzna krystalograficzna jest typu (110), pozostałe to (211) i (310) (P.Oswald, P.Pierański, *Les Cristaux Liquides*, Tome 1, Gordon and Breach Science Publishers, 2000).

rys.2 Promień pętli dyslokacji w funkcji czasu. Ruch dyslokacji (w smektycznym ciekłym kryształ) odbywa się pod wpływem stałego naprężenia (około 10 N/m^2). (J.-C. Geminard et al, *Phys.Rev.Lett.* **78**, 1924 (1997)).

rys.3 Diagram fazowy dla układu sferocylindrów. ρ^* (gęstość sferocylindrów) jest podana w jednostkach maksymalnego upakowania w układzie $\rho_{cp} = 2/(\sqrt{2} + (L/D)\sqrt{3})$. D jest średnicą cylindra a L długością. Na rysunku zaznaczono obszary stabilności faz: izotropowej (I), nematycznej (N), smektycznej (SmA) oraz dwóch faz krystalicznych (AAA i ABC). Obszary zakreskowane oznaczają obszary współistnienia a punkty wyniki symulacji komputerowych (P.Bolhuis i D.Frenkel, *J.Chem.Phys.* **106**, 666 (1996)).

rys.4 Fazy tworzone w układzie wydłużonych cząsteczek ciekłokrystalicznych. Od góry: faza izotropowa obok faza nematyczna z cząsteczkami ułożonymi wzdłuż kierunku zwanego direktorem. Poniżej fazy izotropowej pokazano strukturę smektyczną (warstwową – bez uporządkowania w warstwie) a obok strukturę krystaliczną z uporządkowaniem heksagonalnym w warstwach (P.Bolhuis i D.Frenkel, *J.Chem.Phys.* **106**, 666 (1996)).

rys.5 Typowy diagram fazowy dla mieszaniny wody i surfaktantu (C_{12}TAC) w funkcji temperatury i ułamka wagowego surfaktantu. G oznacza fazę żyroidalną, H heksagonalną, L lamelarną, S ciało stałe a C fazę z periodycznym upakowaniem sferycznych miceli. (R.R.Bambra et al, *Nature*, 1159 (1969)).

rys.6 Przekrój poprzeczny przez fazę lamelarną utworzoną przez lipidy w roztworze wodnym. Widać charakterystyczną strukturę warstwową w której hydrofilowe

główki ekranują węglowodorowe ogonki od wody znajdującej się między warstwami.

rys.7 Faza heksagonalna utworzona w roztworze wodnym lipidów (mydeł). Cząsteczki układają się na powierzchni cylindrów główkami na zewnątrz a ogonkami do środka. W ten sposób ogonki są izolowane od rozpuszczalnika wodnego.

rys.8 Komórka elementarna fazy żyroidalnej G (symetria $Ia\bar{3}d$), najczęściej tworzonej (obok fazy lamelarnej i heksagonalnej) w roztworach wodnych lipidów i surfaktantów (mydeł, detergentów). Poniżej pokazane jest obraz pików Bragga otrzymanych po spolimeryzowaniu powierzchni (linia ciągła – Lee Y.S., Surjadi D., Rathman J.F., *Langmuir*, **2000**, *16*, 195-202.) oraz fit teoretyczny (linia przerywana – Garstecki i Hołyst).

rys.9 Komórka elementarna fazy kubicznej dwuciągłej P, symetria $Im\bar{3}m$. Na rysunku zaznaczono powierzchnię utworzoną przez surfaktant. Poniżej pokazane jest obraz pików Bragga dla ciekłej struktury (linia ciągła Gustafsson J., Ljusberg-Wahren H., Almgren M., Larsson K., *Langmuir*, **1997**, *13*, 6964-6971) oraz fit teoretyczny (linia przerywana, Garstecki i Hołyst).

rys.10 Struktura D (symetria $Pn\bar{3}m$). Poniżej pokazane jest obraz pików Bragga (linia ciągła Keller S.L., Gruner S.M., Gawrisch K., *Biochimica et Biophysica Acta*, **1996**, *1278*, 241-246). oraz fit teoretyczny. (linia przerywana – Garstecki i Hołyst).

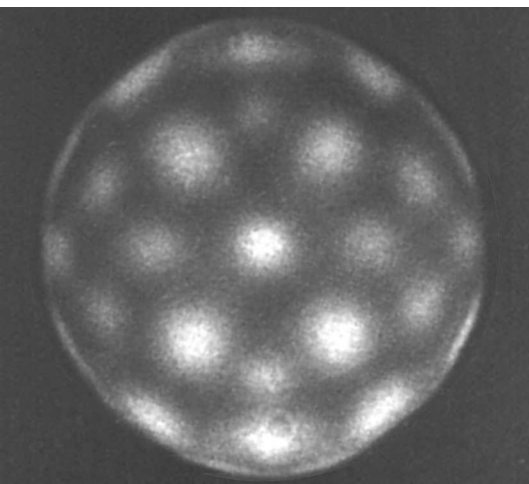
rys.11 Faza podwójna żyroidalna tworzona w układzie dwublokowych kopolimerów AB. Na rysunku widać komórkę elementarną z dwoma powierzchniami (każda jest identyczna topologicznie jak powierzchnia na rysunku 10) widzianą wzdłuż diagonalu komórki. Powierzchnie te rozdzielają obszary bogate w homopolimer A od obszarów bogatych w homopolimer B.

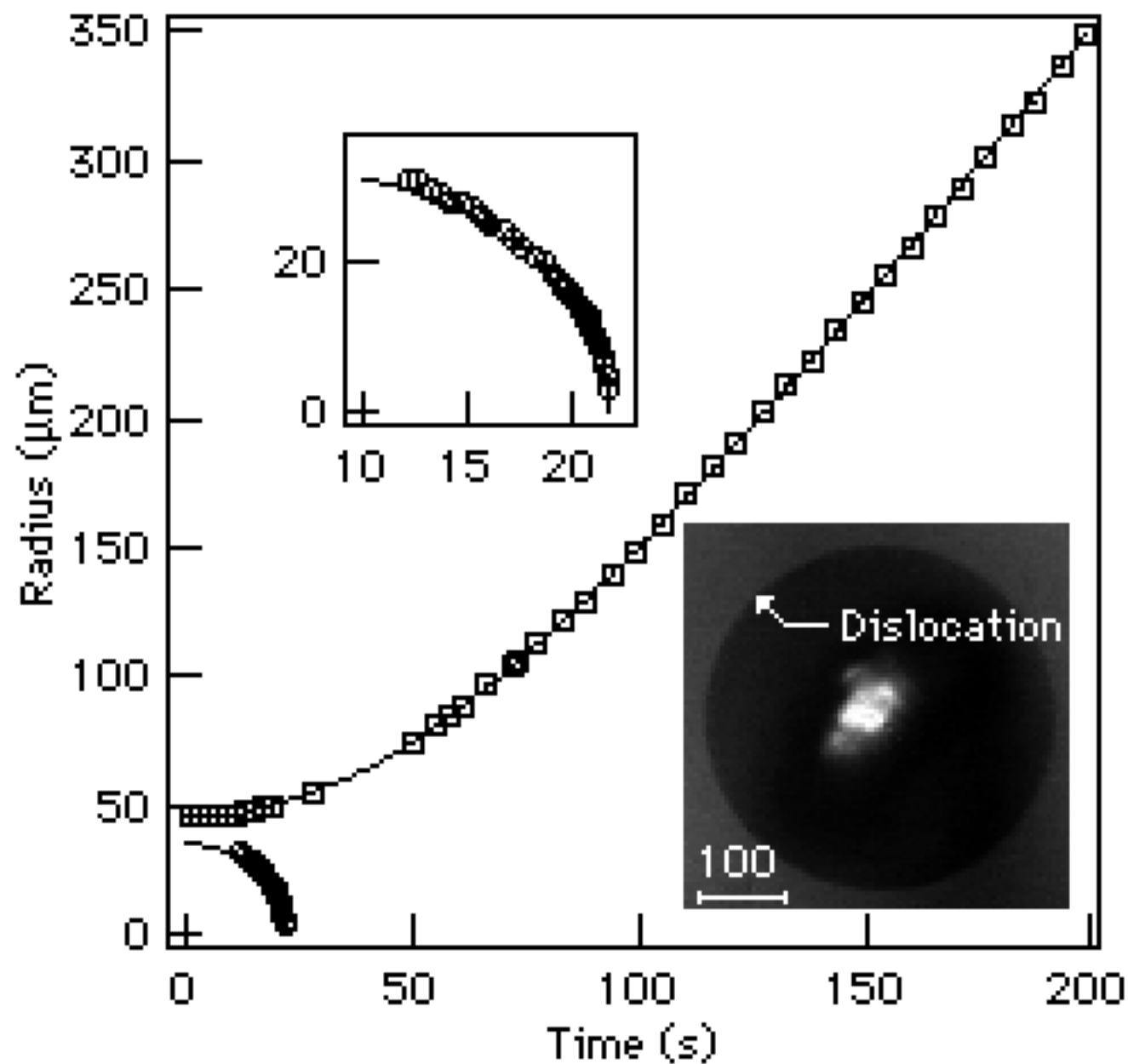
rys.12 Teoretyczny diagram fazowy dla układu dwublokowych kopolimerów AB. Na

osi pionowej mamy parametr Flory Hugginsa, χ , pomnożony przez całkowitą ilość merów w kopolimerze a na osi poziomej ułamek merów typu A. H oznacza fazę heksagonalną, L lamelarną, DIS fazę izotropową. CPS (sieć fcc) oraz $Q_{Im\bar{3}m}$ (sieć bcc) są to fazy utworzone z ułożenia kuleczek homopolimeru A w matrycy homopolimeru B dla $f < 0.$) lub B w A dla $f > 0.5.$ Podwójna faza żyroidalna oznaczona została jako $Q_{Ia\bar{3}d}$ (rys.11) (W.Matsen i F.Bates, *Macromolecules*, **29**, 1091 (1996)).

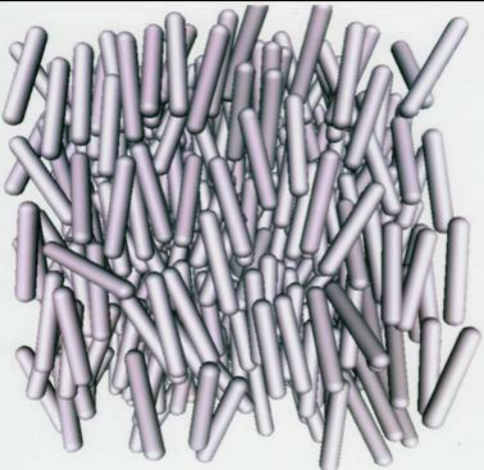
rys.13 Powierzchnia GX5 o symetrii $Ia\bar{3}d$ i charakterystyce Eulera na komórkę $\chi_E = -312.$

rys.14 Faza lamelarna w symulacjach komputerowych z charakterystycznymi fluktuacjami topologicznymi: daleko od przejścia fazowego do fazy nieuporządkowanej (a,b) i blisko przejścia (c,d).

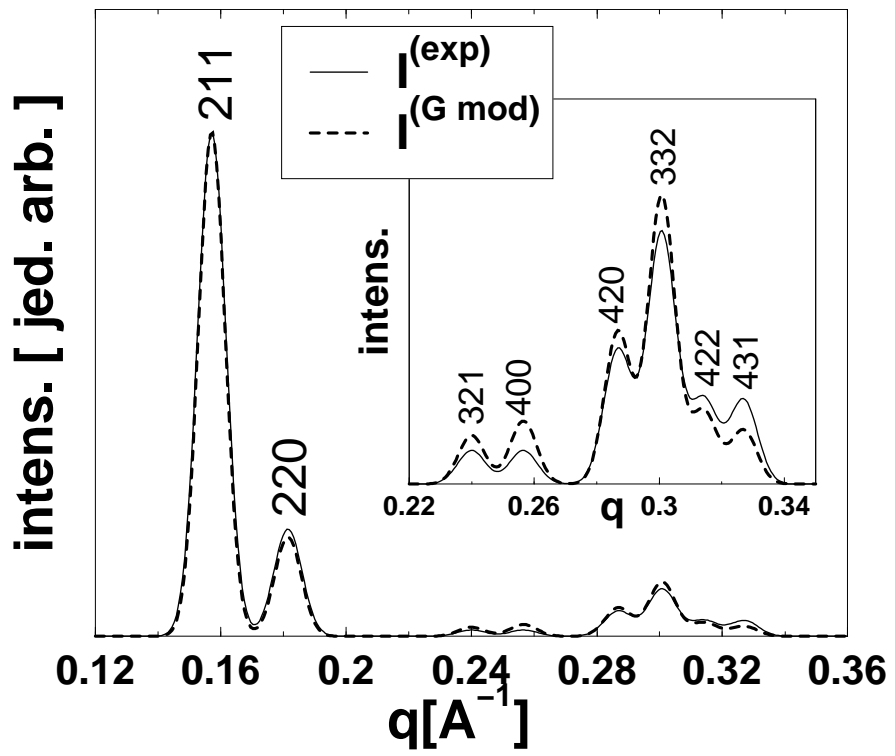
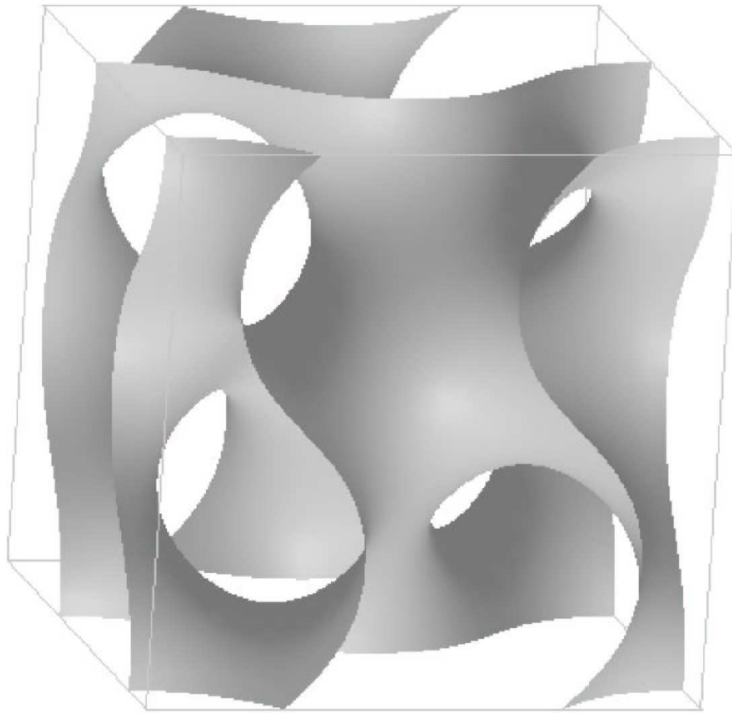


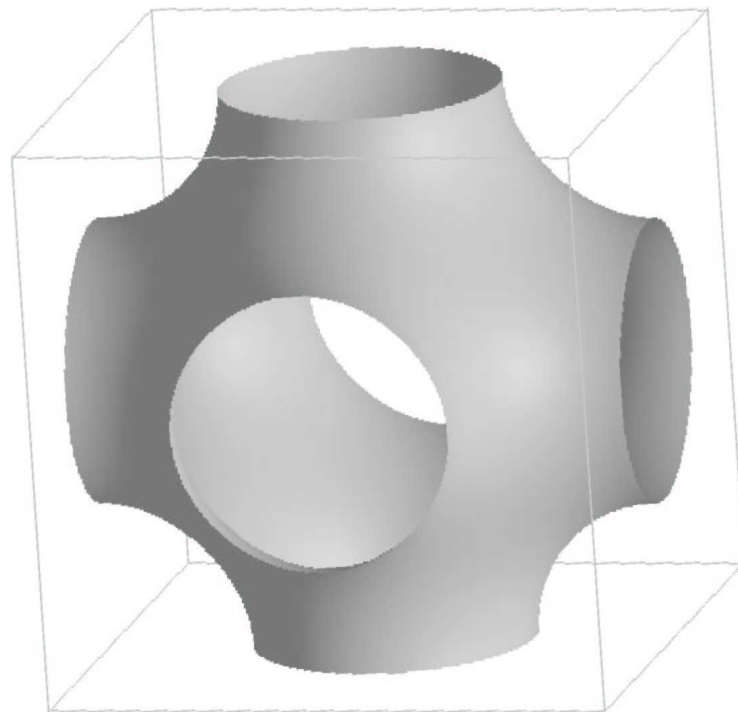
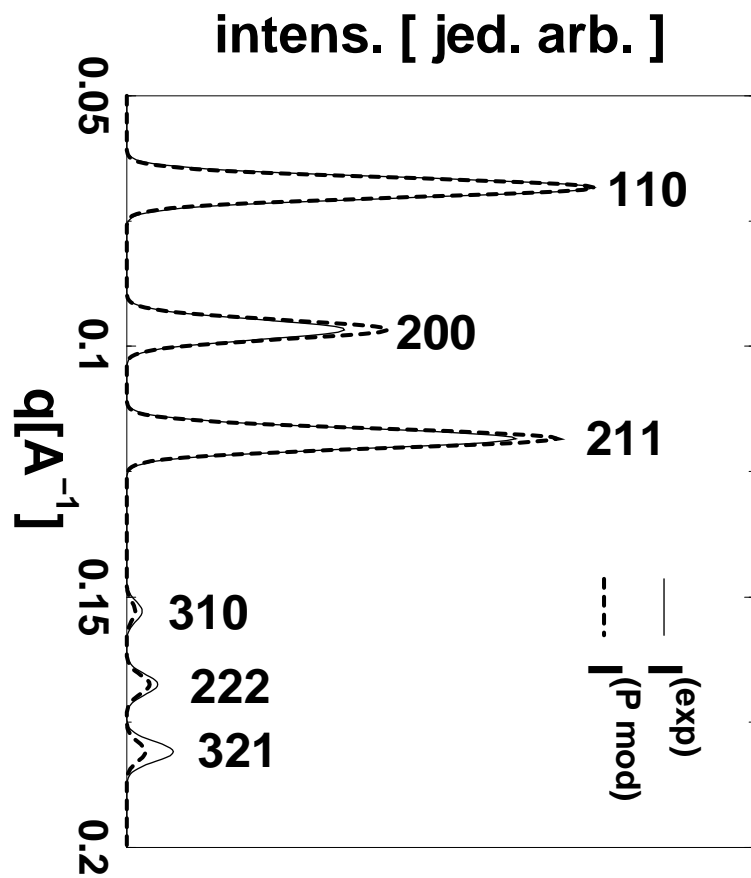


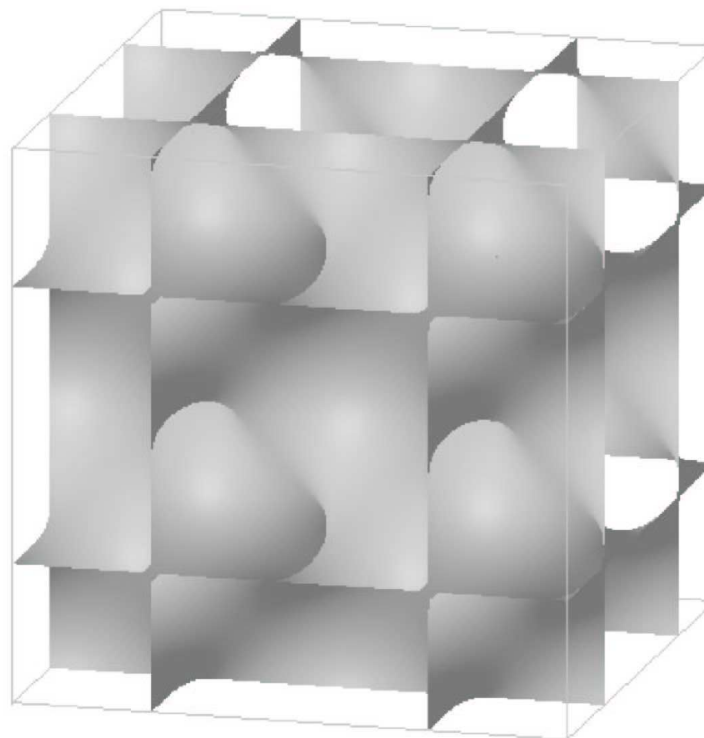
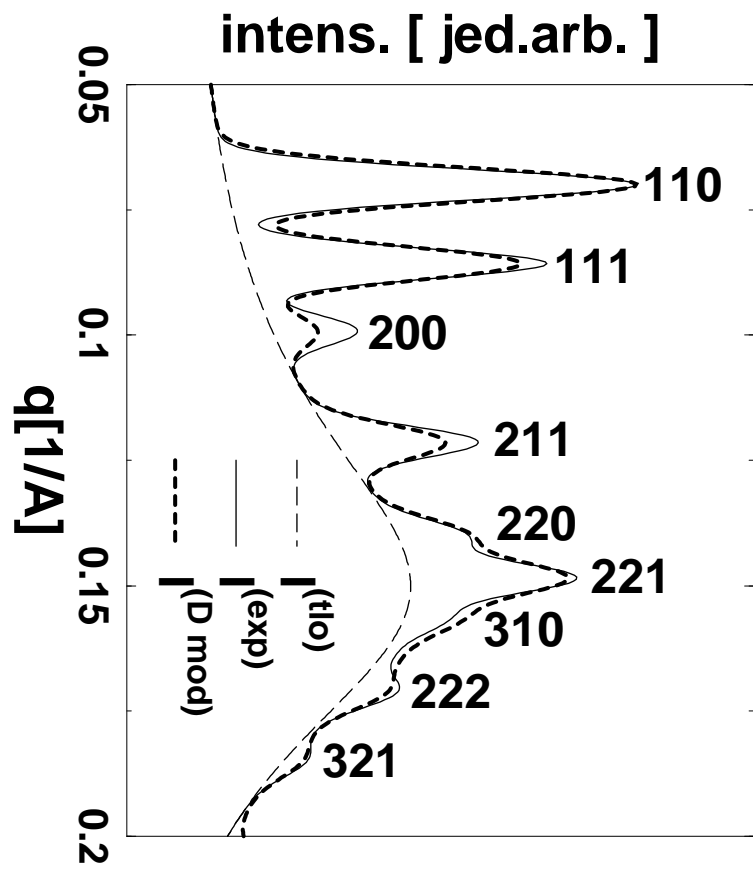


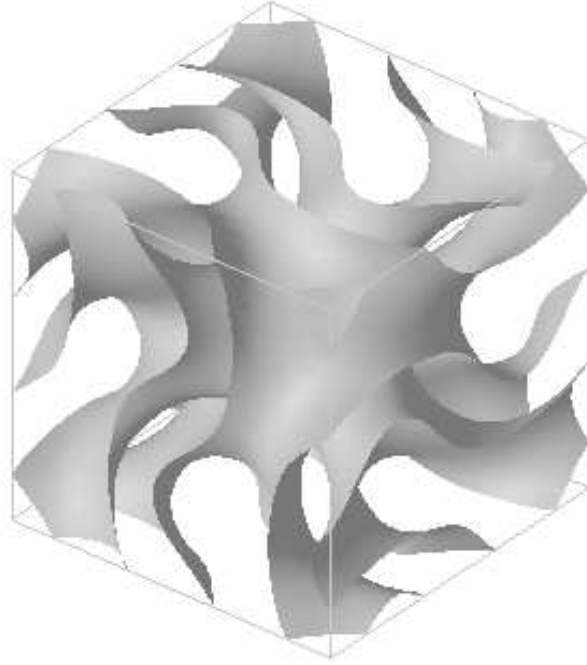


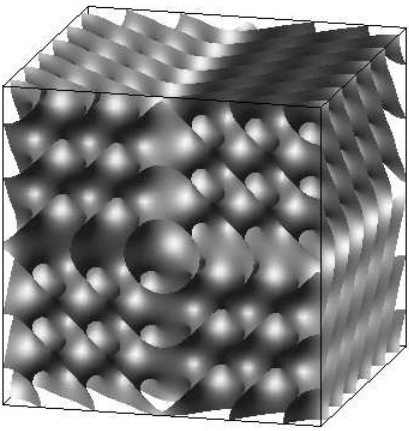


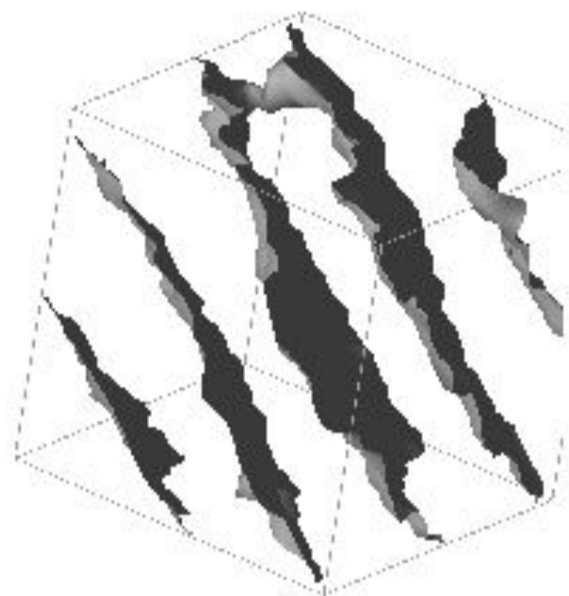




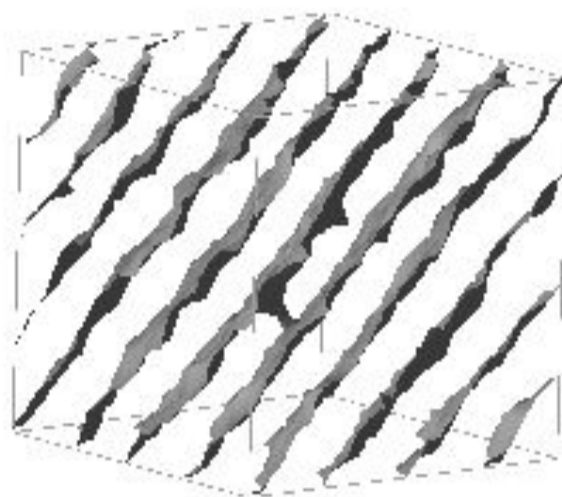




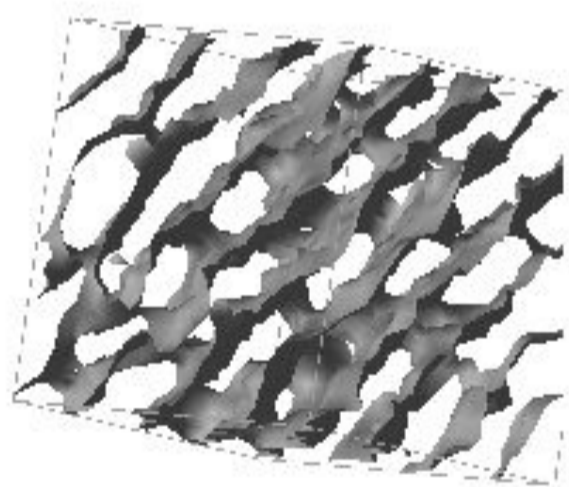




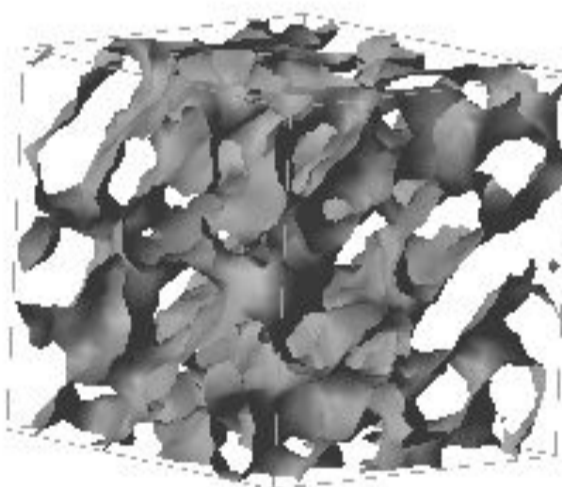
(a)



(b)



(c)



(d)