Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2020, т. 18, № 2, сс. 217–225

PACS numbers: 05.70.Fh, 11.15.Ex, 11.30.Qc, 11.30.Rd, 64.60.Bd, 81.05.Xj, 87.15.B-

Киральность и спонтанное нарушение рацемичности в наносистемах

А. В. Бабич, В. Ф. Клепиков, Е. А. Мелякова

Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины,
ул. Чернышевского, 28, а/я 8812,
61002 Харьков, Украина[i]

Рассмотрена проблема описания спонтанного нарушения симметрии для рацемических смесей зеркально диссимметричных молекул. Периоды пространственно-периодических фаз, возникающих при спонтанном нарушении симметрии, несоизмеримы с периодом кристаллических решёток и могут иметь размеры порядка наномасштабов. Обсуждается влияние флуктуаций поля параметров порядка на применимость приближения среднего поля для описания критических явлений при спонтанном нарушении симметрии.

Розглянуто проблему опису спонтанного порушення симетрії для рацемічних сумішей дзеркально диссиметричних молекул. Періоди просторово-періодичних фаз, що виникають при спонтанному порушенні симетрії, неспільномірні з періодом кристалічних ґратниць і можуть мати розміри порядку наномасштабів. Обговорюється вплив флюктуацій поля параметрів порядку на застосовність наближення середнього поля для опису критичних явищ при спонтанному порушенні симетрії.

The problem of description of spontaneous breaking of symmetry for racemic mixtures of mirror-dissymmetric molecules is considered. The periods of spatially periodic phases arising during spontaneous breaking of symmetry are incommensurable with the period of crystal lattices and can have sizes of the order of nanoscales. The influence of fluctuations of the field of order parameters on the applicability of the mean field approximation for the description of critical phenomena in spontaneous breaking of symmetry is discussed.

Ключевые слова: киральная чистота, рацемичность, теория поля, фазовые переходы.

Ключові слова: кіральна чистота, рацемічність, теорія поля, фазові

переходи.

Key words: chiral purity, racemism, field theory, phase transitions.

(Получено 4 декабря 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие Пастером киральной оптической изомерии веществ положило начало многолетним попыткам физиков, химиков и биологов найти объяснение этому явлению и дать его теоретическое описание. Оказалось, что наиболее важные вещества (аминокислоты, сахара и т.д.), из которых построены живые организмы, состоят из нейтральных молекул, то есть могущих существовать в двух зеркально симметричных пространственных формах, но встречаются в биосфере только в одной из этих форм. Предлагалось множество механизмов описания этого, в том числе и такие как, например, спонтанное нарушение чётности в слабых взаимодействиях. Наблюдающиеся коренные отличия веществ, обладающих оптической изомерией, в «живой» и «неживой» природе состоят в рацемичности «неживых» объектов (которая и приводит к оптической нейтральности смесей равного количества «правых» и «левых» молекул вещества, полученного экспериментальным путём).

Чтобы адекватно описать фазовые переходы, связанные с зарождением «живой» природы из «неживой», необходимо, на наш взгляд, использовать в качестве поля параметра порядка (ППП) периодические функции типа:

$$\varphi(x) = \varphi\left(\frac{N_D(x) - N_L(x)}{N_D(x) + N_L(x)}\right), \tag{1}$$

определяющиеся соотношением количества «правых» (N_D) и «левых» (N_L) молекул в точке x; при этом $\varphi(x) = 0$ в случае рацемической фазы ($N_D = N_L$).

В живой природе, как известно, доминирует абсолютная киральная чистота: все аминокислоты — это левые, а сахара — правые зеркальные изомеры [1].

В физике есть два основных типа описания взаимодействий: а) дальнодействие, б) близкодействие.

Близкодействие обеспечивается введением в энергию системы градиентных слагаемых для описания взаимодействия бесконечно близких друг к другу степеней свободы поля, значение $\varphi(x)$ которого в любой точке пространства представляет собой отдельную степень свободы поля.

Анализ фазовых превращений для ППП типа $\varphi(x)$ требует включения в энергию систем конкурирующих между собой градиентных слагаемых (в том числе высших производных ППП) [1–10]. При этом нарушение чётности по x и $\varphi(x)$ может быть реализовано в форме спонтанного нарушения консолидированной чётности (СНКЧ): $\varphi(\pm x) = \pm\varphi(x)$. Спонтанное нарушение симметрии (СНС) представляет собой один из примеров параметрической эволюции систем. Особый интерес представляют компенсирующие реакции на СНС, восстанавливающие нарушенную симметрию. Вообще, компенсационные (калибровочные) правила и симметрии доминируют в описании эволюции и стабильности в природе.

Калибровочный принцип лежит также в основе объединения всех взаимодействий. В соответствии с калибровочным принципом все взаимодействия в природе возникают из лагранжианов, инвариантных относительно локальных преобразований симметрии, и поэтому он является самым важным открытием современной физики частиц и полей. Изучение калибровочных полей — главная задача физики [1]. Компенсационные (калибровочные) правила и симметрии доминируют в описании эволюции и стабильности в природе.

Реакция физических систем на любые воздействия, как правило, носит компенсирующий характер. Это — и закон Ньютона, и принципы относительности Галилея и Эйнштейна, принцип Ле-Шателье, принцип симметрии Кюри, принцип неопределённости в квантовой теории и калибровочная инвариантность.

Конкуренция, компромисс и компенсация обеспечивают восстановление нарушенной симметрии и диктуют правила отбора для лагранжианов. Особый интерес при этом вызывают взаимодействия не только амплитуд физических полей, но и степеней свободы полей, которые комплектуются из градиентных слагаемых полей параметра порядка (ППП) по принципу близкодействия, без которых невозможно описать многие пространственно-модулированные структуры ППП как экстремумы свободной энергии.

Эволюция физических систем регулирует процессы установления равновесия и восстановления симметрии, которые развиваются непрерывно: или явно (в реальном времени — это обычная эволюция), или неявно (параметрическая эволюция, сопутствующая СНС).

Современная физика строится на основе лагранжианов (гамильтонианов), содержащих, как правило, только первые производные полей и координат. Это ограничение не позволяет рассмотреть многие процессы в физике критических явлений, ядерной физике и физике частиц и полей, космологии и т.д.

В последнее время в различных областях физики нередко рассматриваются теории с высшими производными (см., например, [2–6]). Чаще всего, это имеет место в неточечных теориях, где элементарные объекты имеют ненулевую размерность: струны, мембраны, d-браны и т.п. По-видимому, введение высших производных необходимо для лагранжианов, описывающих ускоренное расширение (сжатие) Вселенной, как и вообще при исследовании её скрытого «тёмного» сектора, а также в теории солитонов. Кроме того, соответствующий формализм в таких теориях позволяет улучшить свойства сходимости диаграмм Фейнмана, служит эффективным способом регуляризации.

Простейшие лагранжианы с высшими производными неизбежны также в теории фазовых превращений, как и вообще в случаях СНКЧ. Благодаря одномерности полевых градиентов удаётся при этом решить точно вариационную проблему, определяемую дифференциальными уравнениями (ДУ) высших порядков.

Градиентные слагаемые в потенциальной энергии (лагранжиане) полевой физической системы играют особо важную роль, так как они описывают характерное для теории поля близкодействие, которое выражает собой взаимодействие степеней свободы поля в соседних (в пространстве) бесконечно близких точках.

Однако это взаимодействие (и конкуренция, и компенсация) для степеней свободы поля требует включения в энергию нескольких (двух или более) градиентных членов. Хотя бы один из этих членов должен содержать высшие (выше первой) производные полей.

Так, например если поле $f(x) \sim f_0 e^{ikx}$, где f_0 и k — малые амплитуда и масштаб, то в энергии надо учесть в первую очередь слагаемые $f^2 \sim f_0^2$, $(f'')^2 \sim f_0^2 k^4$, а не член $(f')^4 \sim f_0^4 k^4$ и т.п.

Периодические структуры ППП имеют в широкой области параметров периоды порядка наномасштабов. Модели такого типа также необходимы в связи с переходом материаловедческих исследований в диапазон наномасштабов, требующим преодоления двух барьеров — технологического и фундаментального физического.

2. МОДУЛИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ПАРАМЕТРОВ ПОРЯДКА

Рассмотрим теорию скалярного стационарного вещественного поля $\varphi(x)$ с одномерными градиентами. Описание СНС для консолидированной чётности ($\varphi(\pm x) = \pm\varphi(x)$) требует конструирования лагранжиана для поля $\varphi(x)$, значения которого в пространственной точке x являются обобщёнными координатами данной системы, имеющей бесконечное число степеней свободы.

Взаимодействующие соседние в пространстве степени свободы, описываемые градиентами ППП, соответствуют принципу близкодействия, характерному для полевых теорий. Для описания СНС в полевой системе необходимо обеспечить превращение симметричной фазы с $\varphi(x) \equiv 0$ в модулированную (длиннопериодическую, несоразмерную) фазу $\varphi(x)$ с бесконечно малой амплитудой и бесконечно большим периодом T путём фазового перехода (ФП) II рода. Свободная энергия системы (соответствующая её потенциальной энергии) имеет вид [9, 10]:

$$\Phi = \frac{1}{T}\int_0^T L dx = \frac{1}{T}\int_0^T dx \left\{ \left(\varphi''\right)^2 - g\left(\varphi\varphi'\right)^2 + \gamma\left(\varphi'\right)^2 + q\varphi^2 + \frac{p}{2}\varphi^4 + \frac{h}{3}\varphi^6 \right\}, \quad (1)$$

где g, γ, q, p, h — параметры, зависящие от внешних и внутренних условий.

Вариационное уравнение Эйлера–Пуассона, реализующее экстремум функционала Φ (1), имеет вид:

$$\varphi^{(IV)} + g\left[\varphi^2\varphi'' + \varphi\varphi'^2\right] - \gamma\varphi'' + q\varphi + p\varphi^3 + h\varphi^5 = 0\,. \quad (2)$$

Вариационная задача по поиску периодических фаз:

$$\varphi(x+T) = \varphi(x),\; L\left(x + \frac{T}{2}\right) = L(x),\; \varphi_{Ч;Н}\left(x + \frac{T}{4}\right) = \Psi_{Н;Ч}(x), \quad (3)$$

где $L(x)$ — лагранжиан, позволяет (в некоторых областях параметров g, γ, q, p, h) получить точные выражения для фаз типа семейств состояний $\varphi'^2 = c + A(\varphi^2)$, допускающих как чётные, так и нечётные по x решения. Это стало возможным благодаря использованию модели φ^6, которая также допускает рассмотрение ФП I рода.

Дальнейшая минимизация энергии Φ по произвольным константам интегрирования решает задачу отыскания фаз, соответствующих абсолютному минимуму потенциальной энергии Φ, причём роль параметра порядка в некоторых случаях выполняет среднее значение ППП $\langle\varphi(x)\rangle_T$. В отдельных областях многомерной (g, γ, q, p, h) фазовой диаграммы системы в цепочке ФП от фазы с $\varphi = 0$ к упорядоченной фазе с φ const есть только ФП II рода (хотя возможны и ФП I рода, для описания которых в модель и был введён член $\propto \varphi^6$). Цепочка фаз при этом имеет вид: $0 \to MS\mathrm{I} \to MS\mathrm{II} \to N$, где MSI и MSII — модулированные фазы; N — фаза с $\varphi(x) = \mathrm{const} \neq 0$. Параметр порядка $\varphi(x)$ носит локальный характер, т.к. для чётно-нечётной фазы MSI $\langle\varphi(x)\rangle_{T_2} = 0$. В фазе MSII $\langle\varphi(x)\rangle_T \neq 0$, и ФП II рода. $MS\mathrm{I} \leftrightarrow MS\mathrm{II}$ при $\varphi'^2 = A(\varphi^2)$, $c = 0$.

В случае $c = 0$ реализуется вырожденная фаза:

$$\varphi(x) = \alpha/\mathrm{ch}(\beta x), \tag{4}$$

в виде стационарного белл-солитона; при этом $T(c)_{c\to 0}\left|\ln|c|\right| \to \infty$. Редукция по подгруппам группы вращений, обусловленная понижением размерности пространства d, означает, что для $d = 2$ невозможно различать ферми- и бозе-поля (группа 2 мерных поворотов абелева и не допускает введение понятия спина полей). В случае $d = 1$ группа вращений вырождается в группу отражений, и примитивными аналогами d-мерных полей с целыми и полуцелыми спинами являются чётные и нечётные поля, как это имеет место в скалярных моделях с одномерными градиентами, рассматриваемых в данной работе.

Как известно, оператор G, переводящий бозе-поля в ферми-поля и наоборот обладает свойством $G^2 = P$, где P — оператор трансляций. Соответствующая этим преобразованиям симметрия получила название «суперсимметрия» [7, 8]. Здесь показано, что для скалярных полей $\varphi(x)$ с одномерными градиентами, которые переводят чётные поля в нечётные и наоборот, реализуется дискретный вариант суперсимметрии, так как $L(x \pm T/2) = L(x)$, а операция дискретного сдвига на $T/4$, реализующая чётно-нечётную симметрию, повторённая дважды, соответствует трансляционной симметрии лагранжиана для полей $\varphi(x)$, исследуемых в данной работе.

Таким образом, чётно-нечётная симметрия фазы MSI является локальным дискретным примером суперсимметрии (так как путём сдвига на $T/4$ чётная фаза может быть превращена в нечётную и наоборот).

Сама же симметричная фаза $\varphi(x) \equiv 0$ является глобально суперсимметричной, так как функция $\varphi(x) \equiv 0$ — это единственная функция, которая одновременно является как чётной, так и нечётной. Присутствие суперсимметрии в природе обычно связывают с возможным открытием частиц — суперпартнёров в области сверхвысоких энергий. Однако дискретная суперсимметрия (и её спонтанное нарушение), а также соответствующие свойства операторов шрёдингеровского типа в квантовой механике могут, как мы видим, проявляться и при низких энергиях.

3. ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ ПРИБЛИЖЕНИЯ СРЕДНЕГО ПОЛЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

В предыдущем разделе при обсуждении критических явлений использовалось так называемое приближение среднего поля (ПСП). Предсказания теорий в ПСП носят качественно верный характер. Например, предсказываемая ими степенная зависимость основных термодинамических величин от приведённой температуры действительно наблюдается в экспериментах; при этом, однако, численные значения степенных показателей (называемых обычно критическими индексами) оказываются вблизи точки перехода отличными от их экспериментальных значений. Важным вопросом физики критических явлений является вопрос об области применимости ПСП. Известно, что в ряде случаев ПСП неприменимо в области, близкой к точке фазового перехода. В этом случае приходится использовать более сложные методы, одним из которых является метод ренормгруппы, впервые применённый к исследованию ФП Вильсоном. Одним из важных параметров моделей, применяемых для описания критических явлений, является размерность пространства d, которая рассматривается как непрерывная величина. Связано это с существованием так называемых критических размерностей (КР) — нижней и верхней. Если размерность пространства меньше нижней КР, то в такой системе возникновение упорядоченных состояний невозможно из-за сильных флуктуаций. Верхняя КР определяет применимость теорий среднего поля для описания критических явлений. Если размерность пространства больше нижней, но меньше верхней КР, то возникновение упорядоченных состояний возможно, но флуктуации достаточно велики, чтобы сделать применение теорий, основанных на рассмотрении средних равновесных значений термодинамических величин, невозможным. В пространстве же большей размерности флуктуации подавлены, и предсказания теории среднего поля верны. Критические размерности важны не только как границы, определяющие степень влияния флуктуаций. Их значения также необходимы для вычисления критических показателей во флуктуационной области с помощью асимптотических методов, основанных на применении ренормгруппы.

Рассмотрим систему с гамильтонианом, обобщающим (10) на случай систем с анизотропной модуляцией:

$$H = \int d^m x_i d^{d-m} x_c \left\{ \frac{r}{2}\varphi^2 + \frac{\gamma}{2}\left(\Delta^{\frac{1}{2}}{}_i\varphi\right)^2 + \frac{\delta}{2}\left(\Delta^{\frac{1}{2}}{}_c\varphi\right)^2 + \frac{\beta}{2}\left(\Delta^{\frac{p}{2}}{}_i\varphi\right)^2 + u\varphi^{N+1} \right\}, \quad (5)$$

где $\varphi(x)$ — скалярный ПП; d — размерность физического пространства, r, γ, δ, β, u — материальные параметры. Физическое пространство разбито на два подпространства с размерностями m и $d-m$, в одном из которых лежат волновые вектора модуляции, а в другом — нет. Они обозначены индексами i и c соответственно. Мы будем считать d и m непрерывными величинами. Δ_i и Δ_c — операторы Лапласа, действующие в соответствующих подпространствах. При этом

$\Delta^l(\ldots) = \Delta\left(\Delta^{l-1}\right)(\ldots)$. Для нецелых значений l соответствующие операторы определяются с помощью обратного фурье-преобразования. В критической точке (КТ) $r(T,X) = \gamma(T,X) = 0$. Далее старший порядок градиентов (p) мы будем называть порядком точки Лифшица.

Нижнюю КР можно найти из требования конечности энтропии в точке ФП. Соответствующие вычисления приводят к следующему выражению для нижней КР:

$$d_l = m\left(1 - \frac{1}{p}\right) + 2. \quad (6)$$

Верхняя КР может быть найдена из условия, что при $d = d_u$ критическое поведение флуктуационной поправки к термодинамическим величинам должно быть таким же, как у равновесных значений соответствующих величин. Зависимость верхней КР от параметров модели имеет следующий вид [MPL]:

$$d_u = m\left(1 - \frac{1}{p}\right) + 2\frac{N+1}{N-1}. \quad (7)$$

Сравнивая (6) и (7), видно что:

$$d_u - d_l = \frac{4}{N-1}. \quad (15)$$

Таким образом, $\lim\limits_{N\to\infty}\left(d_u - d_l\right) = 0$, т.е. область, в которой для описания критических явлений неприменима теория среднего поля, уменьшается с возрастанием нелинейности модели. Это соответствует физическим представлениям о том, что в системах с более сильной связью флуктуации должны быть подавлены.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена проблема описания СНС для рацемических смесей зеркально диссимметричных молекул. Периоды пространственно-периодических фаз, возникающих при СНС, несоизмеримы с периодом кристаллических решёток и могут иметь размеры порядка наномасштабов. Обсуждается влияние флуктуаций ППП на применимость приближения среднего поля для описания критических явлений при СНС.

Робота выполнена при частичной поддержке целевой комплексной программы НАН Украины «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій» (проект № 62/19-Н).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Л. Морозов, *Природа*, **12**: 35 (1984).
2. А. М. Поляков, *Калибровочные поля и струны* (Ижевск: Издательский дом «Удмуртский университет»: 1999).
3. D. Baleanu, *Journal of Mathematical Physics*, **47**: 103503 (2006); https://doi.org/10.1063/1.2356797.
4. M. M. W. Shawa and A. J. M. Medved, *Phys. Rev. D*, **98**: 086024 (2018); https://doi.org/10.1103/PhysRevD.98.086024.
5. Ю. А. Гольфанд, Е. П. Лихтман, *Письма в ЖЭТФ*, **13**: 452 (1971); D. V. Volkov and V. P. Akulov, *Phys. Lett.*, **46B**: 109 (1973); DOI: 10.1016/0370-2693(73)90490-5.
6. Л. Э. Генденштейн, И. В. Криве, *УФН*, **146**: 553 (1985).
7. A. Michelson, *Phys. Rev. B*, **16**: 121 (1977); A. Michelson, *Phys. Rev. B*, **16**: 577 (1977).
8. V. F. Klepikov, *Low. Temp. Phys.*, **44**: 1309 (2018); https://doi.org/10.1063/1.5078626.

REFERENCES

1. L. L. Morozov, *Priroda*, **12**: 35 (1984) (in Russian).
2. A. M. Polyakov, *Kalibrovochnyye Polya i Struny* (Izhevsk: Izdatel'skiy Dom 'Udmurtskiy Universitet': 1999) (in Russian).
3. D. Baleanu, *Journal of Mathematical Physics*, **47**: 103503 (2006); https://doi.org/10.1063/1.2356797.
4. M. M. W. Shawa and A. J. M. Medved, *Phys. Rev. D*, **98**: 086024 (2018); https://doi.org/10.1103/PhysRevD.98.086024.
5. Yu. A. Gol'fand and E. P. Likhtman, *Pis'ma v ZhEhTF*, **13**: 452 (1971) (in Russian); D. V. Volkov and V. P. Akulov, *Phys. Lett.*, **46B**: 109 (1973); DOI: 10.1016/0370-2693(73)90490-5.
6. L. Eh. Gendenshtein and I. V. Krive, *UFN*, **146**: 553 (1985) (in Russian).
7. A. Michelson, *Phys. Rev. B*, **16**: 121 (1977); A. Michelson, *Phys. Rev. B*, **16**: 577 (1977).
8. V. F. Klepikov, *Low. Temp. Phys.*, **44**: 1309 (2018); https://doi.org/10.1063/1.5078626.

Institute of Electrophysics and Radiation Technologies, N.A.S. of Ukraine,
28, Chernyshevsky Str.,
P.O. Box 8812,
UA-61002 Kharkiv, Ukraine