

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ БЕСКОНЕЧНОГО КЛАСТЕРА ТЕРМООБРАТИМЫХ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

*И. Я. Ерухимович**, *А. В. Ермошкин*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
117234, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 6 августа 1998 г.

Для систем тождественных мономеров, способных к образованию от $n = 0$ до $n > 2$ обратимых химических связей друг с другом, предложено последовательное «среднеполевое» рассмотрение термодинамически равновесного образования бесконечного кластера таких связей за рамками приближения дерева Кэли. Для этого на основе анализа структуры бесконечного кластера проведен учет различия симметрии мономеров, входящих в «проходные» и замкнутые контуры связей соответственно. Минимизация по распределению таких мономеров позволила получить нетривиальное решение, соответствующее меньшей свободной энергии, чем классическое решение, не учитывающее указанного различия симметрии. Более того, показано, что классическое решение при наличии бесконечного кластера соответствует максимуму свободной энергии, а образование бесконечного кластера всегда является фазовым переходом 1-го рода. Проанализирован возможный вид фазовых диаграмм рассматриваемых систем.

1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что фазовые переходы 1-го рода с сосуществованием разбавленной и конденсированной фаз происходят в результате как притяжения (отрицательной потенциальной энергии парного взаимодействия), так и ассоциации (образования термообратимых связей между специфическими химическими группами) молекул вещества. Другим характерным и установленным свойством ряда ассоциирующих систем является так называемый переход золь—гель, при котором на фоне множества конечных кластеров частиц, соединенных лабильными связями (золь-фракция), возникает бесконечный кластер связанных частиц (гель-фракция). (Такие системы, из которых особенно интересны силикатные расплавы и вода, называют также слабыми гелями [1].) До последнего времени, однако, оставался дискуссионным вопрос, является ли переход золь—гель аналогично перколяционному переходу чисто геометрическим явлением, которое наблюдается только в компьютерном эксперименте и динамическом поведении слабых гелей, или с ним связаны также наблюдаемые термодинамические особенности последних.

В ряде работ, посвященных термодинамике слабых гелей [2–7], ассоциация анализируется в рамках приближения среднего поля, согласно которому конверсия, т. е. доля упомянутых химических групп, участвующих в образовании лабильных насыщенных связей, зависит только от полной плотности этих групп. При таком рассмотрении

*E-mail: ierukhs@ierukh.phys.msu.su

переход золь—гель оказывается чисто геометрическим явлением, не приводящим к термодинамическим сингулярностям системы. Но, как показано в [8], сам факт образования бесконечного кластера связей (даже лабильных) приводит к появлению нового параметра порядка, описывающего, как подробно описано ниже, не столько мощность бесконечного кластера, сколько его нетривиальную внутреннюю структуру. Появление же такого нового параметра порядка, связанное с которым спонтанное нарушение симметрии можно интерпретировать как нарушение тождественности частиц, входящих в элементы бесконечного кластера различной топологии, естественно, влечет за собой и соответствующие термодинамические особенности. В частности, в том приближении, которое было предложено в [8] для анализа этих особенностей вблизи перехода золь—гель, последний оказался фазовым переходом 2-го рода.

В настоящей работе проведенный в [8] анализ особенностей термодинамики некоторой простой системы ассоциирующих частиц, связанных с образованием бесконечного кластера, обобщается для произвольных значений конверсии. Это позволяет существенно уточнить представления о характере как самого перехода золь—гель, так и фазовых диаграмм слабых гелей. Последующее изложение проводится следующим образом. В разд. 2 на основании анализа структуры бесконечного кластера мы приводим последовательный «среднеполевой» вывод выражения для вклада в свободную энергию ассоциирующих частиц, связанного с образованием лабильных связей между ними. Детальный анализ особенностей термодинамического поведения слабых гелей, связанных с образованием бесконечного кластера лабильных связей, и их сравнение с результатами более приближенного рассмотрения, проведенного в работе [8], излагается в разд. 3. В разд. 4 обсуждаются особенности фазовых диаграмм, характерные для слабых гелей как в отсутствие, так и при наличии бесконечного кластера.

2. СТРУКТУРА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ РАВНОВЕСНОГО БЕСКОНЕЧНОГО КЛАСТЕРА И ЕГО СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

Для определенности мы рассматриваем заключенную в объеме V систему N мономеров A_n , несущих по n тождественных химических групп A , способных к образованию связей $A-A$ при обратимой химической реакции $A + A = A_2$. Очевидным образом [8–10] структура возникающих в такой системе кластеров описывается посредством графов с вершинами порядка $l \leq n$, соответствующими мономерам с l прореагировавшими группами A . Для $n < 3$ плотности ρ_2 и ρ_1 соответственно прореагировавших и непрореагировавших в ходе этой реакции групп определяются ее константой равновесия k , фигурирующей в законе действующих масс [11]:

$$\rho_2 = k\rho_1^2. \quad (1)$$

Для $n > 2$ этот закон остается справедливым лишь в отсутствие бесконечного кластера связей. При наличии же бесконечного кластера неизбежная в этом случае, как мы покажем ниже, корреляция связей приводит к существенной модификации соотношения (1).

Общепринятым стартовым предположением теории полимерных систем с заданными температурой T и (вообще говоря, неоднородным и неравновесным) распределением плотности мономеров $\rho(\mathbf{r})$ является представление их свободной энергии в виде суммы [12, 13]:

$$F(\{\rho(\mathbf{r})\}, T) = F^*(\{\rho(\mathbf{r})\}, T) + F_{str}(\{\rho(\mathbf{r})\}, T), \quad (2)$$

где F_{str} — энтропийно-структурный вклад, связанный с а) размещением мономеров в пространстве и б) образованием и распределением лабильных связей между мономерами, а F^* — тот энергетический вклад «системы разорванных звеньев», который имел бы место и при отсутствии связей. В качестве последнего часто выбирают феноменологическое выражение, соответствующее описанию системы разорванных звеньев как решеточной жидкости [14]:

$$F^*(\{\rho(\mathbf{r})\}, T) = \int [T(1 - \phi(\mathbf{r})) \ln(1 - \phi(\mathbf{r})) - 2\phi^2(\mathbf{r})] \frac{dV}{v}, \quad (3)$$

где температура и свободная энергия измеряется в единицах T_c (T_c — критическая температура решеточной жидкости), а v и $\phi = v\rho$ — исключенный объем и объемная доля мономеров соответственно. Таким образом, нашей задачей является вычисление величины F_{str} .

Исходной точкой нашего анализа служит тот тривиальный, казалось бы, факт, что бесконечный кластер без циклов (дерево Кэли, решетка Бете) не может в отличие от конечных кластеров существовать в конечномерном пространстве. Другими словами, на достаточно больших масштабах структура бесконечного кластера хотя и может быть представлена в виде дерева Кэли, последнее должно включать в себя не только «затраповочные» вершины порядка $1 \leq l \leq n$, но и «эффективные» вершины произвольного порядка и сложности, представляющие собой 1-неприводимые блоки, изображенные на рис. 1.

Такое описание структуры бесконечного кластера [8, 9] близко к капельной модели бесконечного кластера [15, 16], но в отличие от последней мы концентрируем внимание не на самоподобной структуре 1-неприводимых блоков, а на возможности различать «внутренние» связи, из которых эти блоки построены, и «внешние» связи, которые соединяют блоки в эффективное дерево Кэли. Нетривиальная процедура, позволяющая реализовать эту возможность, состоит в следующем [8]. Выберем некоторое конечное окно и раскрасим все химические группы А внутри этого окна. Если связь между ними принадлежит хотя бы одному замкнутому контуру связей, полностью лежащему внутри окна, то окрасим их в зеленый цвет, а если нет (или если группа непрореагировала) — то в красный. С увеличением размера окна некоторые из поначалу красных групп на достаточно больших масштабах L окажутся входящими в замкнутый контур и должны быть перекрашены в зеленый цвет. Таким образом, с увеличением L доля зеленых групп растет и достигает некоторого предельного значения в пределе $L \rightarrow \infty$, когда все «внутренние» связи окрашены в зеленый цвет, а «внешние» — в красный.

Описанная процедура раскраски не изменяет статистических весов и индексов симметрии различных диаграммных реализаций структуры бесконечного кластера, но весьма важна для нахождения правильной процедуры приближенного «среднеполевого» вычисления и последующего суммирования вкладов этих диаграмм в энтропийно-структурный член F_{str} , во многом сходной с вычислением вкладов диаграмм высокого порядка в функцию Гелл-Манна—Лоу в работе [17].

Действительно, как показано в [8], при выполнении условия

$$n\rho a^3 \gg 1, \quad (4)$$

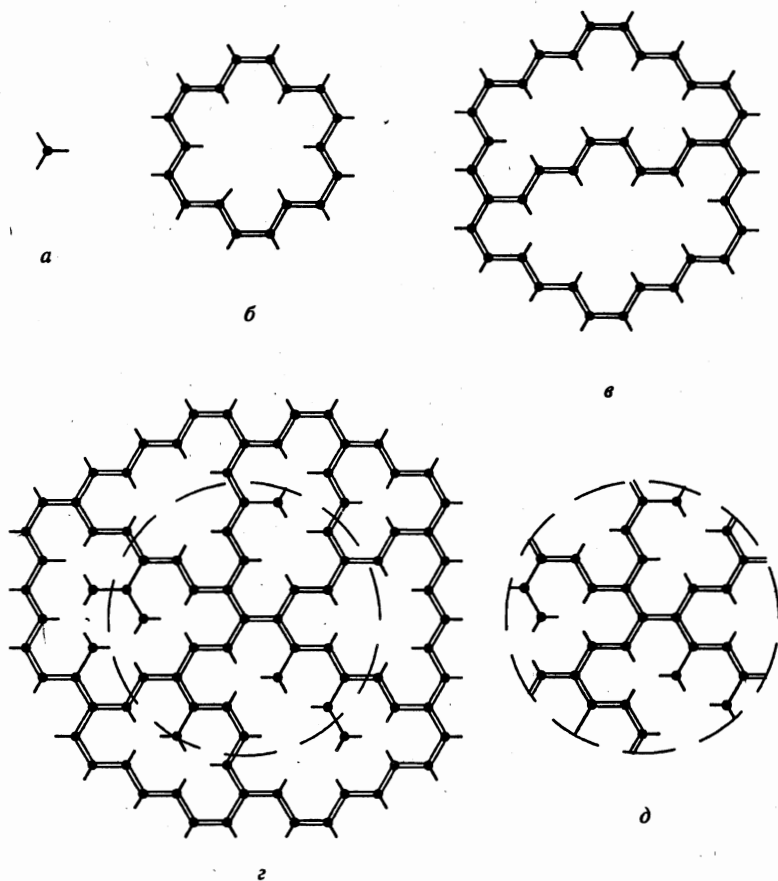


Рис. 1. Типичные структуры блоков, возникающих в равновесных полимерных системах трифункциональных мономеров: *a* — отдельные мономеры («затравочные» вершины); *б, в* — простейшие циклические блоки; *г, д* — соответственно циклический блок сложной структуры и его фрагмент, выглядящий древовидным в рамках меньшего окна. О включенности последнего в систему замкнутых контуров связей напоминает только наличие локальной раскраски (двойная линия соответствует зеленым связям, простая — красным)

где $n\rho$ — полная плотность химических групп в системе и a — характерный масштаб (длина) химической связи, образующейся в результате реакции двух таких групп, типичными блоками, определяющими структуру бесконечного кластера, являются «затравочные» вершины (рис. 1*a*) и очень сложные блоки (некоторое представление о структуре таких сложных блоков дает рис. 1*г*). Вкладом же сравнительно простых блоков (см. рис. 1*б, в*) в пределе (4) можно пренебречь.

Поэтому при рассмотрении некоторого конечного объема системы («окна»), достаточно большого по сравнению с длиной связи a , попавшая в это окно часть связей, принадлежащих такому большому блоку, может выглядеть как обыкновенное дерево Кэли (см. рис. 1*д*). Тем не менее об истинной природе такого квазидерева Кэли (т. е. о его включенности в систему замкнутых контуров связей) напоминает наличие локальной раскраски, указывающей число i зеленых групп, принадлежащих каждому мономеру в

заданной реализации бесконечного кластера (i пробегает все целочисленные значения $0 \leq i \leq n$ за исключением $i = 1$, так как мономер нельзя включить в замкнутый контур лишь одной прореагировавшей группой).

Следующий шаг состоит в предположении, что достаточно адекватное описание термодинамики рассматриваемых систем будет получено, если при вычислении полной структурной свободной энергии F_{str} , ограничиться вычислением тех вкладов в свободную энергию, которые соответствуют образованию и всевозможным рекомбинациям связей внутри окон не слишком большого размера, и затем просуммировать эти вклады. При таком «среднеполево» описании бесконечного кластера мы, конечно, упускаем эффекты, обусловленные корреляцией структуры соседних окон (т.е. иерархической структурой блоков), но зато можем учесть те эффекты, которые обусловлены описанным выше различием между «внутренними» и «внешними» связями.

Дело в том, что уже сам факт замыкания соответствующего контура даже где-то далеко за пределами рассматриваемого окна изменяет характер комбинаторики соответствующих функциональных групп. Учет этого изменения комбинаторики на уровне предлагаемого «среднеполевого» описания и проводится путем включения в рассмотрение вершин (мономеров) с различной окраской и соответствующим изменением индекса симметрии. При этом мы должны сначала вычислить описанные вклады в свободную энергию для произвольного распределения плотностей ρ_i мономеров с i зелеными и $n-i$ красными химическими группами внутри окна, а затем определить термодинамически равновесные значения этих плотностей из условия минимума полной свободной энергии. Поэтому искомое «среднеполево» выражение для величины F_{str} принимает вид

$$F_{str}(\{\rho\}, T) = V \min F(\{\rho_i\}, \Gamma_r), \quad (5)$$

где в выражении для свободной энергии на единицу объема системы с заданными значениями плотностей и доли Γ_r прореагировавших красных групп,

$$\begin{aligned} \frac{F(\{\rho_i\}, \Gamma_r)}{T} = & - \sum_{i \neq 1} \rho_i \ln \frac{e}{i!(n-i)!\rho_i \lambda^3} + \rho_r [\Gamma_r \ln \Gamma_r + (1 - \Gamma_r) \ln (1 - \Gamma_r)] - \\ & - \tilde{S}(\rho_g) - \tilde{S}(\rho_r \Gamma_r), \end{aligned} \quad (6)$$

первый член, в котором λ — тепловая длина волны мономеров и суммирование проводится по всем допустимым значениям i , описывает энтропийный вклад размещения в пространстве мономеров заданной раскраски с учетом их индекса симметрии. Второй член в (6) описывает энтропию выбора $N_r \Gamma_r$ прореагировавших красных групп из их полного числа N_r . (Конверсию красных групп Γ_r мы будем называть также внешней конверсией.) Наконец, энтропийно-энергетические вклады всевозможных размещений а) внутренних связей между зелеными группами и б) внешних связей между прореагировавшими красными группами описываются соответственно третьим и четвертым членами, где выражение для функции $\tilde{S}(\rho)$, полученное в [8], имеет вид $\tilde{S}(\rho) = (\rho/2) \ln(k\rho/e)$.

Выражение (6) естественным образом обобщает как традиционный подход, следующий из него в предположении, что доля связей, принадлежащих замкнутым контурам, в среднеполево приближении строго равна нулю:

$$\rho_i \equiv \begin{cases} \rho_0, & i = 0, \\ 0, & i \geq 2, \end{cases} \quad \rho_r \equiv n\rho_0 \equiv n\rho, \quad \rho_g \equiv 0 \quad (7)$$

(здесь и далее ρ — среднее значение полной плотности мономеров), так и предложенное в [8] приближение, в котором в (6) удерживается и ищется путем минимизации лишь первая нетривиальная плотность ρ_2 , которая и играет роль нового параметра порядка:

$$\rho_i = \begin{cases} \rho_0, & i = 0, \\ \rho_2, & i = 2, \\ 0, & i > 2, \end{cases}, \quad \rho_2 + \rho_0 = \rho, \quad \rho_r = n\rho_0 + (n-2)\rho_2, \quad \rho_g = 2\rho_2. \quad (8)$$

Минимизация свободной энергии (6) в классическом решении (7) приводит к следующему виду F_{str} :

$$\frac{F_{str}^{Flory}}{VT} = \rho \ln \frac{\rho \lambda^3 n!}{e} + n\rho f_{Flory}(\Gamma), \quad f_{Flory}(\Gamma) = \frac{\Gamma}{2} + \ln(1 - \Gamma), \quad (9)$$

где зависимость конверсии Γ от ρ определяется законом действующих масс (1), переписанным в виде

$$\tilde{\rho} = k\rho = \Gamma/(1 - \Gamma)^2. \quad (10)$$

Детальный анализ приближения (8) проведен в [8], и мы не будем здесь на нем останавливаться. Экстремум же свободной энергии (6) без дополнительных предположений, а с учетом лишь законов сохранения

$$\sum_m m\rho_m = \rho_g, \quad (11)$$

$$\sum_m (n - m)\rho_m = \rho_r, \quad (12)$$

$$\sum_m \rho_m = \rho \quad (13)$$

достигается на следующем термодинамически равновесном распределении мономеров по их окраске:

$$\rho_i \lambda^3 = z \frac{\Phi^{n-i} \Psi^i}{i!(n-i)!}, \quad \Psi = \exp \lambda, \quad \Phi = \exp \nu, \quad z = \exp \mu, \quad (14)$$

где λ, ν, μ — множители Лагранжа (химические потенциалы), сопряженные законам сохранения (11), (12) и (13) соответственно. При этом как параметры распределения мономеров по окраске z, Φ, Ψ , так и сами структурные характеристики бесконечного кластера допускают сравнительно простое однопараметрическое представление.

Для получения этого представления заметим, что минимизация структурной свободной энергии (4) по Γ_r приводит к закону действующих масс для равновесной реакции образования «внешних» связей между красными функциональными группами:

$$\tilde{\rho}_r = k\rho_r = \Gamma_r/(1 - \Gamma_r)^2. \quad (15)$$

Минимизация F_{str} по ρ_r (с учетом предыдущего выражения) и ρ_g дает соотношения

$$1/(1 - \Gamma_r) = \Phi, \quad (16)$$

$$\tilde{\rho}_g = k\rho_g = \Psi^2. \quad (17)$$

Подставив выражения (14) для ρ_i в формулы (11), (12) и проведя требуемое суммирование, получим выражения для $\tilde{\rho}_r$ и $\tilde{\rho}_g$ в следующем виде:

$$\tilde{\rho}_r = \frac{\tilde{z}\Phi^n}{(n-1)!} [(1+\delta)^n - (n-1)\delta], \quad (18)$$

$$\tilde{\rho}_g = \frac{\tilde{z}\Phi^n}{(n-1)!} \delta [(1+\delta)^{n-1} - 1], \quad (19)$$

где

$$\tilde{z} = kz/\lambda^3, \quad (20)$$

а положительная по определению величина

$$\delta = \Psi/\Phi \quad (21)$$

и осуществляет искомую параметризацию.

Действительно, приравняв выражения для отношения ρ_r/ρ_g , получаемые из формул (15), (16) и (17), с одной стороны, и (18), (19), с другой, получим явное выражение для внешней конверсии Γ_r как функции параметра δ :

$$\Gamma_r(\delta) = \frac{(1+\delta)^{n-1} - (n-1)\delta}{[(1+\delta)^{n-1} - 1]/\delta}. \quad (22)$$

Подстановка (22) в выражения (16) и (21) определяет и зависимости $\Phi(\delta)$ и $\Psi(\delta)$, а последующий учет формул (15)–(17) и (21) приводит к явному выражению для зависимости приведенной полной плотности $\tilde{\rho}$ от δ :

$$\tilde{\rho}(\delta) = \tilde{\rho}_r + \tilde{\rho}_g = \Phi(\Phi - 1) + \Psi^2 = \frac{\Gamma_r(\delta) + \delta^2}{[1 - \Gamma_r(\delta)]^2}. \quad (23)$$

Функция (23) и задает параметрически как функцию от $\tilde{\rho}$ любую из структурных характеристик, зависимость которой от δ может быть получена с помощью приведенных выше выражений.

В частности, зависимость от $\tilde{\rho}$ полной конверсии (доли всех прореагировавших химических групп, участвующих в образовании как внешних, так и внутренних связей) Γ рассматриваемых систем определяется совместно выражениями (23) и

$$\Gamma(\delta) = \frac{\Gamma_r^2(\delta) + \delta^2}{\Gamma_r(\delta) + \delta^2}. \quad (24)$$

Уравнения (22)–(24) представляют собой искомое обобщение закона действующих масс (10) с учетом изменения симметрии мономеров, включенных в замкнутые (и тем самым скоррелированные) контуры связей, принадлежащие бесконечному кластеру.

Полезно также привести выражение для значения структурной свободной энергии, достигаемого в термодинамически равновесном распределении (14):

$$\begin{aligned} \frac{F_{str}}{VT} &= \rho \ln \frac{\rho \lambda^3 n!}{e} + n\rho \tilde{f}(\delta), \\ \tilde{f}(\delta) &= \frac{\Gamma(\delta)}{2} + \ln [1 - \Gamma_r(\delta)] - \frac{\ln [(1+\delta)^n - n\delta]}{n}, \end{aligned} \quad (25)$$

функции $\Gamma_r(\delta)$ и $\Gamma(\delta)$ определены выражениями (22) и (24) соответственно.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ БЕСКОНЕЧНОГО КЛАСТЕРА ЛАБИЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ

Итак, мы показали в предыдущем разделе, что учет наличия в бесконечном кластере сильноциклизованных блоков, впервые проведенный в [8] в предварительном и в настоящей работе в последовательном среднеполевом приближении, действительно приводит к появлению нового параметра порядка и, тем самым, к существенной модификации закона действующих масс и термодинамики слабых гелей. Характер возникающих особенностей мы проанализируем сначала для зависимостей параметра распределения δ и конверсии Γ от приведенной плотности $\tilde{\rho}$, определяемых выражениями (23), (24).

Как показано на рис. 2, физически осмысленные решения $\delta(\tilde{\rho})$ существуют лишь при $\tilde{\rho} > \tilde{\rho}_{min}$, где $\tilde{\rho}_{min}$ — минимум функции (23). При этом на интервале $(\tilde{\rho}_{min}, \tilde{\rho}_c)$, где $\tilde{\rho}_c = \tilde{\rho}(0)$, обе функции $\Gamma(\tilde{\rho})$ и $\delta(\tilde{\rho})$ являются двузначными. Другими словами, на этом интервале структурная свободная энергия системы (25) имеет два экстремума, причем меньшим значениям Γ соответствует максимум, а большему — минимум свободной энергии. Еще один минимум структурной свободной энергии, существующий на этом интервале, лежит на границе ее области определения $\delta = 0$, т. е. на классическом решении (7). Таким образом, на интервале $(\tilde{\rho}_{min}, \tilde{\rho}_c)$ существуют как классическое решение, так и решение (14), соответствующее циклизованному бесконечному кластеру, причем одно из этих решений является метастабильным.

При $\tilde{\rho} = \tilde{\rho}_{min}$ оба экстремума, соответствующие решению (14), сливаются и с дальнейшим уменьшением $\tilde{\rho}$ исчезают. Следовательно, при $\tilde{\rho} < \tilde{\rho}_{min}$ единственный минимум функции (25) достигается лишь в классическом решении (7). Напротив, при $\tilde{\rho} > \tilde{\rho}_c$ с классическим решением сливается максимум функции (25), так что в этой области

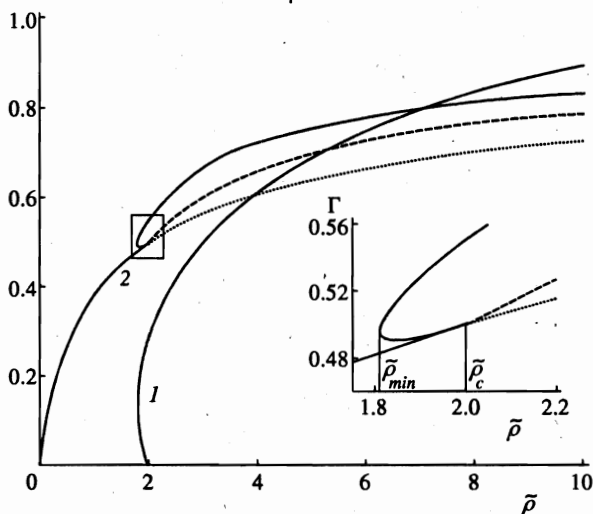


Рис. 2. Зависимости параметра распределения δ и конверсии Γ (кривые 1 и 2 соответственно) от приведенной плотности $\tilde{\rho}$ для 3-функциональных мономеров. В семействе кривых 2 сплошная линия соответствует решениям (7) при $\tilde{\rho} < \tilde{\rho}_c$ и (14), штриховой и пунктирной линиями соответственно показаны значения конверсии для классического приближения (7) и приближения (8) при $\tilde{\rho} > \tilde{\rho}_c$.

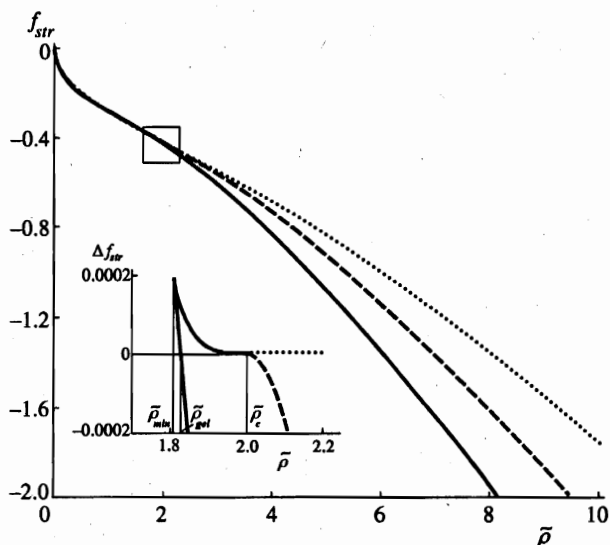


Рис. 3. Зависимость структурной части свободной энергии системы от приведенной плотности $\tilde{\rho}$ для 3-функциональных мономеров. Сплошная, штриховая и пунктирная линии означают то же, что и для кривых 2 на рис. 2. На вставке — значения свободных энергий, отсчитываемые от классической зависимости, соответствующей решению (7)

классическое решение перестает существовать даже как метастабильное.

Как следует из (22), (23) и (10), значения приведенной плотности и конверсии на границе существования классического решения (7) определяются выражениями

$$\tilde{\rho}_c = \tilde{\rho}_c(0) = \frac{n-1}{(n-2)^2}, \quad \Gamma_c = \frac{1}{n-1}, \quad (26)$$

что соответствует классическому условию перехода золь—гель, установленному еще в работах [18, 19].

Что же касается значений приведенной плотности и конверсии на границе существования нетривиального решения (14), то численный расчет показывает, что отношение $\tilde{\rho}_{min}/\tilde{\rho}_c$ слабо зависит от n и приближенно равняется 0.9.

Рассмотрим теперь зависимости структурной свободной энергии системы, соответствующие решениям (7), (8) и (14), от приведенной плотности $\tilde{\rho}$ (рис. 3). Видно, что при $\tilde{\rho} > \tilde{\rho}_c$ классическому решению соответствует наибольшее, а полученному в настоящей работе решению (14) — наименьшее значение структурной свободной энергии. Более того, решение (14) становится термодинамически выгодным уже в точке $\tilde{\rho}_{gel} < \tilde{\rho}_c$, в которой пересекаются кривые структурной свободной энергии, соответствующие решениям (7) и (14). Эта точка и была бы точкой перехода золь—гель, если бы последний происходил при неизменном значении плотности мономеров.

4. АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Анализ, проведенный в предыдущем разделе, является несколько упрощенным. Дело в том, что, как мы сейчас покажем, переход золь—гель всегда сопровождается расслоением на две фазы различной плотности. Для анализа фазовых диаграмм рассматриваемой системы мы воспользуемся тем общеизвестным обстоятельством, что условия равновесия двух однокомпонентных фаз при заданной температуре T , т. е. равенство их давлений P и химических потенциалов μ , представимы в виде условий

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_1} = \left. \frac{\partial f}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_2}, \quad (27)$$

$$f(T, \rho_2) = f(T, \rho_1) + \left. \frac{\partial f}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_1} (\rho_2 - \rho_1)$$

наличия общей касательной к удельной свободной энергии

$$f(T, \rho) = F(V, T, N)/V. \quad (28)$$

В (27) через ρ_1 и ρ_2 обозначены плотности частиц в сосуществующих фазах, которые равны абсциссам точек касания кривой (28) с общей касательной.

Критическим точкам фазовой диаграммы соответствуют условия исчезновения такой общей касательной:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \rho^2} = 0, \quad \frac{\partial^3 f}{\partial \rho^3} = 0, \quad (29)$$

а количество критических точек определяет топологию фазовой диаграммы системы. Однако в настоящей работе мы не будем останавливаться на подробном (см., например, [14]) исследовании топологии фазовых диаграмм и составлении фазовых портретов для рассматриваемой системы, а лишь приведем несколько типичных для нее диаграмм.

Для простоты предположим, что зависимость константы химического равновесия от температуры, $k(T)$, определяется обычным активационным механизмом:

$$k = k_0 \exp(-E/T), \quad (30)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, имеющий размерность объема, а $E < 0$ — энергия химической связи, измеряемая, как и все величины размерности энергии, в единицах критической температуры T_c системы разорванных звеньев. Таким образом, рассматриваемая система характеризуется двумя безразмерными параметрами: $g_0 = k_0/v$ и E , варьирование которых приводит к различным видам фазовых диаграмм.

Типичные фазовые диаграммы, построенные численно в предложенном выше приближении (14), учитывающем наличие сложной циклизированной структуры бесконечного кластера, и в классическом приближении Флори (7), игнорирующем эту структуру, которые приводят соответственно к выражениям (25) и (9) для структурной части свободной энергии, приведены на рис. 4. Там же показаны кривые, соответствующие переходу золь—гель в новом и классическом приближениях. Характерной особенностью фазовых диаграмм, построенных в развитом нами приближении, является наличие «коридора» расслоения в окрестности перехода золь—гель. В ряде случаев (но не всегда)

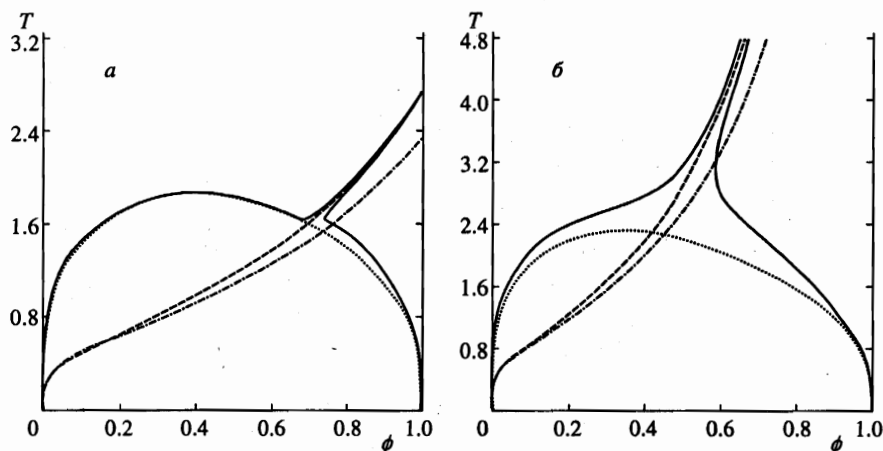


Рис. 4. Типичные фазовые диаграммы 3-функциональных мономеров в переменных температуры системы T и объемной доли полимера ϕ . Пунктиром показаны диаграммы, соответствующие классическому приближению. Штриховые и штрихпунктирные линии соответствуют линиям перехода золь—гель в нашем и классическом приближениях соответственно: a — фазовая диаграмма с тройной точкой ($g_0 = -1$, $E = -1.4$), b — фазовая диаграмма без тройной точки ($g_0 = -0.5$, $E = -2$)

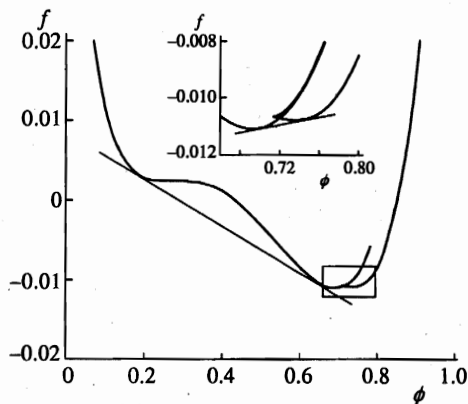


Рис. 5. Типичная зависимость свободной энергии системы от объемной доли полимера при температуре выше тройной точки фазовой диаграммы, показанной на рис. 4а ($T = 1.68$)

возможно наличие тройной точки (рис. 4а), в которой сосуществуют три фазы с различными плотностями, в наиболее плотной из которых существует бесконечный кластер связей (поведение свободной энергии системы выше тройной точки показано на рис. 5).

Если энергия химической связи $E > 0$ (такая ситуация может реализоваться при описании конкурентного ингибирования химических связей между рассматриваемыми полифункциональными мономерами A_n за счет образования связей между последними и монофункциональными мономерами B_1 в системе $A_n + B_1$ [14]), то фазовые диаграммы такой системы получаются более разнообразными. Их рассмотрение, однако, выходит за рамки настоящей работы.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, мы показали, что классическая теория перехода золь—гель в термообратимых слабых гелях, основанная на приближении деревьев Кэли, остается справедлива лишь в золь-области, т. е. при отсутствии бесконечного кластера термообратимых связей. При наличии такого кластера (гель-фракции) правильным является только описание, проведенное выше с учетом наличия сложной циклизованной структуры бесконечного кластера. При этом образование бесконечного кластера, которое в нашем формализме описывается как переход от классического решения (7) к решению (14), соответствующему спонтанному нарушению тождественности мономеров, оказывается переходом 1-го рода, который всегда сопровождается расслоением на две фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS и Российского фонда фундаментальных исследований (грант INTAS-РФФИ № 95-82).

Литература

1. П. де Жен, *Идеи скейлинга в физике полимеров*, Мир, Москва (1982).
2. A. Coniglio, H. F. Stanley, and W. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 518 (1979).
3. J. C. Wheeler and G. R. Anderson, *J. Chem. Phys.* **73**, 5778 (1980).
4. J. S. Walker and C. A. Vause, *J. Chem. Phys.* **79**, 2660 (1983).
5. B. A. Veitsman, *J. Phys. Chem.* **94**, 8499 (1990).
6. C. Panayiotou and I. C. Sanchez, *J. Phys. Chem.* **95**, 10090 (1991).
7. A. N. Semenov and M. Rubinstein, *Macromolecules* **31**, 1373 (1998).
8. И. Я. Ерухимович, *ЖЭТФ* **108**, 1004 (1995).
9. И. Я. Ерухимович, в сб. *Материалы Всесоюз. совещ. «Математические методы для исследования полимеров»*, АН СССР, Пушино (1982), с. 52.
10. S. I. Kuchanov, S. V. Korolev, and S. V. Panyukov, *Adv. Chem. Phys.* **72**, 115 (1988).
11. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика, ч. 1*, Наука, Москва (1976).
12. И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **55**, 2408 (1968).
13. А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов, *Статистическая физика макромолекул*, Наука, Москва (1989).
14. И. Я. Ерухимович, *Дисс.... док. физ.-мат. наук*, МГУ, Москва (1994).
15. A. Coniglio, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 250 (1981).
16. А. П. Виноградов, А. К. Сарычев, *ЖЭТФ* **85**, 1144 (1983).
17. Л. П. Липатов, *ЖЭТФ* **71**, 2010 (1976).
18. P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 3083, 3091, 3096 (1941).
19. W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **11**, 45 (1943).