

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПЕРЕХОДА ЗОЛЬ–ГЕЛЬ В СИСТЕМАХ С ТЕРМООБРАТИМЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ СВЯЗЯМИ

*Р. Е. Рыльцев**, *Л. Д. Сон***

*Уральский государственный педагогический университет
620219, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 1 сентября 2009 г.

Предложена общая статистическая модель описания сетепрообразующих систем, в основе которой лежит представление статистической суммы всевозможных конфигураций термообратимой сети в виде функционального интеграла по скалярному полю. Модель демонстрирует возможность проявления в рассматриваемых системах двух типов фазовых переходов первого рода: макроскопического расслоения и структурного фазового перехода, связанного с изменением конфигурации пространственной сети, а также перехода золь–гель, обусловленного появлением термообратимого перколяционного кластера, образованного связанными структурными единицами. Для раствора мономеров, имеющих f функциональных групп и способных образовывать термообратимые химические связи, проведен подробный анализ термодинамических и структурных свойств. Исследовано влияние специфики химического и объемного взаимодействий на вид фазовой диаграммы системы. Определено взаимное положение линии перехода золь–гель и фазовой диаграммы при различных значениях параметров модели. Обнаружено, что при изменении жесткости химических связей наблюдаются два существенно различных режима поведения линии перехода золь–гель в плоскости температура–объемная доля структурных единиц.

1. ВВЕДЕНИЕ

Сетепрообразующие системы являются одним из популярных для изучения объектов в физике конденсированного состояния. Такие системы интересны как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения: с одной стороны, они широко распространены и активно используются в технологии [1, 2], с другой, — демонстрируют весьма нетривиальное и сложное поведение, изучение которого имеет общенаучный интерес. Одним из наиболее универсальных и интересных явлений, характерных для сетепрообразующих систем, является возможность перехода золь–гель (ПЗГ), под которым понимается процесс формирования бесконечного перколяционного кластера, образованного некоторыми структурными единицами вещества. Если связи между данными элементами являются абсолютно устойчивыми (т. е. обладают практически бесконечным временем жизни при данных условиях), то говорят о химическом

геле. Примерами химических гелей могут служить многие полимеры, в которых сильная ковалентная связь между мономерами имеет энергию U , значительно превышающую среднюю энергию теплового движения, $U \gg kT$.

В свою очередь, физический гель представляет собой систему, в которой $U \sim kT$, т. е. связи между элементами являются термообратимыми и обладают конечным временем жизни τ_{bond} . Следовательно, перколяционный кластер, образованный такими элементами, также существует только в течение времени τ_{pc} . Такая система будет демонстрировать нетривиальные свойства (нарушение эргодичности, упругость) только на временных масштабах $t < \tau_{pc}$, а при $t \gg \tau_{pc}$ будет вести себя как обычная жидкость. По этой причине в случае термообратимых связей понятие перколяции и гелеобразования часто разделяют [3–5] и называют перколированное состояние гелем только в том случае, если время жизни перколяционного кластера превышает величину порядка 10^2 с [5]. Однако в статистических теориях ПЗГ, в которых понятие времени жизни отсутствует, а термообратимость неявно учитывается с помощью веро-

*E-mail: roman_ryltsev@uspu.ru

**E-mail: ldson@uspu.ru

ятности образования связи $p_{bond} < 1$, термин «гель» используют для определения системы после перколяционного перехода, независимо от динамических свойств [6–9]. В данной работе мы будем придерживаться последней терминологии.

К физическим гелям относится большое число систем различной природы: тетраэдрические жидкости (H_2O , SiO_2 , GeO_2) и их растворы, молекулы которых могут быть представлены в виде тетраэдров с четырьмя «руками», образующими сеть направленных и насыщенных термообратимых связей [10, 11]; органические жидкости, такие как триметилбензол, молекулы которых способны участвовать в реакции полифункциональной конденсации [12]; ассоциативные полимеры, представляющие собой гетерополимерные макромолекулы, содержащие вкрапления, приводящие к возможности сшивки цепей [13]; супрамолекулярные полимеры [14, 15] и многие другие системы [5].

Для статистического описания термообратимого гелеобразования было предложено много моделей, основанных на различных подходах [3, 6–9, 16, 17]. В большинстве из них приходится прибегать к различным феноменологическим допущениям относительно структуры кластеров до и после перколяционного перехода. В одних работах предполагается, что как золь-, так и гель-состояния обладают древовидной структурой (отсутствуют циклы) [3, 6, 16, 17]: напротив, в работе [7] считается, что ПЗГ сопровождается появлением конечной доли циклических фрагментов. Работы [8, 9] основаны на более строгой модели « $n = 0$ », однако в [8] также не учитывались циклические конфигурации, а в [9] авторы рассматривали только критические явления в области разбавленных растворов.

В перечисленных моделях в силу различия исходных посылок были получены разные результаты для термодинамических и структурных свойств гелеобразующих систем. Основные разногласия коснулись следующих двух вопросов: 1) является ли ПЗГ термодинамическим переходом и если да, то каков его род; 2) общий вид линии ПЗГ в переменных температура–концентрация структурных единиц и ее положение относительно диаграммы расслоения.

В данной работе предлагается статистическая модель, которая не использует априорных предположений о структуре кластеров и может рассматриваться как универсальный инструмент для исследования сетевых систем произвольной природы. Основные термодинамические и структурные особенности поведения гелеобразующих систем, рассмотренные ранее различными авторами, получены

нами в рамках единого формализма. В основу модели положено математически строгое представление статистической суммы системы термообратимых полимерных цепей произвольной конфигурации в виде функционального интеграла по скалярному полю. При этом какие-либо предположения относительно структуры кластеров не нужны, поскольку статистическая сумма модели включает суммирование всех возможных конфигураций с правильным статистическим весом (разд. 2). Данный подход был предложен авторами ранее [18] применительно к молекулярным жидкостям. Впоследствии развитый формализм применялся для описания свойств бинарных аморфизирующихся расплавов [19, 20]. В данной работе он представлен в наиболее общем и последовательном виде.

Структура работы следующая. В разд. 2 дается подробное описание модели, обсуждаются ее преимущества и недостатки и дается сравнение с другими подходами. В разд. 3 анализируется решение задачи в приближении среднего поля. В разд. 4 рассматриваются особенности ПЗГ. Для того чтобы определить критерий ПЗГ, был проведен расчет корреляционной функции концов связанного кластера в гауссовом приближении. Проведен анализ поведения линии ПЗГ в переменных температура–объемная доля структурных единиц при различных значениях параметров модели. Обсуждаются различные сценарии ПЗГ в связи с конкуренцией процессов гелеобразования и расслоения.

2. ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

Способность к образованию в системе пространственной сети на молекулярном уровне обусловлена наличием каких-либо специфических взаимодействий, природа которых может быть различна: ковалентная или водородная связь, электростатическое взаимодействие, эффективное энтропийное притяжение. При построении микроскопической статистической модели необходимо, вообще говоря, учитывать специфику взаимодействия в каждом конкретном случае. Однако если интересоваться только термодинамическими и глобальными структурными характеристиками сетевых систем (т. е. на масштабах, значительно превышающих размеры атомов), то описание можно осуществить универсальным образом, учитывая только самые общие черты межмолекулярных взаимодействий (например насыщенность). В этом случае в статистической модели системы должно проводиться сумми-

рование статистических весов всех допустимых для данной системы конфигураций пространственной сети, причем данные конфигурации достаточно описывать такими глобальными характеристиками, как общее количество звеньев всех цепей, количество концов и т. д. Очевидно, что для таких целей достаточно ограничиться решеточной формулировкой модели [8].

Рассмотрим систему, состоящую из M компонентов произвольной природы: атомов, молекул, ассоциатов и т. п. Каждый такой элемент может занимать только один узел пространственной решетки (размерный эффект при необходимости может быть учтен в выражениях для объемных долей). Узлы решетки будем нумеровать индексами r, r', \dots , а тип элемента — греческими символами α, β, \dots . Каждый элемент может участвовать в ненаправленном объемном взаимодействии, которое существенно только для ближайших соседей. Тогда энергию такого взаимодействия для любой пары узлов можно записать в виде $J_{rr'}^{\alpha\beta} = \sigma_{rr'} E_{\alpha\beta} / T$, где $\sigma_{rr'} = 1$ для узлов, являющихся ближайшими соседями, и $\sigma_{rr'} = 0$ для остальных узлов. Элементы матрицы $E_{\alpha\beta}$ определяют энергию ненаправленного взаимодействия между соответствующими компонентами α и β ; T — температура, выраженная в энергетических единицах.

В каждом узле решетки определим M -компонентный вектор n_r , формируемый по следующему правилу: если в точке r находится элемент с номером α , то $n_r^\beta = \delta_{\alpha\beta}$. Определенное значение n_r в каждом узле однозначно определяет тип элемента, занимающего данный узел. Переменные n_r подчиняются естественным условиям нормировки

$$\sum_{\alpha} n_r^{\alpha} = 1, \quad \sum_{r, \alpha} n_r^{\alpha} = N, \quad (1)$$

где N — число узлов решетки. Таким образом, каждому варианту расположения элементов по узлам решетки соответствует набор переменных $\{n_r^{\alpha}\}$ и, следовательно, статистический вес $\exp(-H_{lg} \{n\})$, где

$$H_{lg} \{n\} = -\frac{1}{2} \sum_{rr', \alpha\beta} n_r^{\alpha} J_{rr'}^{\alpha\beta} n_{r'}^{\beta} \quad (2)$$

— гамильтониан обобщенной модели решеточного газа.

Такой гамильтониан позволяет качественно верно описывать свободную энергию смешения системы в отсутствие специфических взаимодействий. Слагаемые вида (2) являются стандартной частью энергии взаимодействия в различных решеточных моделях [6, 19, 21–23].

При рассмотрении гелеобразующих систем основной проблемой является определение статистического вклада пространственной сети, который, вообще говоря, зависит от специфики образующих ее структурных единиц. В данной работе мы будем рассматривать систему, в которой сетепрообразующими структурными элементами являются молекулы, имеющие по f функциональных групп и способные образовывать друг с другом термообратимые химические связи. Интерес к таким системам в последние годы значительно возрос в связи с развитием супрамолекулярной химии [14, 15]. По аналогии с теорией полимеров будем в дальнейшем называть указанные элементы мономерами, а образованные ими ассоциаты — цепочками. Каждая цепочка имеет определенный статистический вес, зависящий от ее длины (числа связей) и конфигурации (количества мономеров с одной, двумя и т. д. связями). В дальнейшем 1) присвоим мономерам индекс $\alpha = 0$; 2) будем считать, что образование каждой химической связи между двумя мономерами влечет за собой выигрыш в энергии $U > 0$; 3) пусть каждый мономер с m связями (т. е. имеющих m прореагировавших функциональных групп) входит в статистическую сумму с множителем a_m , где $0 < a_m \leq 1$. Физический смысл данных коэффициентов обсуждается ниже.

Рассмотрим статистическую сумму

$$Z = \sum_{\{n\}} \exp(-H_{lg} \{n\}) I \{n\} Z_{chain}, \quad (3)$$

где Z_{chain} — сумма статистических весов всех комбинаций цепочек, способных образоваться при заданном числе узлов N , множитель

$$I \{n\} = \prod_{(r)} n_r^0,$$

где $\prod_{(r)} (\dots)$ — произведение по узлам, занятым цепочками. Множитель $I \{n\}$ оставляет только те конфигурации, которые допустимы при данном расположении компонентов по узлам (т. е. такие, в которых каждый узел какой-либо цепи занят мономером и, следовательно, имеет множитель $n_r^0 = 1$).

Статистические веса каждой конфигурации определяются по следующим правилам.

1) Каждой цепи соответствует вес $\exp(l_i U / T)$, где l_i — число звеньев (длина цепи), а каждой конфигурации — вес $\exp(LU / T)$, где $L = \sum_i l_i$ — суммарная длина всех цепей в данной конфигурации.

2) Каждой конфигурации соответствует множитель $a_1^{N_1} \dots a_f^{N_f}$, где N_1, N_2, \dots, N_f — количество мономеров с соответствующим числом связей.

Ясно, что конфигурации с одинаковыми значениями L и N_m имеют одинаковые статистические веса, группируя которые, величину Z_{chain} можно привести к виду

$$Z_{chain} = \sum_{L, N_m} e^{LU/T} a_1^{N_1} \dots a_f^{N_f} \Omega(L, N_1, \dots, N_f), \quad (4)$$

где $\Omega(L, N_1, \dots, N_f)$ — число конфигураций с данными значениями L и N_m .

Сумму по конфигурациям в выражении (4) можно переписать в виде

$$\sum_{L, N_m} \exp \left(\frac{LU}{T} + \ln \Omega(L, N_1, \dots, N_f) + \sum_{k=1}^f N_k \ln a_k \right),$$

откуда сразу становится ясен физический смысл входящих в нее слагаемых.

Слагаемое LU/T определяет энергетический вклад каждой конфигурации. При низких температурах значение данного слагаемого играет доминирующую роль, т.е. наибольшим статистическим весом будут обладать конфигурации с большим значением L . Тогда при $T = 0$ все функциональные группы каждого мономера будут задействованы в химических связях, т.е. конверсия (доля прореагировавших связей) $\Gamma = 1$.

Два последних слагаемых в показателе экспоненты определяют энтропийный вклад для данной конфигурации. Поскольку $\Omega \geq 1$, $a_k \leq 1$, первое слагаемое дает положительный, а второе отрицательный вклад в энтропию системы. Тогда ясно, что $\ln a_k$ есть уменьшение энтропии системы при образовании одним мономером k связей.

Если сетеобразующими структурными единицами в системе являются мономеры с заданной функциональностью, то естественно положить $a_m = b^m$. Тогда каждой связи между двумя мономерами (помимо энергетического выигрыша U) будет соответствовать проигрыш в энтропии равный $2 \ln b$. Параметр b ($0 < b \leq 1$) тогда будет характеризовать жесткость межмолекулярной связи: чем меньше b , тем больше ограничиваются степени свободы мономеров при образовании связей (тем больше убывает энтропии). Согласно физическому смыслу, значение b должно стремиться к нулю с уменьшением температуры. Выбирая функцию $b(T)$ в виде экспоненты, будем полагать

$$a_m(T) = b^m(T) = \rho^m e^{-m\theta/T}. \quad (5)$$

Подчеркнем, что определяющим параметром здесь является ρ , в то время, как значение коэффициента

θ , так и сам вид функции $b(T)$ качественно не сказываются на результатах. Действительно, при высоких температурах $b(T) \approx \rho$, а при низких температурах вклад энтропийных членов становится пренебрежимо мал по сравнению с энергетическими. По этой причине в дальнейшем будем называть «жесткостью» связей именно параметр ρ .

Статистическую сумму (3) можно использовать в качестве производящего функционала для различных структурных средних. Домножим каждый из коэффициентов a_m на α_m , т.е. сделаем замену $a_m \rightarrow \alpha_m a_m$. Легко видеть, что при дифференцировании Z по одному из параметров α_m исчезают полимерные конфигурации, которые не содержат узлов с m связями, а конфигурации, содержащие такие узлы, получают дополнительный множитель, равный их числу. Тогда величины

$$\xi_m = \frac{1}{\phi} \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha_m} \right|_{\alpha_k=1} \quad (6)$$

будут, очевидно, выражать относительные доли мономеров, имеющих k связей. Здесь ϕ — объемная доля мономеров.

С помощью ξ_m могут быть построены две важные характеристики, анализ которых дает информацию о структуре системы. Это так называемая конверсия Γ , определяемая как отношение прореагировавших функциональных групп к общему их числу, и средняя доля Γ_b связанных мономеров. Данные величины могут выражены посредством ξ_m как

$$\Gamma = \frac{1}{f} \sum_{m=1}^f m \xi_m, \quad \Gamma_b = 1 - \xi_0. \quad (7)$$

Таким образом, выражение (3) с цепочечной частью (4) в самом общем виде представляет статистическую сумму сетеобразующей системы в решеточном приближении и позволяет определить любые термодинамические и глобальные структурные характеристики. Точное вычисление Z_{chain} в виде (4) является безнадежно трудной комбинаторной задачей. В данной работе мы предлагаем метод однозначного представления Z_{chain} в виде функционального интеграла по скалярному полю. Такое представление является наиболее общим, строгим и удобным из известных нам методов решения данной задачи.

Соединим узлы решетки ребрами и определим в каждом узле набор базисных векторов $e_i, i = 1, \dots, f$, направленных к серединам прилегающих к нему ребер (рис. 1). Если координаты узла характеризуются радиус-вектором \mathbf{r} , то координаты

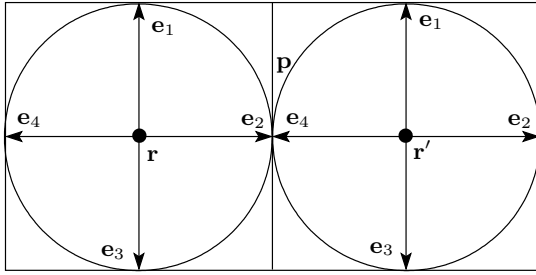


Рис. 1. Схематическое изображение двух соседних узлов решетки, занятых мономерами, и соединяющих их ребер

\mathbf{p} одного из прилегающих ребер есть $\mathbf{p} = \mathbf{r} + \mathbf{e}_k$. Отметим также, что $\mathbf{r} + 2\mathbf{e}_k = \mathbf{r}'$.

В середине каждого ребра определим скалярное поле $\Psi(\mathbf{p}) = \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{e}_i^{(\mathbf{r})})$, которое может принимать произвольные вещественные значения. Здесь $\mathbf{e}_i^{(\mathbf{r})}$ обозначают базисные векторы, соответствующие узлу \mathbf{r} . Данное поле не обладает непосредственным физическим смыслом и вводится в качестве вспомогательного инструмента. Однако, как будет показано в дальнейшем, реальный смысл имеют различные интегральные и усредненные характеристики, определяемые с помощью данного поля.

Для простоты записи дальнейших формул в решеточной формулировке модели целесообразно перейти к индексам, нумерующим узлы и ребра решетки соответственно как r и $p = r + i$. Тогда полевые переменные запишутся в виде $\Psi_p = \Psi_{r+i}$.

Эффективный гамильтониан модели представляет собой гамильтониан (2) для решеточного газа с дополнительными слагаемыми для моделирования цепочечного вклада:

$$H\{n, \Psi\} = H_{lg}\{n\} + H_0\{\Psi\} + H_{int}\{n, \Psi\}, \quad (8)$$

где

$$H_0\{\Psi\} = \frac{K}{2} \sum_{r,i} \Psi_{r+i}^2, \quad (9)$$

$$H_{int}\{n, \Psi\} = - \sum_r \ln \sum_\alpha n_r^\alpha [1 + \zeta_\alpha P_r(\Psi)], \quad (10)$$

$$P_r(\Psi) = a_1 \sum_i \Psi_{r+i} + a_2 \sum_{i \neq j} \Psi_{r+i} \Psi_{r+j} + \dots \\ \dots + a_f \sum_{i \neq j \neq \dots \neq k} \Psi_{r+i} \Psi_{r+j} \dots \Psi_{r+k}. \quad (11)$$

Выражение (9) является гамильтонианом свободного поля для переменных Ψ . Здесь $K = \exp(-U/T)$,

$U > 0$ — энергия химической связи между мономерами.

Слагаемое (10) описывает взаимодействие между Ψ и n . Здесь $\zeta_0 = 1$, и $\zeta_{\alpha \neq 0} = 0$, т.е. данный множитель равен единице для мономеров и нулю для остальных элементов. Полином (11) под знаком логарифма в (10) определяет специфику химического взаимодействия в системе. Степень данного полинома определяет функциональность мономеров. Индексы i, j, \dots, k нумеруют ребра, сопряженные с данным узлом r . (Более подробно см. Приложение А.)

Статистическая сумма модели соответствует суммированию по всем конфигурациям переменных n и функциональному интегрированию по Ψ :

$$Z = \sum_{\{n\}} \int D\Psi \exp[-H\{n, \Psi\}]. \quad (12)$$

Мера интегрирования в (12) определяется как

$$D\Psi = \left(\frac{K}{2\pi}\right)^{\gamma N/2} \prod_p D\Psi_p,$$

где γ — число ближайших соседей каждого узла (ординационное число), а $\gamma N/2$ — число всех ребер решетки.

Можно показать (см. Приложение А), что статистическая сумма (12) в точности соответствует выражениям (3) и (4), т.е. представляет собой суммирование по всем возможным способам расположения элементов по узлам решетки и всем возможным конфигурациям цепочек химически связанных мономеров, причем каждая конфигурация учитывается с правильным статистическим весом.

Основной особенностью предлагаемого метода является представление цепочечной статистической суммы (4) в виде функционального интеграла. Предлагаемый подход обладает рядом существенных преимуществ.

1) При моделировании системы не делается никаких предположений относительно несущественных или доминирующих конфигураций. Все возможные конфигурации суммируются с соответствующими статистическими весами.

2) Использование статистики скалярного поля позволяет применять функциональные методы, развитые в последние десятилетия в квантовой теории поля и физике фазовых переходов. Отметим также, что функциональная формулировка наиболее удобна для изучения пространственных корреляций и динамики системы.

3) Предлагаемая модель является гибкой и может быть адаптирована для описания любых геобразующих систем. Например, изложенный выше подход легко обобщить на случай, когда имеется несколько типов мономеров произвольной функциональности.

3. ПРИБЛИЖЕНИЕ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

3.1. Термодинамический потенциал

Для расчета термодинамических и структурных характеристик воспользуемся приближением среднего поля. Данное приближение является простейшим, однако в большинстве случаев качественно верно описывает поведение системы.

В рамках приближения среднего поля состояние рассматриваемой системы задается значением температуры T , объемных долей (концентрации) ϕ_α компонентов системы, определяемых как средние значения переменных, $\phi_\alpha = \langle n_\alpha(\mathbf{r}) \rangle$, и среднего значения переменной $\Psi = \langle \Psi_p \rangle$. Переменные (T, ϕ_α) рассматриваются как внешние, а параметры Ψ — как внутренний (варьируемый) параметр, по которому минимизируется термодинамический потенциал.

После несложных, но достаточно громоздких вычислений (см. Приложение В) легко получить выражение для удельной (на один узел решетки) свободной энергии системы

$$F(T, \phi_\alpha; \Psi) = -\frac{\gamma}{2} \sum_{\alpha, \beta} E_{\alpha\beta} \phi_\alpha \phi_\beta + \frac{\gamma TK}{4} \Psi^2 + T \sum_{\alpha} \phi_\alpha \ln \frac{\phi_\alpha}{1 + \zeta_\alpha R(\Psi)}, \quad (13)$$

где

$$R(\Psi) = a_1 \gamma \Psi + a_2 \frac{\gamma(\gamma - 1)}{2} \Psi^2 + \dots + a_f C_\gamma^f \Psi^f, \quad (14)$$

C_γ^f — число сочетаний из γ по f .

Уравнение для равновесных значений параметра Ψ имеет вид

$$\frac{\gamma e^{-U/T}}{2} \Psi = \phi_0 \frac{R'(\Psi)}{1 + R(\Psi)}. \quad (15)$$

Решение данного уравнения определяют равновесные значения Ψ при заданных внешних параметрах, т. е. зависимость $\Psi(T, \phi_\alpha)$.

Отметим также, что из M переменных ϕ_α только $M - 1$ являются независимыми в силу соотношения

$$\sum_{\alpha} \phi_\alpha = 1. \quad (16)$$

Выражения (13), (15) и (16) составляют замкнутую систему уравнений, позволяющую вычислить любые термодинамические и структурные свойства в приближении среднего поля.

Обсудим кратко основные свойства уравнения (15). Это алгебраическое уравнение степени $f + 1$, которое может иметь соответствующее число действительных решений. Каждое такое решение может быть устойчивым (соответствовать минимуму термодинамического потенциала F) и неустойчивым (соответствовать максимуму F). Если устойчивых решений несколько, то одно из них является стабильным (обладает наименьшей энергией), а остальные — метастабильные. Следовательно, возможна ситуация, когда при изменении внешних параметров относительная стабильность различных решений изменяется либо непрерывно (кроссовер), либо скачком (фазовый переход). Если учесть, что каждое решение соответствует определенной структуре пространственной сети, то мы приходим к важнейшему выводу: в сетевых системах возможны резкие структурные перестройки, в том числе и структурные фазовые переходы. Такая ситуация характерна, например, для тетраэдрических жидкостей (вода, SiO_2 , GeO_2), в которых, благодаря наличию направленных связей, возникает возможность фазовых переходов жидкость-жидкость [24–27]. Подробный анализ решений уравнения (15) в контексте описания упомянутых структурных переходов был проделан нами в работе [19]. Здесь мы не будем касаться данного вопроса и сосредоточимся на исследовании свойств другого структурного перехода — ПЗГ. По этой причине в дальнейшем будем рассматривать ситуацию, когда уравнение (15) имеет единственное действительное положительное решение во всем диапазоне температур и концентраций.

Зная равновесное значение поля Ψ , можно выразить основные структурные характеристики системы в приближении среднего поля. В частности, величины (6) и (7) имеют вид

$$\xi_m(T, \phi) = \frac{a_m \binom{m}{\gamma} \Psi^m(T, \phi)}{1 + R[\Psi(T, \phi)]}, \quad (17)$$

$$\Gamma(T, \phi) = \frac{\gamma e^{-U/T}}{2 f \phi} \Psi^2(T, \phi), \quad (18)$$

$$\Gamma_b(T, \phi) = 1 - \xi_0(T, \phi), \quad (19)$$

где под $\Psi(T, \phi)$ подразумевается равновесное значение данной величины, определяемое из решения уравнения (15).

В дальнейшем будем рассматривать наиболее ин-

тересный частный случай двухкомпонентной системы мономер–растворитель. В этом случае состояние системы задается значением двух внешних параметров: температуры T и объемной доли ϕ мономера. С помощью соотношений (17)–(19) выражение (13) для свободной энергии рассматриваемой системы может быть приведено к более удобному виду:

$$\frac{F(T, \phi)}{T} = \frac{\chi}{T} \phi(1-\phi) + \phi \ln \phi + (1-\phi) \ln(1-\phi) + \phi f \Gamma / 2 + \phi \ln(1 - \Gamma_b), \quad (20)$$

где

$$\chi = \frac{\gamma}{2} (E_{pp} + E_{ss} - 2E_{ps})$$

— стандартный χ -параметр теории Флори, E_{pp} , E_{ss} и E_{ps} — соответственно энергии объемного взаимодействия мономер–мономер, растворитель–растворитель и мономер–растворитель.

Первое слагаемое в (20) определяет вклад объемного взаимодействия между молекулами, второе и третье слагаемые выражают конфигурационную энтропию в решеточном приближении. Указанные члены являются стандартными в теории растворов и получаются при среднеполевом решении модели решеточного газа, описываемой гамильтонианом (2). Четвертое и пятое слагаемые определяют нетривиальный вклад в термодинамику от образования термообратимых полимерных цепей. Общий вид данных слагаемых практически совпадает с аналогичными выражениями во флори-подобных теориях гелеобразующих систем [7]. Отметим, однако, что это проявляется только в сходстве общего вида получаемых выражений и физического смысла входящих в них параметров, в то время как способ вычисления структурных характеристик, таких как Γ и Γ_b , в нашем случае принципиально отличается и является более строгим.

3.2. Фазовая диаграмма модели

Любые многокомпонентные системы с взаимодействием демонстрируют макроскопическое расслоение при достаточно низких температурах. Переходя к анализу термодинамических свойств гелеобразующей системы мономер–растворитель, мы, в первую очередь, сосредоточимся на исследовании общего вида такой диаграммы при различных значениях параметров. Отметим, что решеточная модель (2), определяющая первые три члена в выражении (20) для термодинамического потенциала, дает стандартную картину для двухкомпонентной системы с объемным взаимодействием: купол расслоения

с верхней критической температурой и критической концентрацией $\phi_c = 0.5$.

В этой связи интересно сравнить диаграммы системы для двух случаев: когда присутствует только химическое взаимодействие ($U \neq 0$, $\chi = 0$) и когда присутствуют оба типа взаимодействия ($U \neq 0$, $\chi \neq 0$). Случай $U = 0$, $\chi \neq 0$ является тривиальным и широко представлен в литературе.

Отметим, что все последующие результаты данной работы получены при $\gamma = 6$, $f = 4$, $\theta = 0.1$. Также для удобства используем приведенную безразмерную температуру, выраженную в единицах энергии химического взаимодействия, $\tilde{T} = T/U$.

При $\chi = 0$ фазовая диаграмма представляет собой купол с верхней критической температурой (рис. 2а, в), однако с одной существенной особенностью: при $T = 0$ правая ветвь бинадвали оканчивается в точке $\phi \neq 1$, т. е. при любых температурах существует конечная область гомогенности. Такая ситуация является невозможной для системы с объемным взаимодействием. Действительно, при $T \rightarrow 0$ вклад энтропии S в свободную энергию $F = E - TS$ пренебрежимо мал по сравнению со вкладом внутренней энергии E . В свою очередь, при $\chi > 0$ наименьшей внутренней энергией будет обладать двухфазная система, состоящая (при $T = 0$) из смеси двух чистых веществ. Однако если в системе присутствует только химическое взаимодействие, то, благодаря его специфическому свойству — насыщенности, фазовая диаграмма может иметь вид, изображенный на рис. 2а, в. Действительно, при $T \approx 0$ практически все функциональные группы являются прореагировавшими, т. е. $\Gamma \approx 1$ и слабо зависит от температуры. Поэтому при очень низких температурах образование или разрыв одной связи дает пренебрежимо малый вклад в энергию системы. Математически это выражается тем, что четвертый член в термодинамическом потенциале (20), отвечающий за энергию химического взаимодействия, имеет температурный множитель T и, следовательно, убывает при $T \rightarrow 0$ так же, как и энтропийные слагаемые. В такой ситуации конкуренция между энергетическими и энтропийными членами сохраняется даже в основном состоянии, что и обуславливает данный эффект.

Ясно, что при добавлении сколь угодно малого объемного взаимодействия его вклад при низких температурах становится доминирующим, и при $T \rightarrow 0$ система всегда находится в двухфазном состоянии (рис. 2б). В любой реальной системе такое взаимодействие имеет место, поэтому равновесная фазовая диаграмма всегда должна иметь вид, как на рис. 2б. Однако вязкость сетеобразующих систем

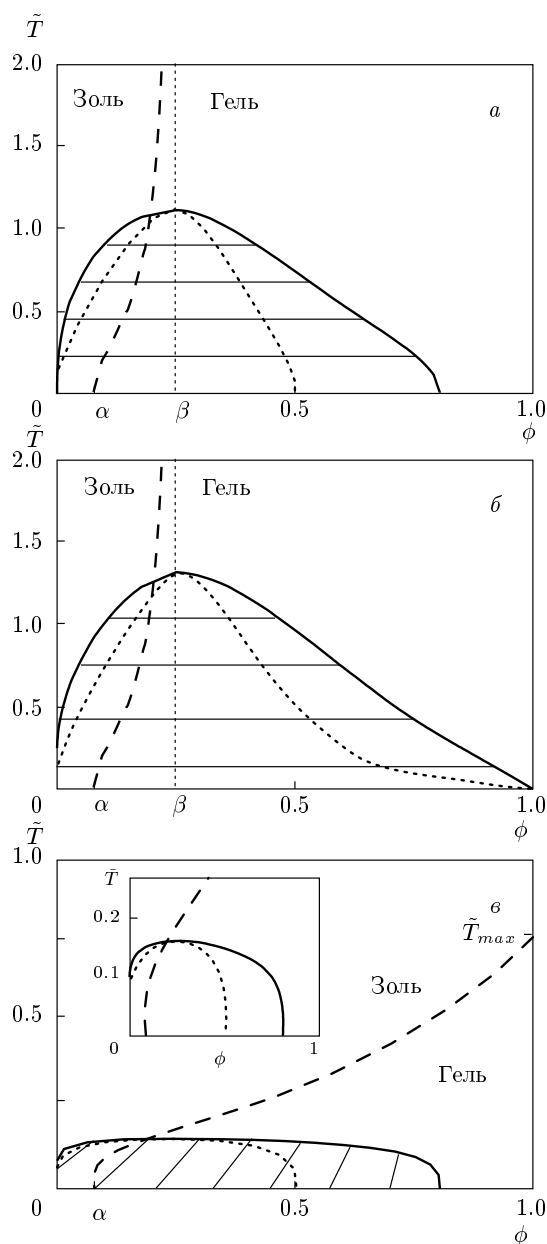


Рис. 2. Фазовая диаграмма и линия ПЗГ для системы мономер–растворитель при различных значениях параметров: *a* — $\rho = 0.8, \chi = 0$; *b* — $\rho = 0.8, \chi/U = 0.12$; *в* — $\rho = 0.1, \chi = 0$. Сплошная и пунктирная линии — соответственно бинадаль и спинодаль, штриховая — линия перколяции. Прямая $\phi = \beta$ является асимптотой для перколяционной линии. На вставке представлена фазовая диаграмма в увеличенном по оси ординат масштабе

при низких температурах, как правило, столь высока, что равновесное двухфазное состояние никогда не достигается в течение времени эксперимента. По этой причине экспериментальные кривые расслоения для таких систем отсутствуют в данной температурной области.

3.3. Структурные характеристики гелеобразующих систем

Проанализируем теперь поведение структурных характеристик, определяемых формулами (17)–(19) при различных концентрациях и температурах.

На рис. 3 изображены типичные температурные зависимости долей ξ_m мономеров с m связями при двух различных значениях ϕ . Анализ данных кривых позволяет сделать следующие выводы.

При $T \rightarrow 0$, независимо от значения ϕ , начинают преобладать разветвленные конфигурации, т. е. $\xi_4 \gg \xi_{m \neq 4}$. Данное свойство уже обсуждалось в разд. 1 при формулировке модели. Оно обусловлено тем, что при низких температурах наибольший статистический вес имеют конфигурации, наиболее выгодные с энергетической точки зрения — полимерные цепочки, обладающие как можно большим числом связей на мономер. Другими словами, в основном состоянии при $T = 0$ все функциональные группы каждого мономера задействованы в химических связях, т. е. конверсия $\Gamma = 1$.

Поведение величин ξ_m при высоких температурах существенно зависит от объемной доли мономера. При малых ϕ доминируют короткие слабоветвленные цепочки, поскольку $\xi_0, \xi_1 > \xi_2 > \xi_3 > \xi_4$. При $\phi \sim 1$, напротив, преобладают достаточно длинные (так как $\xi_0, \xi_1 \ll 1$) и разветвленные ($\xi_2 \sim \xi_3 \sim \xi_4$) конфигурации. Отметим, что количественные соотношения между величинами ξ_m могут весьма существенно различаться в зависимости от значений параметров модели. Однако указанная тенденция сохраняется: при увеличении объемной доли мономера «ветвистость» полимерных цепей увеличивается. Этот факт также хорошо иллюстрирует зависимость конверсии от концентрации, имеющая вид монотонно возрастающей функции при любых температурах (см. ниже рис. 4*а, б*).

Из зависимостей $\xi_m(T)$ четко прослеживается следующее важнейшее свойство:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \xi_0 \neq 1, \quad \lim_{T \rightarrow \infty} \xi_{m \neq 0} \neq 0,$$

т. е. даже при высоких температурах конечная доля мономеров остается в связанном состоянии (см.

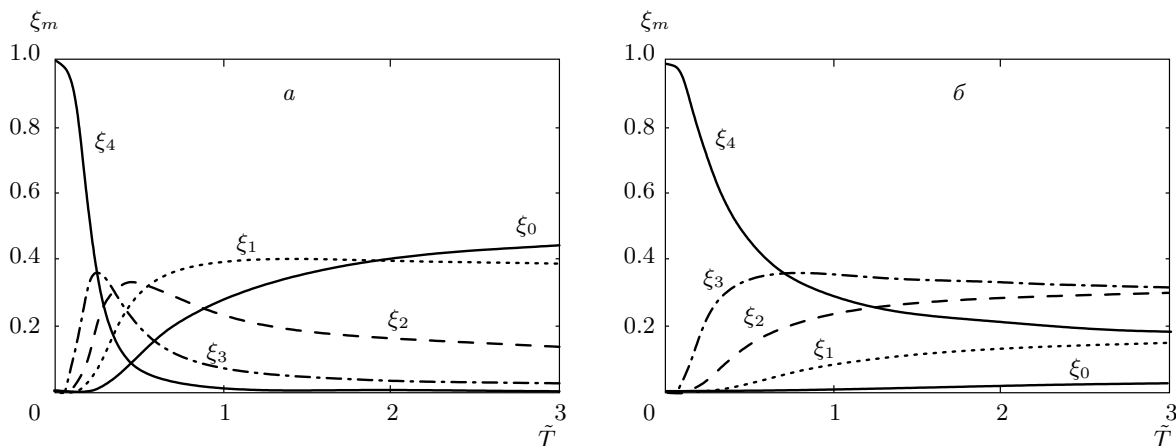


Рис. 3. Зависимости долей ξ_m мономеров, имеющих m связей, от приведенной температуры при двух значениях объемной доли мономеров: $a - \phi = 0.1$; $b - \phi = 0.9$. Расчеты выполнены при $f = 4$, $\chi = 0$, $\rho = 0.8$

также зависимости конверсии от температуры на рис. 4*б,г*). При этом предельные значения указанных величин существенно зависят от объемной доли и других параметров (особенно жесткости ρ связей). Данное свойство является следствием термообратимости химических связей: при любых температурах существует ненулевая вероятность такой связи, однако время ее жизни τ_{bond} стремится к нулю при стремлении температуры к бесконечности:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \tau_{bond} = 0.$$

Данные свойства играют определяющую роль в формировании физического геля и могут приводить к наличию термообратимого перколяционного кластера даже при высоких температурах (см. следующий раздел).

4. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ И ПЕРЕХОД ЗОЛЬ-ГЕЛЬ

4.1. Критерий перехода золь-гель и смешанная перколяционная задача

Анализ структурных характеристик, приведенный выше, позволяет сделать важные качественные выводы о глобальных характеристиках структуры пространственной сети. Однако, оставаясь в рамках приближения однородного среднего поля, не удается выяснить главный вопрос: при каких условиях в системе образуется бесконечный перколяционный кластер, т. е. происходит ПЗГ? Исследование данного вопроса требует изучения пространственных корреляций.

Для определения критерия наступления перколяционного перехода воспользуемся приемом, предложенным в работе [8]. Идея заключается в том, чтобы рассчитать корреляционную функцию $G(r - r')$ мономеров, принадлежащих связному кластеру, т. е. двух узлов, соединенных связным путем межмолекулярных связей. Критерием возникновения бесконечного перколяционного кластера будет служить расходимость корреляционного радиуса r_c функции G , т. е. условие $1/r_c = 0$. Если величина r_c при этом будет вычислена как функция температуры и объемной доли, то данное условие будет определять уравнение перколяционной линии в плоскости $T-\phi$.

Основная проблема заключается в том, что никакие комбинации корреляционных функций переменных (n, Ψ) исходного гамильтониана не позволяют выделить коррелятор связной цепи. Для его вычисления воспользуемся приемом, заключающимся во введении в исходный гамильтониан спиновых переменных с числом компонент, стремящимся к нулю, аналогичных используемым в $n = 0$ -модели [8]. Использование таких спинов позволяет обойти указанную проблему и получить искомую корреляционную функцию и критерий ПЗГ. Детали расчетов можно найти в Приложении С. В данном разделе сосредоточимся на анализе полученного уравнения.

Итак, условие расходимости r_c для коррелятора связанной цепи, вычисленного в гауссовом приближении, приводит к уравнению

$$1 - \frac{5}{4}\lambda A + A^2 - \frac{1}{8}\lambda A^3 = 0. \tag{21}$$

Здесь $A = \exp(-U/T)\Psi^2$; $\lambda = (R_2/R_1)^3$ — геометри-

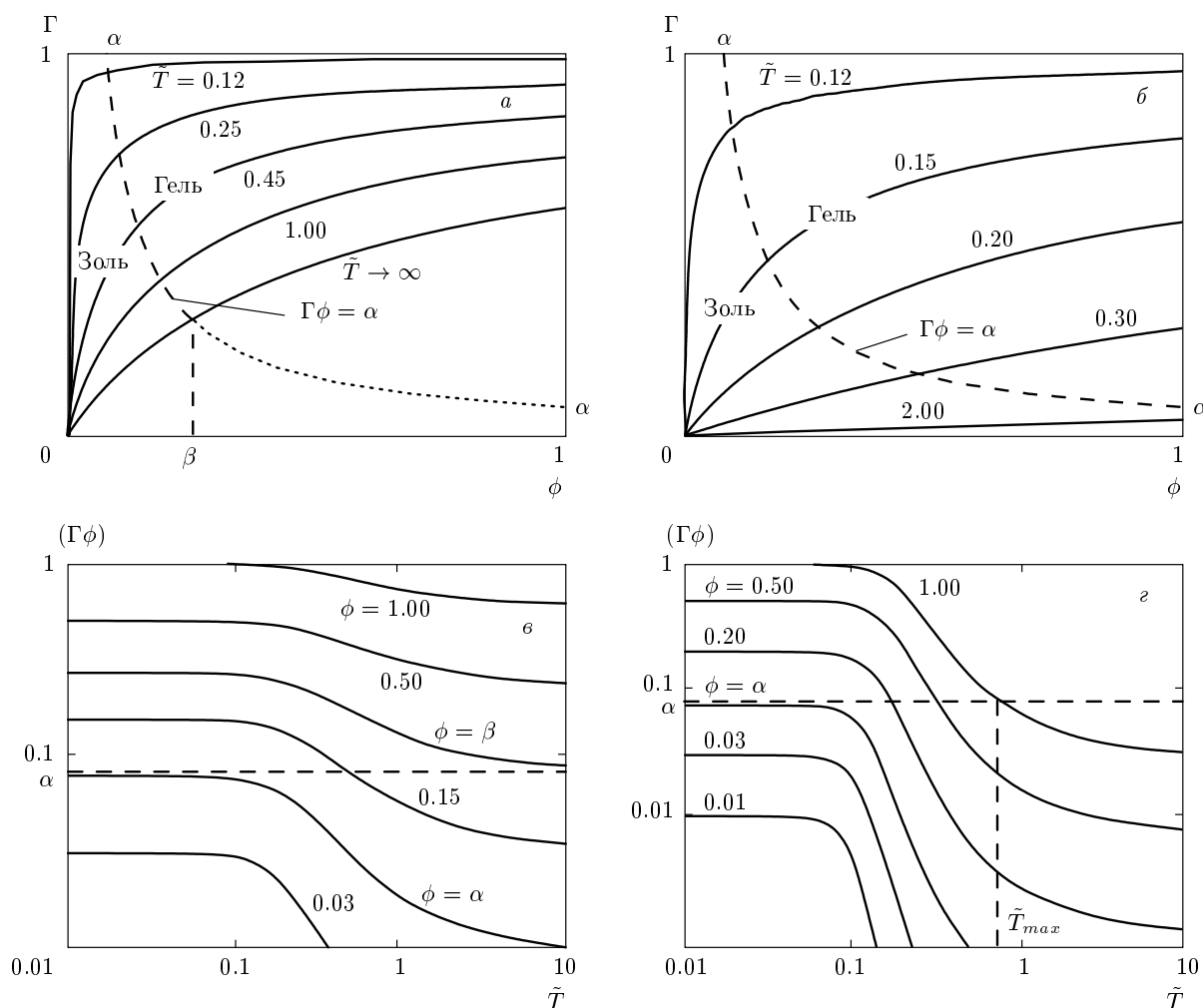


Рис. 4. Зависимости конверсии Γ от объемной доли (*a, б*) и удельной конверсии $\Gamma\phi$ от приведенной температуры (*в, г*) для $\rho = 0.8, \chi = 0$ (*a, в*) и $\rho = 0.1, \chi = 0$ (*б, г*). Пунктирная линия на плоскости Γ - ϕ представляет критическую линию для ПЗГ, определяемую уравнением (22), а штриховая линия ограничивает фактическую область существования геля с учетом ограниченного убывания конверсии с ростом температуры

ческий фактор, определяющий плотность упаковки частиц, R_1 и R_2 — соответственно радиусы первой и второй координационных сфер.

Уравнение (21) можно разрешить относительно A :

$$A = z_i(\lambda),$$

где зависимость $z_i(\lambda)$ определяется формулами Кардано. В дальнейшем будем выделять из множества решений $z_i(\lambda)$ единственную ветвь, дающую действительные решения и обозначать ее просто как $z(\lambda)$. Тогда с учетом (18) решение уравнения (21) можно представить в виде

$$\Gamma\phi = \alpha, \tag{22}$$

где $\alpha = \gamma z(\lambda)/2f$ — константа, определяемая геометрией решетки и функциональностью мономеров.

Для того чтобы выяснить смысл уравнения (22), необходимо обратиться к теории перколяции. Рассматриваемая нами задача об определении критерия ПЗГ по постановке совпадает со смешанной коррелированной перколяционной задачей [6]. Основной целью в смешанной задаче является определение критической линии на плоскости $p_s - p_b$, отделяющей область существования бесконечного кластера (p_s и p_b — соответственно вероятности занятости узла и образования связи между двумя узлами).

Применяя изложенную терминологию к рассматриваемой нами задаче, можно заключить, что аналогом вероятности p_s будет являться объемная доля

ϕ , вероятности образования связи p_s соответствует конверсия Γ , а параметр α играет роль порога перколяции как для чистой задачи узлов (p_{cs}), так и для чистой задачи связей (p_{cb}). Таким образом, уравнение (22) может быть интерпретировано как уравнение критической линии $p_s p_b = \alpha$ в смешанной задаче перколяции при $p_{cs} = p_{cb} = \alpha$. Отметим, что при данном условии известные приближенные формулы, предложенные в работах [28, 29] для описания критических линий, совпадают с выражением (22).

4.2. Линия перехода золь–гель в плоскости $T-\phi$

Применим теперь уравнение (22) к анализу линии ПЗГ в плоскости $T-\phi$. Из этого уравнения видно, что поведение данной кривой полностью определяется характером зависимости конверсии Γ от температуры и объемной доли. Здесь возможны два существенно различных режима, определяемых значением параметра ρ , имеющего смысл жесткости химической связи (см. формулу (5)). Рассмотрим зависимости конверсии от объемной доли ϕ и приведенной температуры $\tilde{T} = T/U$ при различных значениях ρ (рис. 4).

Оказывается, что чем меньше значение ρ , тем более резко изменяются структурные характеристики (в том числе и Γ) с изменением температуры. При $\rho \sim 1$ (гибкие цепи) зависимость $\rho(T)$ достаточно слабая, поэтому при определенном значении $\phi = \beta$ выполняется условие $\lim_{T \rightarrow \infty} \beta \Gamma(T, \beta) = \alpha$. Это означает, что $\Gamma \phi > \alpha$ при $\phi > \beta$ для любых температур, т. е. система будет находиться в постгелевом режиме. Из рис. 4в видно наличие еще одной предельной концентрации $\phi = \alpha$, удовлетворяющей условию $\lim_{T \rightarrow 0} \alpha \Gamma(T, \alpha) = \alpha$. Это означает, что при $\phi < \alpha$ перколяционный переход не наблюдается ни при каких температурах, т. е. в данном случае α имеет смысл порога перколяции для «чистой» задачи узлов. Эти особенности также ясно прослеживаются из анализа семейства зависимостей $\Gamma(\phi)$ при различных температурах (рис. 4а). Отметим, что в данном случае за счет ограниченного убывания конверсии с ростом температуры область существования геля занимает большую площадь на плоскости $\Gamma-\phi$, чем область, задаваемая условием $\Gamma \phi > \alpha$ (ср. штриховую и пунктирную линии на рис. 4а). Характерный вид перколяционной линии в плоскости $T-\phi$ представлен выше на рис. 2а,б совместно с фазовой диаграммой. Указанные особенности позволяют назвать данный тип линии ПЗГ линией с максимальной концентра-

цией $\phi_{max} = \beta$. Кривые такого типа были получены в работах [8, 13].

Принципиально иная картина наблюдается для случая жестких цепей при $\rho \ll 1$ (рис. 4б,г), когда конверсия убывает с температурой достаточно резко. В этом случае максимальная концентрация β отсутствует, однако имеет место характерная температура T_{max} , при которой $\Gamma(T_{max}, 1) = \alpha$, т. е. при $T > T_{max}$ перколяционный переход не наблюдается ни при каких значениях ϕ . Минимальная концентрация α при этом также имеет место. Область существования геля на плоскости $\Gamma-\phi$ в этом случае описывается уравнением (22) и имеет такой же вид, как для смешанной перколяционной задачи. Перколяционная линия в координатах $T-\phi$ для данного случая изображена выше на рис. 2в и может быть названа линией с максимальной температурой. Линии такого типа рассматривались в работах [6, 16].

4.3. Конкуренция гелеобразования и расслоения

Рассмотрим теперь еще один важный вопрос: взаимное положение линии ПЗГ и бинадали, ограничивающей двухфазную область на плоскости $T-\phi$. Наиболее интересным здесь является тот факт, что линия ПЗГ при определенной температуре T_{cross} всегда пересекает бинадаль и продолжается в двухфазную область (см. рис. 2). Другими словами, в определенном температурном интервале имеет место конкуренция гелеобразования и расслоения, которая обуславливает возможность существования нескольких сценариев ПЗГ.

1) При $T > T_{cross}$ ПЗГ будет протекать непрерывно без каких-либо термодинамических проявлений. Данный сценарий может быть назван равновесным гелеобразованием [5], поскольку формирование сети протекает через последовательность равновесных состояний.

2) При $T < T_{cross}$ ПЗГ будет сопровождаться расслоением, т. е. протекать как фазовый переход первого рода. При этом предполагается, что процесс происходит в таких условиях, что расслоение может быть доведено до равновесного состояния, соответствующего фазовой диаграмме.

3) Наконец, при $T < T_{cross}$ возможен еще один сценарий, когда образованная в процессе расслоения гель-фаза испытывает динамическую остановку (dynamical arrest), что приводит к «замерзанию» системы в неравновесном состоянии. Данный сценарий называют прерванным фазовым разделением (interrupted phase separation) или останов-

ленным спиноподальным распадом (arrested spinodal decomposition) [5].

Подробный анализ перечисленных режимов может быть проведен только с учетом динамики и поэтому выходит за рамки данной работы.

Интересно также проанализировать взаимное положение концентрации ϕ_{cross} , при которой линия ПЗГ пересекает бинодаль, и критической концентрации ϕ_c , соответствующей максимуму купола расслоения. На всех диаграммах, представленных в данной работе, изображен наиболее часто встречающийся случай, когда $\phi_{cross} < \phi_c$, так что в системе возможны два типа двухфазных равновесий: золь–гель и гель–гель. Однако, варьируя параметры модели, легко получить случай, когда $\phi_{cross} > \phi_c$ и, следовательно, может наблюдаться также и равновесие между двумя различными золь-фазами, а также специфический случай $\phi_{cross} = \phi_c$, когда золь- и гель-фазы всегда существуют раздельно при температуре ниже критической. Параметром, наиболее чувствительным к сдвигу линии ПЗГ вдоль оси ϕ , т. е. к изменению значений α и β , является плотность упаковки частиц λ . При этом наблюдается следующая тенденция: увеличение λ приводит к уменьшению α и к смещению линии ПЗГ влево. Данный результат вполне очевиден из общих соображений: для более рыхлой структуры (с большим λ) порог перколяции α должен быть меньше.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе была предложена общая статистическая модель описания сетеподобных систем. В основе модели лежит представление суммы статистических весов всевозможных конфигураций термообратимой сети в виде функционального интеграла по скалярному полю. В предложенной модели не делается никаких предположений относительно несущественных или доминирующих структур, поскольку в статистической сумме учитываются все возможные конфигурации с правильными статистическими весами.

Решение модели в приближении среднего поля демонстрирует возможность проявления в гелеобразующих системах двух типов фазовых переходов первого рода: стандартного макроскопического расслоения структурного фазового перехода, связанного с изменением конфигурации пространственной сети, а также ПЗГ, связанного с появлением термообратимого перколяционного кластера, образованного химически связанными мономерами.

В качестве главного объекта исследования был выбран раствор мономеров, имеющих f функциональных групп и способных образовывать термообратимые химические связи. Для данной системы был проведен анализ термодинамических и структурных свойств, основные результаты которого отражены на рис. 2.

Полученная фазовая диаграмма раствора мономер–растворитель представляет собой классический купол расслоения с верхней критической точкой. Однако поведение бинодали при низких температурах может существенно изменяться. Если в системе имеет место только химическое взаимодействие, то, благодаря его насыщенности, в плоскости температура–объемная доля всегда присутствует конечная область гомогенности при сколь угодно низких температурах (рис. 2а). При добавлении сколь угодно малого объемного взаимодействия купол расслоения приобретает классический для теории растворов вид (рис. 2б).

Исследование свойств ПЗГ позволило выявить следующие основные особенности.

1) Сам по себе ПЗГ является чисто топологическим переходом, не сопровождаемым никакими термодинамическими особенностями, однако при низких температурах перколяционная линия всегда пересекает бинодаль и продолжается в двухфазную область. В данном диапазоне температур ПЗГ будет сопровождаться расслоением и, следовательно, протекать как фазовый переход первого рода.

2) При варьировании параметра ρ , характеризующего жесткость химических связей, наблюдаются два существенно различных режима поведения линии ПЗГ в плоскости $T-\phi$. Для гибких связей, когда $\rho \sim 1$, имеется два характерных значения, $\phi = \alpha$ и $\phi = \beta$. При $\phi < \alpha$ ПЗГ не проявляется ни при каких температурах, а при $\phi > \beta$, напротив, имеет место даже при $T \rightarrow \infty$ (рис. 2а,б). Для жестких цепей, когда $\rho \ll 1$, наблюдается иная ситуация: минимальная концентрация α по-прежнему имеет место, максимальная концентрация β отсутствует, однако имеет место характерная температура T_{max} , выше которой ПЗГ не наблюдается ни при каких значениях ϕ (рис. 2в). Указанные режимы, рассматривавшиеся ранее различными авторами раздельно, в данной работе получаются в рамках единого подхода.

Подводя итог, следует сказать, что рассмотренная модель является удобным и универсальным инструментом исследования свойств сетеподобных систем. В данной работе показано, что в рамках предлагаемого формализма можно воспроизвести основные результаты, полученные ранее

при исследовании структуры и термодинамики термообратимых гелеобразующих систем.

Авторы благодарны М. Г. Васину и Г. М. Рушакову за содержательную дискуссию, способствовавшую улучшению работы. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 07-03-96102-г_урал_a, 07-02-96045-г_урал_a, 07-02-00110-a), а также Фондов ОАО «ММК», ИТЦ «Аусферр» и ФНиО «Интелс» (грант № 57-08-01).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА МОДЕЛИ

Наша задача — показать, что выражения (3) и (12) эквивалентны. Статистическую сумму (12) можно записать в виде

$$Z = \sum_{\{n\}} \exp(-H_{lg} \{n\}) Z_{\Psi} \{n\}. \quad (A.1)$$

Здесь $Z_{\Psi} \{n\}$ выражает результат функционального интегрирования по Ψ в формуле (12). Сравнивая выражения (3) и (A.1) видим, что необходимо доказать тождество

$$Z_{\Psi} \{n\} = I \{n\} Z_{chain}.$$

Перепишем $Z_{\Psi} \{n\}$ в виде

$$Z_{\Psi} \{n\} = \int D\Psi \exp(-H_0 \{\Psi\}) \times \prod_r \sum_{\alpha} n_r^{\alpha} [1 + \zeta_{\alpha} P_r(\Psi)],$$

или, учитывая условия нормировки (1) и определение ζ ,

$$Z_{\Psi} \{n\} = \int D\Psi \exp(-H_0 \{\Psi\}) \times \prod_r [1 + n_r^0 P_r(\Psi)]. \quad (A.2)$$

Структуру полинома $P_r(\Psi)$ можно наглядно представить, изобразив различные совокупности «стрелок», направленных от узла r к серединам соседних ребер и указывающих на все возможные комбинации зацеплений, которые могут быть образованы данным узлом со своими ближайшими соседями, причем единице соответствует несвязанное состояние (рис. 5). Концы данных стрелок определяют точки, в которых заданы скалярные поля.

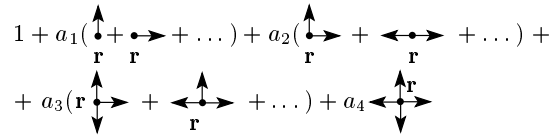


Рис. 5. Схематическое изображение структуры полинома (11) в виде набора стрелок, выходящих от данного узла r к серединам окружающих его ребер, в которых заданы скалярные поля Ψ_{r+i}

Раскрывая в (A.2) выражение в квадратных скобках, получим различные комбинации произведений вида

$$\underbrace{(n_r^0 a_2 \Psi_{r+i} \Psi_{r+j}) (n_{r'}^0 a_1 \Psi_{r'+k}) \dots (n_{r''}^0 a_2 \Psi_{r''+m} \Psi_{r''+n})}_{N}. \quad (A.3)$$

Каждое такое выражение представляет собой произведение различных комбинаций полей Ψ (или соответствующих стрелок), заданных на ребрах, сопряженных с каждым из узлов. Интегрирование такого произведения по Ψ с гауссовым весом $\exp(-H_0)$, согласно теореме Вика, дает всевозможные комбинации произведений парных корреляторов вида

$$\begin{aligned} \langle \Psi_p \Psi_{p'} \rangle_{H_0} &= \langle \Psi_{r+i} \Psi_{r'+j} \rangle_{H_0} = \\ &= \int D\Psi \exp\left(-\frac{K}{2} \sum_{r,k} \Psi_{r+k}^2\right) \Psi_{r+i} \Psi_{r'+j} = \\ &= \left(\frac{K}{2} \pi\right)^{\gamma N/2} \int \left(\prod_p d\Psi_p\right) \times \\ &\times \exp\left(-\frac{K}{2} \sum_p \Psi_p^2\right) \Psi_p \Psi_{p'} = \delta_{pp'} K^{-1}, \quad (A.4) \end{aligned}$$

где

$$\delta_{pp'} = \begin{cases} 1, & p = p', \\ 0, & p \neq p'. \end{cases}$$

Видно, что такой коррелятор не равен нулю, только если математическая степень Ψ_p в произведении (A.3) равна двум (т. е., если ориентации стрелок для двух соседних мономеров противоположны). В этом случае такому состоянию соответствует статистический вес $K^{-1} = \exp(U/T)$ и мы говорим, что между мономерами образовалась связь (рис. 6). Если же каждой стрелке (полю на ребре) в каком-либо произведении вида (A.3) найдется соответствующая пара, то такая конфигурация имеет статистический вес $\exp(LU/T) a_1^{N_1} \dots a_f^{N_f}$, где L —

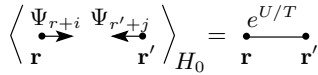


Рис. 6. Графическое пояснение к формуле (A.4)

суммарное количество всех связей в данной конфигурации; N_1, N_2, \dots, N_f — количество мономеров с соответствующим числом связей.

Таким образом, интегрирование каждого произведения вида (A.3) дает статистический вес микро-состояния, соответствующего одной из возможных комбинаций совокупности химических связей между мономерами. Подобные комбинации удобно изображать в виде диаграмм, обозначая каждое выражение вида (A.4) черточкой, соединяющей данные узлы (см. рис. 6). Каждый такой граф дает наглядное представление сети направленных связей, которые могут возникать при данной конфигурации переменных $\{n\}$, т. е. при фиксированном расположении элементов на решетке. Функциональный интеграл в (A.1), очевидно, дает сумму статистических весов всех таких конфигураций и в точности соответствует выражению (4). Напомним также, что в силу (A.2) каждому узлу r , несущему стрелку (т. е. способному образовывать связь), соответствует множитель n_r^0 . Таким образом, соответствующая конфигурация связей дает ненулевой вклад, если каждый узел занят мономером, т. е. вдоль каждой цепи $n_r^0 = 1$. Этот факт объясняет наличие множителя $I\{n\}$ в выражении (3).

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ВЫЧИСЛЕНИЯ В ПРИБЛИЖЕНИИ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

Вычислим статистическую сумму (A.1) в приближении среднего поля. Прежде всего отметим, что расположение компонентов в узлах решетки определяется наборами значений

$$\{n_{r_1}^{\alpha_1}, \dots, n_{r_N}^{\alpha_N}\},$$

подчиненных дополнительным условиям

$$\sum_r n_r^\alpha = N_\alpha, \quad \sum_{r,\alpha} n_r^\alpha = \sum_\alpha N_\alpha = N,$$

где N_α — число компонентов сорта α , N — полное число всех компонентов в системе (число узлов решетки). Поэтому удобнее ввести химические потенциалы μ_r^α компонентов и, сняв ограничивающие

условия на выбор величин n_r^α , рассчитывать большую каноническую сумму

$$Z(T, \mu_\alpha) = \sum_{\{n\}} \int D\Psi \times \exp \left[- \left\{ H \{n, \Psi\} - \sum_{r,\alpha} \mu_r^\alpha n_r^\alpha \right\} \right]. \quad (B.1)$$

Помимо вычисления термодинамических функций выражение (B.1) можно использовать в качестве производящего функционала для различных средних. Так, например, средние значения n_r^α , определяющие локальные объемные плотности соответствующего компонента, определяются как

$$\phi_r^\alpha = \bar{n}_r^\alpha = \frac{\delta \ln Z(T, \mu_\alpha)}{\delta \mu_r^\alpha}. \quad (B.2)$$

Для дальнейших вычислений удобно воспользоваться преобразованием Хаббарда-Стратоновича:

$$\exp \left[\frac{1}{2} \sum_{rr',\alpha\beta} n_r^\alpha J_{rr'}^{\alpha\beta} n_{r'}^\beta \right] = \int D\varphi \times \exp \left[- \frac{1}{2} \sum_{rr',\alpha\beta} \varphi_r^\alpha J_{\alpha\beta;rr'}^{-1} \varphi_{r'}^\beta + \sum_{r,\alpha} n_r^\alpha \varphi_r^\alpha \right], \quad (B.3)$$

где

$$D\varphi = (2\pi)^{-MN/2} (\det J)^{-M/2} \prod_{r,\alpha} D\varphi_r^\alpha,$$

φ_r^α — сопряженное скалярное поле. Использование (B.3) диагонализует статистическую сумму по переменным n_r^α , что позволяет провести суммирование и свести задачу к вычислению функционального интеграла:

$$Z(T, \mu_\alpha) = \int D\varphi D\Psi \exp(-H\{\varphi, \Psi\}), \quad (B.4)$$

$$H\{\Psi, \varphi\} = \frac{1}{2} \sum_{rr',\alpha\beta} \varphi_r^\alpha J_{\alpha\beta;rr'}^{-1} \varphi_{r'}^\beta + \frac{K}{2} \sum_p \Psi_p^2 - \sum_r \ln \sum_\alpha \exp(\mu_r^\alpha + \varphi_r^\alpha) [1 + \zeta_\alpha P_r(\Psi)]. \quad (B.5)$$

Вычислим интеграл (B.4) методом перевала, что будет соответствовать приближению среднего поля. Уравнения для нахождения среднеполевой конфигурации $\{\bar{\varphi}_\alpha, \bar{\Psi}\}$ имеют вид

$$\frac{\delta H\{\varphi, \Psi\}}{\delta \Psi_p} = 0, \quad \frac{\delta H\{\varphi, \Psi\}}{\delta \varphi_r^\alpha} = 0. \quad (B.6)$$

Используя выражение (В.2), легко показать, что

$$\sum_{r'\beta} J_{\alpha\beta;r'r'}^{-1} \bar{\varphi}_{r'}^\beta = \bar{n}_r^\alpha = \phi_r^\alpha. \quad (\text{В.7})$$

Данное выражение позволяет переписать задачу в переменных ϕ_r^α , обладающих ясным физическим смыслом.

Ограничиваясь рассмотрением однородных конфигураций, т. е., полагая $\bar{\Psi}_p = \Psi$, $\mu_r^\alpha = \mu_\alpha$, $\bar{\phi}_r^\alpha = \phi_\alpha$, из (В.6) получим

$$\frac{\gamma K}{2} \Psi = \phi_0 \frac{R'(\Psi)}{1 + R(\Psi)}, \quad (\text{В.8})$$

$$\begin{aligned} \phi_\alpha = & \frac{\exp\left(\sum_{\beta} \tilde{J}_{\alpha\beta} \phi_\beta + \mu_\alpha\right) [1 + \zeta_\alpha R(\Psi)]}{\sum_{\alpha} \exp\left(\sum_{\beta} \tilde{J}_{\alpha\beta} \phi_\beta + \mu_\alpha\right) [1 + \zeta_\alpha R(\Psi)]}, \quad (\text{В.9}) \end{aligned}$$

где

$$R(\Psi) = a_1 \gamma \Psi + a_2 \frac{\gamma(\gamma-1)}{2} \Psi^2 + \dots + a_f C_\gamma^f \Psi^f,$$

$\tilde{J}_{\alpha\beta} = \gamma E_{\alpha\beta}/T$, γ — число ближайших соседей каждого узла.

Используя выражение

$$\Omega(T, \mu_\alpha) = -T \ln Z(T, \mu_\alpha),$$

получим в рассматриваемом приближении удельный термодинамический потенциал, который является неравновесным по отношению к переменным Ψ, ϕ_α . Таким образом, в качестве внешних параметров выступают температура и химические потенциалы, а равновесные значения

$$\Psi^{(0)} = \Psi^{(0)}(T, \mu_\alpha), \quad \phi_\alpha^{(0)} = \phi_\alpha^{(0)}(T, \mu_\alpha)$$

определяются из решения уравнений (В.8), (В.9). Для дальнейших целей будет удобней использовать в качестве внешних параметров набор $\{T, \phi_\alpha\}$ и соответствующий ему термодинамический потенциал — свободную энергию $F = \Omega + \sum_{\alpha} \mu_\alpha \phi_\alpha$. Окончательно получим

$$\begin{aligned} F(T, \phi_\alpha; \Psi) = & -\frac{\gamma}{2} \sum_{\alpha\beta} E_{\alpha\beta} \phi_\alpha \phi_\beta + T \frac{\gamma K}{4} \Psi^2 + \\ & + T \sum_{\alpha} \phi_\alpha \ln \frac{\phi_\alpha}{1 + \zeta_\alpha R(\Psi)}. \end{aligned}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ С

РАСЧЕТ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ

Рассчитаем корреляционную функцию мономеров, принадлежащих связному кластеру и получим уравнение, определяющее критерий ПЗГ в рассматриваемой системе.

Для того чтобы решить поставленную задачу, необходимо преобразовать исходную модель, добавив в гамильтониан дополнительные спиновые слагаемые. При этом удобно сразу избавиться от дискретных переменных n_r^α и взять за основу гамильтониан (В.5) с сопряженными полями φ_r^α . Ограничимся частным случаем мономеров с четырьмя функциональными группами, $f = 4$. Рассмотрим гамильтониан

$$\begin{aligned} H\{\Psi, \varphi, S\} = & \frac{1}{2} \sum_{r,r'} \varphi_r^\alpha J_{rr';\alpha\beta}^{(-1)} \varphi_{r'}^\beta + \\ & + \frac{K}{2} \sum_{r,i} \Psi_{r+i}^2 + \sum_r \boldsymbol{\eta}_r \cdot \mathbf{S}_r - \\ & - \sum_r \ln \sum_{\alpha} \exp(\mu_r^\alpha + \varphi_r^\alpha) [1 + \zeta_\alpha P(\Psi, S)], \quad (\text{С.1}) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} P(\Psi, S) = & a_1 \sum_i \Psi_{r+i} (1 + \mathbf{S}_r \mathbf{S}_{r+2i}) + \\ & + a_2 \sum_{i,j} \Psi_{r+i} \Psi_{r+j} (1 + \mathbf{S}_r \mathbf{S}_{r+2i} + \mathbf{S}_r \mathbf{S}_{r+2j}) + \dots \\ & \dots + a_4 \sum_{i,j,k,m} \Psi_{r+i} \dots \Psi_{r+m} (1 + \mathbf{S}_r \mathbf{S}_{r+2i} + \dots \\ & \dots + \mathbf{S}_r \mathbf{S}_{r+2m}). \quad (\text{С.2}) \end{aligned}$$

Здесь $\mathbf{S}_r = S_r^\alpha$ — n -компонентный изотопический спин, нормированный условием $\sum_{\alpha} (S_r^\alpha)^2 = n$; $\boldsymbol{\eta}_r = \boldsymbol{\eta}_r^\alpha$ — вспомогательное поле источника. Здесь и далее в этом разделе вводим правило суммирования по повторяющимся индексам.

Статистическая сумма (В.4) принимает вид

$$Z = \text{Tr} \int D\varphi D\Psi \exp[-H\{\Psi, \varphi, S\}]. \quad (\text{С.3})$$

Здесь $\text{Tr}(\dots)$ означает усреднение по ориентациям спинов в изотопическом пространстве,

$$\text{Tr}(\dots) = \frac{\int (\dots) \prod_r d\Omega_r}{\int \prod_r d\Omega_r},$$

где $d\Omega_r$ — элемент телесного угла.

Переменные S_r^α обладают важным свойством: при $n \rightarrow 0$ парный коррелятор имеет вид

$$\text{Tr}(S_r^\alpha S_{r'}^\beta) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{rr'}, \quad (\text{C.4})$$

причем все остальные корреляторы равны нулю [8].

Добавление спиновых переменных в исходную модель приводит к тому, что в статистической сумме помимо полимерных цепочек появляются спиновые цепочки, обладающие следующими свойствами.

- 1) Спиновые зацепления возникают только между узлами, имеющими связь посредством поля Ψ . Другими словами, спиновые цепочки могут возникать только на «основании» из полимерных цепей.
- 2) Спиновые цепочки всегда связные и не имеют ветвлений.
- 3) При $\eta \rightarrow 0$ вклады всех спиновых конфигураций исчезают, т. е. статистическая сумма (C.3) переходит в исходную (B.4).

Перечисленные свойства позволяют использовать статистическую сумму (C.3) в качестве производящего функционала для вычисления корреляционных функций. Так, например, можно показать, что

$$\frac{1}{2} \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z(\eta)}{\partial \eta_r^1 \partial \eta_{r'}^1} = G(r - r'), \quad (\text{C.5})$$

где $G(r - r')$ — корреляционная функция мономеров, находящихся в точках r и r' , и принадлежащих связному полимерному кластеру. Очевидно, что исследование свойств данной функции позволяет сделать вывод о наличии или отсутствии в системе бесконечного перколяционного кластера, т. е. судить о наступлении ПЗГ.

Наша ближайшая задача — вычисление производящего функционала $Z(\eta)$ и функции G в гауссовом приближении. Рассмотрим флуктуации полей (Ψ, φ) около среднеполевых значений:

$$\Psi_{r+i} = \Psi + \delta\Psi_{r+i}, \quad \varphi_r^\alpha = \varphi^\alpha + \delta\varphi_r^\alpha.$$

Считая флуктуации полей малыми, разложим $H(\Psi, \varphi, S)$ в ряд с точностью до членов второго порядка по $(\delta\Psi, \delta\varphi)$. При этом равенство (C.4) позволяет ограничиться вторым порядком также и по спиновым переменным. После несложных, но громоздких вычислений получим

$$H = H_{MF}(\Psi, \varphi) + H_1\{\delta\Psi, \delta\varphi\} + H_2\{\delta\Psi, \delta\varphi, S\}. \quad (\text{C.6})$$

Здесь $H_{MF}(\Psi, \varphi)$ — гамильтониан в приближении среднего поля, по форме совпадающий с (B.5), но

с учетом того, что под (Ψ, φ) здесь понимаются среднеполевые значения; $H_1\{\delta\Psi, \delta\varphi\}$ — флуктуационный гамильтониан исходной модели, не зависящий от спинов, который можно использовать для расчета флуктуационных поправок к приближению среднего поля, а также для изучения пространственных корреляций (например, среднее $\langle \varphi_r \varphi_{r'} \rangle_{H_1}$ определяет корреляционную функцию плотности, фурье-образ которой дает структурный фактор, определяемый из экспериментов по рассеянию). Поскольку в данной работе подобные расчеты не выполняются, мы не будем выписывать явного вида данного слагаемого. Наконец, $H_2\{\delta\Psi, \delta\varphi, S\}$ содержит все слагаемые, зависящие от спиновых переменных. Именно данный член мы будем использовать для расчета корреляционной функции (C.5). Он имеет вид

$$H_2\{\delta\Psi, \delta\varphi, S\} = -\frac{1}{2} \sum_{r,i} M_{r,i} \mathbf{S}_r \cdot \mathbf{S}_{r+i} + \frac{K^2 \Psi^4}{8} \sum_{r,i \neq j} (\mathbf{S}_r \cdot \mathbf{S}_{r+2i})(\mathbf{S}_r \cdot \mathbf{S}_{r+2j}) + \frac{K^2 \Psi^4}{8} \sum_{r,i \neq j} (\mathbf{S}_r \cdot \mathbf{S}_{r+2i})^2 - \sum_r \boldsymbol{\eta}_r \cdot \mathbf{S}_r, \quad (\text{C.7})$$

$$M_{r,i} = K \Psi^2 + \frac{K}{2} \Psi \left(1 - \frac{K}{2} \Psi^2 \right) \delta\Psi_{r+i} + \left(\frac{\phi_0 \Psi}{\gamma(\gamma-1)} \frac{P''(\Psi)}{1+P(\Psi)} - \frac{K^2}{4} \Psi^3 \right) \times \sum_{j \neq i} \delta\Psi_{r+j} + \frac{K}{2} \Psi^2 \delta\varphi_r^0. \quad (\text{C.8})$$

Можно показать, что для вычисления искомой корреляционной функции в гауссовом приближении члены вида $\mathbf{S}_r \cdot \mathbf{S}_r$ во втором и третьем слагаемом в (C.7) несущественны. Тогда H_2 принимает вид

$$H_2\{\delta\Psi, \delta\varphi, S\} = -\frac{1}{2} \sum_{r,i} M_{r,i} \mathbf{S}_r \cdot \mathbf{S}_{r+i} + \frac{K^2 \Psi^4}{8} \sum_{r,i \neq j} \mathbf{S}_{r+2i} \cdot \mathbf{S}_{r+2j} - \sum_r \boldsymbol{\eta}_r \cdot \mathbf{S}_r. \quad (\text{C.9})$$

Перепишем данное выражение в виде

$$H_2\{\delta\Psi, \delta\varphi, S\} = -\frac{1}{2} \sum_{\langle r,k \rangle} L_{r,k} S_r^\alpha S_{r+k}^\alpha - \sum_r \eta_r^\alpha S_r^\alpha, \quad (\text{C.10})$$

где $\langle r, k \rangle$ означает суммирование по всем парам узлов, входящих в первую координационную сферу узла r . Элементы матрицы $L_{r,k}$ определяются следующим образом: $L_{r,k} = M_{r,k}$ для пар узлов, содержащих узел r и $L_{r,k} = -K^2\Psi^4/4$ для остальных (нецентральных) пар узлов. Выполним теперь суммирование по спиновым переменным:

$$Z_S = \text{Tr} \exp \left[\frac{1}{2} \sum_{\langle r,k \rangle} L_{r,k} S_r^\alpha S_{r+k}^\alpha + \sum_r \eta_r^\alpha S_r^\alpha \right].$$

Для этого удобно воспользоваться преобразованием Хаббарда–Стратоновича (здесь мы опускаем несущественный множитель перед интегралом):

$$\begin{aligned} & \exp \left[\frac{1}{2} \sum_{\langle r,k \rangle} L_{r,k} S_r^\alpha S_{r+k}^\alpha \right] = \\ & = \int D\chi \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{\langle r,k \rangle} L_{r,k} \chi_r^\alpha \chi_{r+k}^\alpha - \sum_{\langle r,k \rangle} L_{r,k} S_r^\alpha \chi_{r+k}^\alpha \right], \end{aligned}$$

где χ_r^α — сопряженное скалярное поле. Выполним суммирование по спином с помощью формулы (С.4), получим

$$\begin{aligned} H_2 \{ \delta\Psi, \delta\varphi, S \} &= \frac{1}{2} \sum_{\langle r,k \rangle} L_{r,k} \chi_r^\alpha \chi_{r+k}^\alpha - \\ & - \sum_r \ln \left[1 + \frac{1}{2} \sum_\alpha \left(\eta_r^\alpha - \sum_k L_{r,k} \chi_{r+k}^\alpha \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

Суммирование по $\langle r, k \rangle$ в формуле (С.11), удобнее представить в виде

$$\begin{aligned} H_2 \{ \delta\Psi, \delta\varphi, \chi \} &= \frac{1}{2} \sum_{r,f} M_{r,f} \chi_r^\alpha \chi_f^\alpha - \frac{K^2 \psi^4}{8} \sum_{r,s} \chi_r^\alpha \chi_s^\alpha - \\ & - \sum_r \ln \left\{ 1 + \frac{1}{2} \sum_\alpha \left[\eta_r^\alpha - \sum_f M_{r,f} \chi_f^\alpha + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{K^2 \psi^4}{4} \sum_s \chi_s^\alpha \right]^2 \right\}, \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

где $\sum_f(\dots)$ и $\sum_s(\dots)$ означают соответственно суммирование по узлам первой и второй координационной сфере узла r .

Уравнение для среднеполевой конфигурации переменной χ легко получить из условия $\delta H_2 / \delta \chi_r^\alpha = 0$. Можно показать, что решения данного уравнения обладают следующими свойствами

$$\bar{\chi}_r^\alpha = \bar{\chi}_r^\alpha(\eta), \quad \bar{\chi}_r^\alpha(0) = 0, \quad (\text{C.13})$$

$$\left. \frac{\partial \bar{\chi}_r^\alpha}{\partial \eta_r^\alpha} \right|_{\eta=0} \neq 0, \quad \left. \frac{\partial f(\bar{\chi}_r^\alpha)}{\partial \eta_r^\alpha} \right|_{\eta=0} = 0. \quad (\text{C.14})$$

Условие (С.13) означает, что среднее значение поля χ зависит от источника η и равно нулю при $\eta = 0$; условие (С.14) говорит о том, что при дифференцировании по η любой функции среднего значения χ , кроме линейной, получаем нуль при $\eta \rightarrow 0$. Данные условия позволяют исключить из производящего функционала слагаемые, обращающиеся в нуль при вычислении корреляционной функции по формуле (С.5). Также можно показать, что слагаемые вида $\delta\varphi \delta\Psi f(\eta)$, где f — произвольная функция, после интегрирования по флуктуациям дают вклад только в ядро производящего функционала и, следовательно, несущественны для расчета G . Указанные свойства позволяют удержать в (С.12) только слагаемые не выше второго порядка по χ , η и $\bar{\chi}$:

$$\begin{aligned} H_2 \{ \delta\chi \} &= \frac{a}{2} \sum_{r,f} (\delta\chi_r \delta\chi_f + \bar{\chi}_r \bar{\chi}_f) - \\ & - \frac{b}{2} \sum_{r,s} (\delta\chi_r \delta\chi_s + \bar{\chi}_r \bar{\chi}_s) + a \sum_{r,f} \bar{\chi}_r \delta\chi_f - b \sum_{r,s} \bar{\chi}_r \delta\chi_s + \\ & + A \sum_{r,f} \eta_r (\delta\chi_f + \bar{\chi}_f) - B \sum_{r,s} \eta_r (\delta\chi_s + \bar{\chi}_s), \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

где

$$A = M_{r,i} \Big|_{\delta\varphi=0}^{\delta\Psi=0} = K\Psi^2, \quad B = \frac{1}{4}A^2, \quad (\text{C.16})$$

$$a = A + A^3, \quad b = \frac{5}{4}A^2 + \frac{1}{8}A^4. \quad (\text{C.17})$$

Здесь и далее введены обозначения $\chi^1 = \chi$ и т. д. и не рассматриваются другие компоненты, поскольку в силу (С.5) они являются несущественными.

Дальнейшие вычисления для простоты проведем в континуальном пределе. В данном приближении заменяем суммирование по f и s интегрированием с некоторыми сферически-симметричными потенциалами, определяющими взаимодействие между соответственно элементами первой и второй координационной сфер. Приближению ближайших соседей на решетке будут соответствовать в континуальном пределе потенциалы, которые сохраняют приближенно постоянное значение в пределах соответствующей координационной сферы и резко убывают до нуля за ее пределами. Тогда гамильтониан (С.15) в импульсном представлении принимает вид

$$H_2 = \sum_k (\alpha_1 + \alpha_2 k^2) V_k - \sum_k (\beta_1 + \beta_2 k^2) W_k - \frac{1}{2} \sum_k \eta_k^2, \quad (\text{C.18})$$

где

$$V_k = \frac{a}{2} (\delta \chi_k^2 + \bar{\chi}_k^2) + (a \bar{\chi}_k^* + A \eta_k^*) \delta \chi_k + A \eta_k^* \bar{\chi}_k,$$

$$W_k = \frac{b}{2} (\delta \chi_k^2 + \bar{\chi}_k^2) + (b \bar{\chi}_k^* + E \eta_k^*) \delta \chi_k + E \eta_k^* \bar{\chi}_k,$$

$$\alpha_1 \propto R_1^3, \quad \alpha_2 \propto R_1^5, \quad \beta_1 \propto R_2^3, \quad \beta_2 \propto R_2^5,$$

R_1 и R_2 — радиусы первой и второй координационных сфер.

Вычисляя гауссовы интегралы по $\delta \chi$, получаем производящий функционал в импульсном представлении:

$$Z(\eta) = \exp \left[\frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{(d_1 + d_2 k^2)^2}{c_1 + c_2 k^2} + 1 \right) \eta_k \eta_k^* \right], \quad (\text{C.19})$$

где $c_i = \alpha_i a - \beta_i b$, $d_i = \alpha_i A - \beta_i E$, а $i = 1, 2$. Отсюда для искомой корреляционной функции получим

$$G(k) = \frac{(d_1 + d_2 k^2)^2}{c_1 + c_2 k^2} + 1. \quad (\text{C.20})$$

Положив $G^{-1}(0) = 0$, имеем $a - \lambda b = 0$, где $\lambda = (R_2/R_1)^3$. Учитывая (C.17), получаем уравнение (21).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Kirk, D. F. Othmer, J. I. Kroschwitz et al., *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, (1992).
2. www.sol-gel.com, www.isgs.org
3. A. N. Semenov and M. Rubinstein, *Macromolecules* **31**, 1373 (1998).
4. S. K. Kumar and J. F. Douglas, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 188301 (2001).
5. E. Zaccarelli, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 323101 (2007).
6. A. Coniglio, H. E. Stanley, and W. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 518 (1979); *Phys. Rev. B* **25**, 6805 (1982).
7. I. Erukhimovich, M. V. Thamm, and A. V. Ermoshkin, *Macromolecules* **34**, 5653 (2001).
8. A. G. Zilman and S. A. Safran, *Phys. Rev. E* **66**, 051107 (2002).
9. T. C. Lubensky and J. Isaacson, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 829 (1978); *Phys. Rev. A* **20**, 2130 (1979).
10. P. G. Debenedetti, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R1669 (2003).
11. C. A. Angell, R. D. Bressel, M. Hemmati et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1559 (2000).
12. M. Gordon and S. B. Ross-Murphy, *Pure Appl. Chem.* **43**, 1 (1975).
13. S. K. Kumar and A. Z. Panagiotopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5060 (1999).
14. T. F. A. de Greef and E. W. Meiler, *Nature* **453**, 171 (2008).
15. N. M. Sangeetha and U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.* **34**, 821 (2005).
16. F. Tanaka and A. Matsuyama, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2759 (1989).
17. F. Tanaka and W. H. Stockmayer, *Macromolecules* **27**, 3943 (1994).
18. R. E. Ryltcev and L. D. Son, *Physica A* **368**, 101 (2006).
19. L. D. Son, R. E. Ryltcev, V. E. Sidorov, and D. Sordelet, *Mat. Sci. Eng. A* **449–451**, 582 (2007).
20. L. D. Son, R. E. Ryltcev, and V. E. Sidorov, *J. Non-Cryst. Sol.* **353**(32), 10 (2007).
21. S. Sastry, P. G. Debenedetti, F. Sciortino, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **53**, 6144 (1996).
22. G. Franzese, M. I. Marque, and H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **67**, 011103 (2003).
23. A. Yu. Zakharov, M. A. Zakharov, and V. V. Lebedev, *Int. J. Quant. Chem.* **104**, 126 (2005).
24. P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Nature* **360**, 324 (1992).
25. G. Franzese and H. E. Stanley, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2201 (2002).
26. I. Saika-Voivod, F. Sciortino, and P. H. Poole, *Phys. Rev. E* **63**, 011202 (2000).
27. G. Gutierrez and J. Rogan, *Phys. Rev. E* **69**, 031201 (2004).
28. M. Yanuka and R. Englman, *J. Phys. A* **23**, L339 (1990).
29. Y. Y. Tarasivich and S. C. van der March, *Int. J. Mod. Phys. C* **10**, 1993 (1999).