# СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПЕРЕХОДОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ В СИСТЕМАХ С ТЕРМООБРАТИМЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ СВЯЗЯМИ

***Рыльцев Р.Е.***[1,2] ***, Сон Л.Д.***[2]

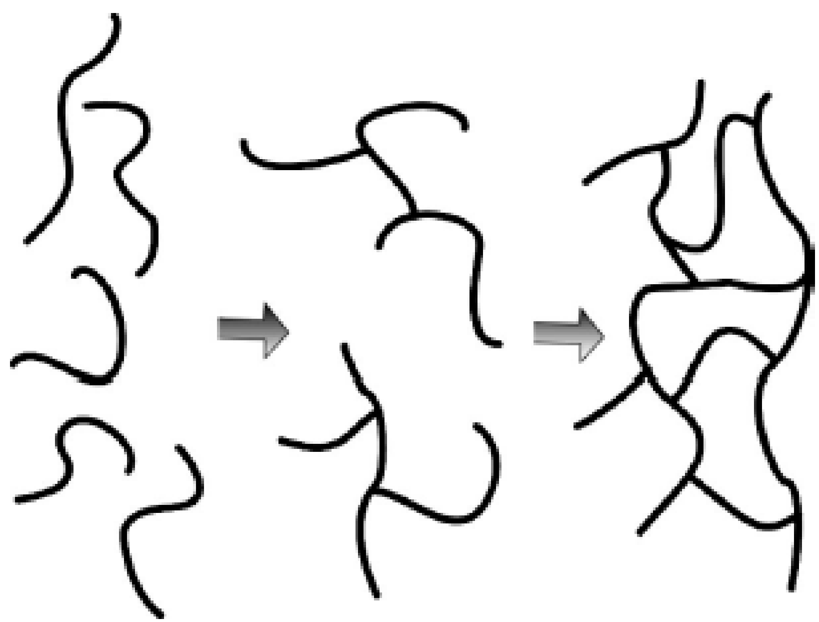
[1] Институт металлургии УрО РАН

[2] Уральский государственный педагогический университет

# Основные определения

**Сетеобразующие системы (network-forming systems):** системы, в которых имеет место образование крупномасштабных разветвленных ассоциатов из структурных элементов

**Золь-гель переход:** процесс формирования бесконечного перколяционного кластера, образованного структурными элементами



# Гель

| Химический (сильный) $U \gg kT$ | Физический (слабый) $U \sim kT$ |
|---|---|
| ➢ Разветвленные полимеры с ковалентными связями | ➢Тетраэдрические жидкости ($H_2O$, $SiO_2$ и др.) и их растворы<br>➢Органические жидкости<br>➢Ассоциативные полимеры<br>➢Супрамолекулярные полимеры<br>➢ Аморфизующиеся расплавы |

**Цель**: **описать термодинамические и структурные характеристики бинарной гелеобразующей системы мономер-растворитель в рамках статистической модели**

**Задачи**:

- **Исследование термодинамической природы золь-гель перехода**

- **Исследование взаимного положения критической линии перколяции совместно с фазовой диаграммой системы**

# Модельные представления

1. Рассматриваем бинарный раствор. Размерами и формой компонентов пренебрегаем.

2. Не учитываем позиционное упорядочение. Т.е. компоненты системы занимают узлы некоторой решетки.

3. Взаимодействуют только ближайшие соседи.

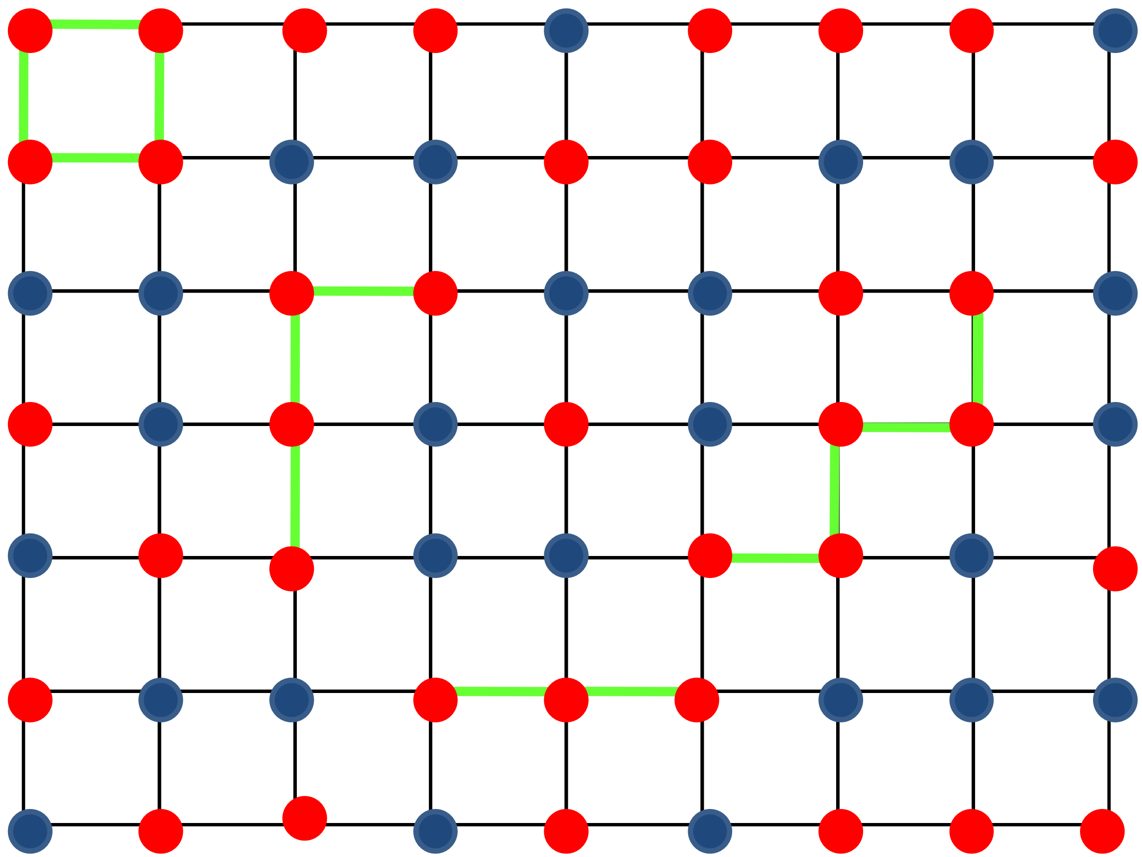
4. Компоненты участвуют в объемном взаимодействии, энергия которого описывается матрицей $J_{\alpha\beta}$

5. Сетеобразующие элементы (мономеры) участвуют в химическом взаимодействии

$f$ – функциональность мономеров

$U$ – энергия химической связи

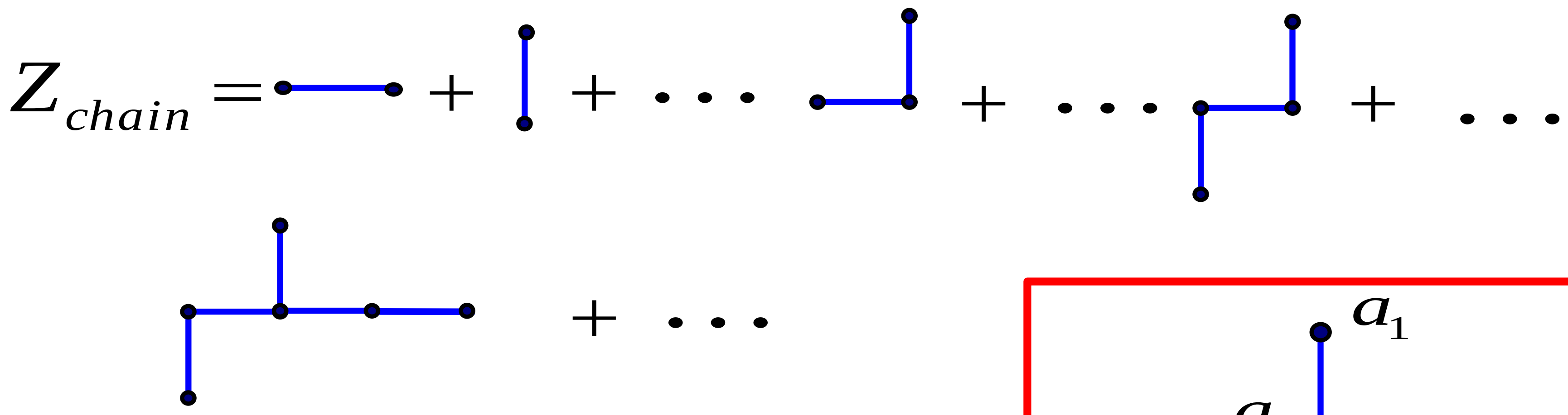
$a_m$ – статистические веса $m$-кратно связанных мономеров

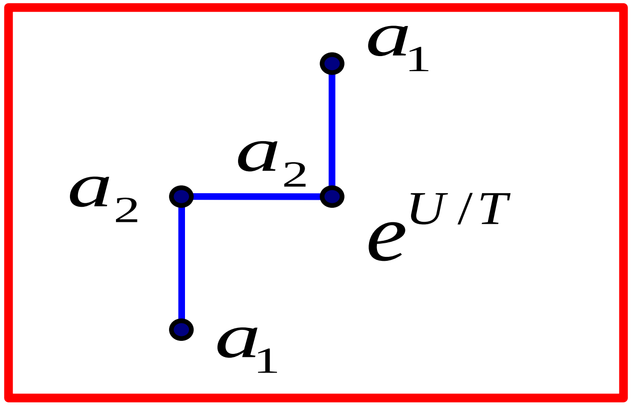


Каждая комбинация расположения компонентов по узлам имеет

статистический вес $e^{-H\{n\}}$

$$H\{n\} = -\frac{1}{2}\sum_{\langle rr'\rangle,\alpha\beta} n_r^{\alpha} J_{\alpha\beta} n_{r'}^{\beta}$$ – модель решеточного газа




$$Z_{chain} = \sum_{L,N_m} e^{L\frac{U}{T}} a_1^{N_1} a_2^{N_2} \cdots a_f^{N_f}\, \Omega(L, N_1, N_2, \ldots, N_f)$$

$$\Updownarrow$$

$$Z_{chain} = \int D\Psi e^{-H\{\Psi\}}$$

Ryltsev R., Son L, Physica A **368,** 101 (2006)

# Описание золь-гель перехода

Р.Е. Рыльцев, Л.Д. Сон, ЖЭТФ, **137**, 3 (2010)

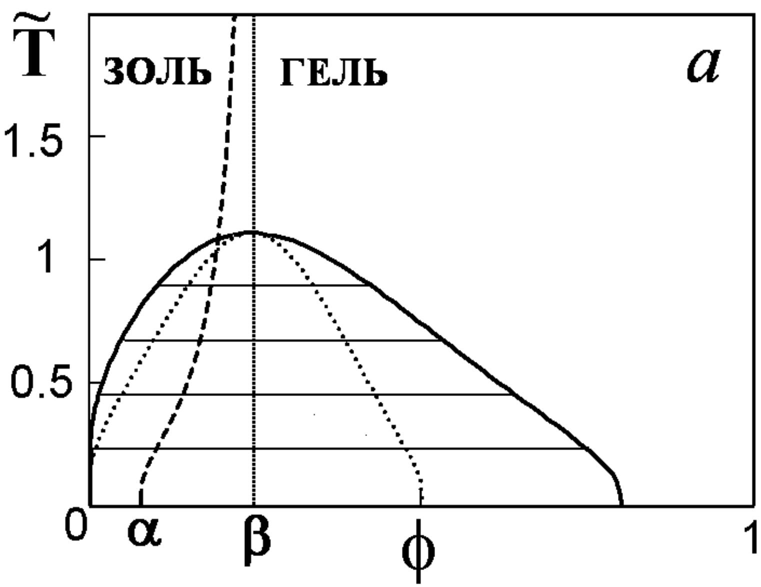
**Основная проблема: определение критерия наступления ЗГП (требует расчета корреляционной функции элементов связного кластера)**

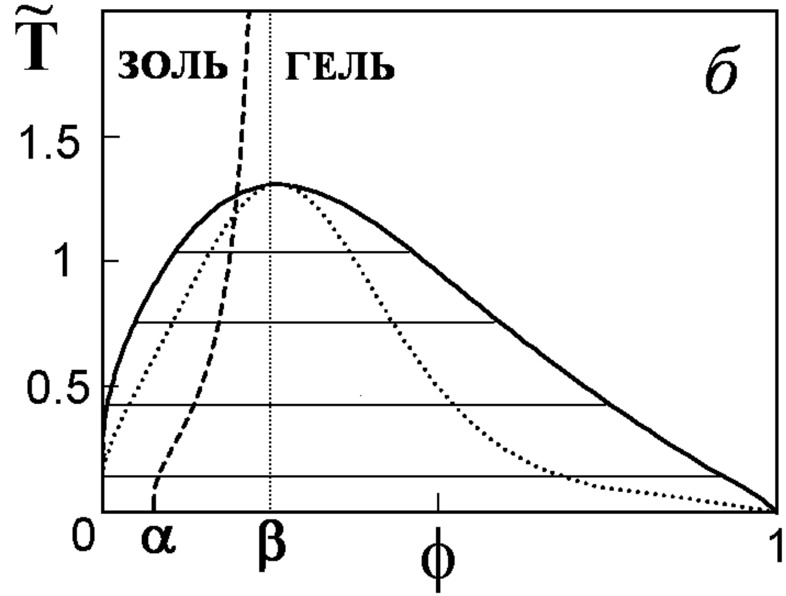
$$\boxed{G^{-1}(0)=0}$$

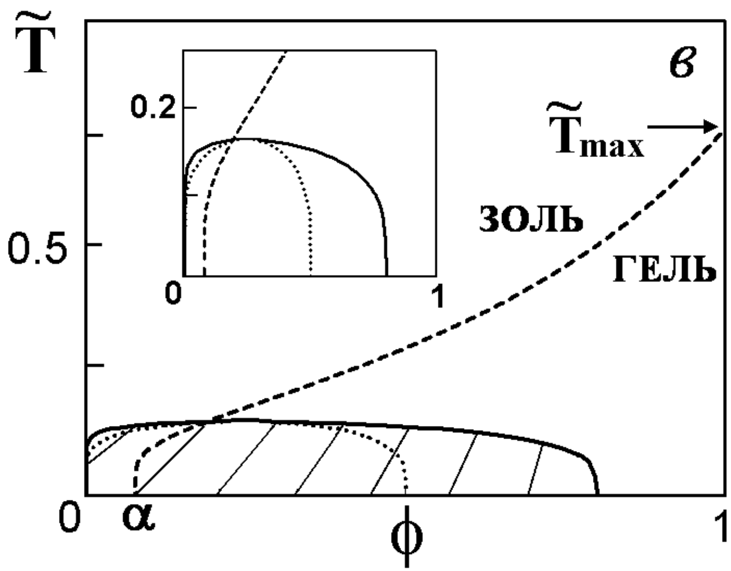
**- критерий золь-гель перехода**

**уравнение критической линии перколяции**

$$\tilde{T} = T/U \qquad \chi = \frac{\gamma}{2}(J_{AA} + J_{BB} - J_{AB}) \qquad a_m = \rho^m$$



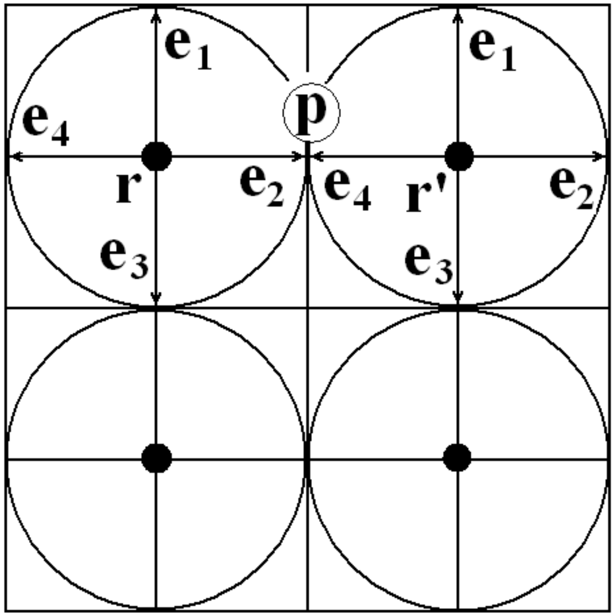




**а)** $\chi = 0, \quad \rho = 0.8$

**б)** $\chi = 0.12, \quad \rho = 0.8$

**в)** $\chi = 0, \quad \rho = 0.1$

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ**




$$\mathbf{p} = \mathbf{r} + \mathbf{e}_k \, , \; k = 0, 1, \ldots N$$

$$H\{\psi\} = \frac{K}{2} \sum_{\mathbf{p}} \psi^2(\mathbf{p}) - \sum_{\mathbf{r}} \ln\left[1 + P^{(\mathbf{r})}[\psi(\mathbf{p})]\right]$$

$$P^{(\mathbf{r})}[\psi(\mathbf{p})] = a_1 \sum_{k_1} \psi\left(\mathbf{r} + \mathbf{e}_{k_1}^{(\mathbf{r})}\right) + a_2 \sum_{k_1 \neq k_2} \psi\left(\mathbf{r} + \mathbf{e}_{k_1}^{(\mathbf{r})}\right) \cdot \psi\left(\mathbf{r} + e_{k_2}^{(\mathbf{r})}\right) + \ldots + a_N \sum_{k_p \neq k_q} \psi\left(\mathbf{r} + e_{k_1}^{(\mathbf{r})}\right) \ldots \psi\left(\mathbf{r} + e_{k_N}^{(\mathbf{r})}\right)$$

$$Z = \int D\psi \exp\left[-H\{\psi\}\right]$$

$$Z = \int D\psi e^{-\frac{K}{2}\sum_{\mathbf{p}} \psi^2(\mathbf{p})} \prod_{\mathbf{r}} \left[1 + P^{(\mathbf{r})}\left[\psi(\mathbf{p})\right]\right]$$

$$Z = \int D\psi e^{-H_0} \left[1 + a_1\left(\underset{\mathbf{r}_1}{\uparrow} + \underset{\mathbf{r}_1}{\rightarrow} + \ldots\right) + a_2\left(\underset{\mathbf{r}_1}{\uparrow\!\!\rightarrow} + \underset{\mathbf{r}_1}{\leftarrow\!\rightarrow} + \ldots\right) + \ldots\right]$$

$$\left[1 + a_1\left(\underset{\mathbf{r}_2}{\uparrow} + \underset{\mathbf{r}_2}{\rightarrow} + \ldots\right) + a_2\left(\underset{\mathbf{r}_2}{\uparrow\!\!\rightarrow} + \underset{\mathbf{r}_2}{\leftarrow\!\rightarrow} + \ldots\right) + \ldots\right]$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\left\langle \psi(\mathbf{p})\psi(\mathbf{p}')\right\rangle_{H_0} = \delta_{\mathbf{pp}'} e^{-\frac{U}{T}}$$