

Равновесие жидкость–газ в наночастичных сетеобразующих системах

Р. Е. Рыльцев^{+*1)}, Л. Д. Сон^{*×}, К. Ю. Шуняев^{+*}

⁺ Институт металлургии Уральского отделения РАН, 620016 Екатеринбург, Россия

^{*} Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

[×] Уральский государственный педагогический университет, 620017 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 26 сентября 2018 г.

После переработки 3 октября 2018 г.

В последние годы в литературе активно обсуждаются механизмы фазообразования в растворах нано- и микроразмерных частиц с неизотропными эффективными взаимодействиями. В рамках статистической модели, в которой отсутствуют априорные предположения о структуре кластеров, а также учитывается изменение реакционной способности частиц, проанализированы возможные типы кривых расслоения для коллоидных суспензий с неизотропным взаимодействием. Показано, что варьирование модельных параметров позволяет описать все наблюдаемые типы кривых расслоения в рамках единого формализма. В частности, получены диаграммы с областью гомогенности при нулевой температуре, с замкнутыми петлями, нижней критической точкой и бесконечными коридорами несмешиваемости. Некоторые виды диаграмм описаны впервые. Показано, что ключевым фактором, определяющим вид фазовой диаграммы является переменная реакционная способность частиц.

DOI: 10.1134/S0370274X18210117

Введение. В последние годы в литературе активно обсуждаются механизмы фазообразования в растворах нано- и микроразмерных частиц с неизотропными эффективными взаимодействиями. Примерами таких систем могут служить растворы коллоидных частиц с локальными поверхностными неоднородностями – патчами (так называемые “*patchy colloids*”) [1] и магнитные жидкости, представляющие собой, суспензии частиц с диполь-дипольным взаимодействием [2]. Вследствие сильного неизотропного взаимодействия, такие системы являются сетеобразующими (“*network-forming*”), т.е. способны формировать крупномасштабные разветвленные кластеры связанных частиц. Указанные свойства наночастичных суспензий делают их похожими на молекулярные ассоциированные системы с химическим взаимодействием. В этом смысле математические методы описания и многие особенности поведения молекулярных и наночастичных систем аналогичны. Особенностью последних, однако, является отсутствие или малость ненаправленного (ван-дер-ваальсова) притяжения, которое обычно существенно в молекулярных системах. Действительно, в отсутствие поверхностных неод-

нородностей (патчей), эффективное взаимодействие между стерически стабилизированными коллоидными частицами имеет характер отталкивания и хорошо описывается моделью твердых сфер [3]. При наличии же неизотропного взаимодействия такая система может демонстрировать нетривиальное фазовое поведение. Так, рассматриваемые системы при определенных условиях могут макроскопически расслаиваться на две неупорядоченные фазы, отличающиеся плотностью наночастиц в растворителе. По аналогии с молекулярными системами такое равновесие принято называть равновесием жидкость–газ [4, 5]. Показано, что линии таких равновесий могут иметь нетривиальные особенности: области гомогенности при нулевой температуре [5, 6], замкнутые петли на кривых растворимости [4, 7, 8], нижние критические точки [9] и высокотемпературные коридоры несмешиваемости [10, 11]. Кроме того, в отличие от молекулярных систем, в отсутствие ван-дер-ваальсова притяжения, фазовое расслоение может и не иметь места даже при сколь угодно низких температурах. Таким образом, исследование критериев возможности расслоения жидкость–газ в сетеобразующих наночастичных системах и изучение возможных типов линий равновесия в зависимости от микроскопических

¹⁾e-mail: rrylcev@mail.ru

параметров, определяющих особенности межчастичного взаимодействия, является актуальной задачей.

В данной работе мы исследуем данный вопрос в рамках статистической модели, предложенной нами ранее для описания ассоциированных систем с химическим взаимодействием. Данная модель успешно применялась для описания молекулярных жидкостей [12], гелеобразующих систем [13, 14] и металлических расплавов [15–18]. Используемый нами подход основан на модели решеточного газа, в которую вводятся дополнительные слагаемые для моделирования направленных и насыщенных связей.

Большинство теоретических моделей, предложенных для описания ассоциированных систем, основано на определенных допущениях относительно структуры кластеров. Наиболее распространенным является приближение Флори, в рамках которого предполагается древовидная структура кластеров (отсутствие циклов) и независимость реакционной способности молекулы от числа прореагировавших функциональных групп [19–21, 25]. В предложенной нами модели отсутствуют априорные предположения о структуре ассоциатов (т.е. суммируются вклады всех возможных, в том числе и циклических, конфигураций) и естественным образом учитывается различие в реакционной способности молекул с разным числом связей.

Описание модели. Рассмотрим коллоидную суспензию, наночастицы которой занимают узлы некоторой решетки, нумеруемые индексами r, r', \dots . Растворитель, в котором взвешены частицы, играет роль эффективной среды, и его свойства полагаются неизменными. В каждом узле r определим переменную решеточного газа, согласно правилу $n_r = 1$, если узел занят частицей, и $n_r = 0$ – в противоположном случае. Каждая частица может участвовать в объемном (ненаправленном) взаимодействии, которое существенно только между ближайшими соседями. Энергия такого взаимодействия для любой пары узлов может быть записана в виде $E(r - r') = \sigma_{rr'} J/T$, где $\sigma_{rr'} = 1$ для ближайших соседей и $\sigma_{rr'} = 0$ – для всех других пар узлов. Здесь $J < 0$ определяет энергию короткодействующего притяжения, а T – температура, выраженная в единицах энергии. Тогда, каждый вариант расположения частиц имеет энергию, определяемую гамильтонианом:

$$H_{\text{lg}} \{n\} = \frac{1}{2} \sum_{rr'} n(r) E(r - r') n(r'). \quad (1)$$

Несмотря на предельную простоту, данная модель качественно верно учитывает две основные осо-

бенности межчастичного взаимодействия в простых жидкостях: сильное отталкивание на близких расстояниях (обусловленное тем, что числа заполнения принимают только значения 0 и 1) и короткодействующее притяжение на больших расстояниях (при $J < 0$). Этого оказывается достаточно, чтобы качественно верно описать термодинамику перехода жидкость–газ, в частности, наличие критической точки и уравнение состояния с петлей ван-дер-Ваальса.

Мы рассматриваем случай коллоидных частиц, имеющих на своей поверхности фиксированное число f патчей (функциональных групп), способных образовывать друг с другом термообратимые связи. Каждой частице, имеющей m связей приписывается больцмановский статистический вес $a_m = \exp(-\Delta g_m/T)$, физический смысл которого будет рассмотрен ниже. Для математического описания направленных и насыщенных связей между частицами вводится скалярное вещественное поле $\Psi_p = \Psi_{r+i}$, определенное в центрах ребер $p = r + i$ ($i = 1, \dots, f$), соединяющих узел r с его ближайшими соседями. Эффективный гамильтониан модели имеет вид

$$H \{n, \Psi\} = H_{\text{lg}} \{n\} + H_0 \{\Psi\} + H_{\text{int}} \{n, \Psi\}, \quad (2)$$

где

$$H_0 \{\Psi\} = \frac{1}{2} \sum_{r,i} \Psi_{r+i}^2, \quad (3)$$

$$H_{\text{int}} \{n, \Psi\} = - \sum_r \ln [1 + n(r) P_r(\Psi)], \quad (4)$$

$$P_r(\Psi) = a_1 \sum_i \Psi_{r+i} + a_2 \sum_{i \neq j} \Psi_{r+i} \Psi_{r+j} + \dots + a_f \sum_{i \neq j \neq \dots \neq k} \Psi_{r+i} \Psi_{r+j} \dots \Psi_{r+k}. \quad (5)$$

Здесь первое слагаемое есть гамильтониан модели решеточного газа (1); второе слагаемое (3) есть гамильтониан свободного поля для переменных Ψ , а слагаемое (4) описывает взаимодействие между Ψ и n . Полином P под логарифмом описывает специфику изотропного взаимодействия в системе. Действительно, $P_r(\Psi)$ 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. Концы данных стрелок определяют точки, в которых заданы скалярные поля (см. [13] для более подробного описания).

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

$$Z = \sum_{\{n\}} \int (D\Psi) \exp[-H\{n, \Psi\}]. \quad (6)$$

Можно показать [13], что в (6) осуществляется суммирование статистических весов всех возможных способов расположения частиц по узлам решетки и всех возможных конфигураций связей между ними. В рассматриваемом формализме такие конфигурации могут быть представлены в виде графов, полученных всевозможными способами соединения соседних узлов связями. При этом каждый такой граф имеет статистический вес

$$a_{\text{chain}} = a_1^{N_1} a_2^{N_2} \dots a_f^{N_f} = \exp \left[- \sum_{m=1}^f \frac{\Delta g_m N_m}{T} \right], \quad (7)$$

где N_m – число частиц, имеющих m связей. Показатель в больцмановском факторе может быть записан в следующем общем виде $\Delta g_m = \Delta U_m - T \Delta S_m$, где ΔU_m , ΔS_m имеют смысл изменения энергии и энтропии при образовании частицей m связей. Если считать, что реакционная способность частиц не зависит от числа прореагировавших функциональных групп (как, например, в теории Флори и многих других моделях), то достаточно положить $\Delta U_m = mU/2$, $\Delta S_m = \ln \rho^m$. Тогда каждой связи будет соответствовать одинаковый выигрыш в энергии U и проигрыш в энтропии, равный $\ln \rho$. Параметр $0 < \rho \leq 1$ тогда будет характеризовать жесткость межчастичной связи: чем меньше ρ , тем больше ограничиваются степени свободы молекул при образовании связей (тем больше убыль энтропии). Такой простой случай, однако, не учитывает индукционных, стерических или иных эффектов, которые могут иметь место в реальных системах [19]. Поэтому в общем случае мы полагаем $\Delta U_m = mU\varepsilon_m/2$, $\Delta S_m = \ln s_m \rho^m$, где $0 < \varepsilon_m, s_m \leq 1$ – коэффициенты асимметрии, определяющие переменную реакционную способность частиц.

Приближение среднего поля. Для анализа фазовых диаграмм ограничимся решением модели методом седловой точки (эквивалентного приближению среднего поля), в рамках которого состояние системы задается значением температуры T , объемной доли (концентрации) ϕ частиц, и конверсии Γ , т.е. отношения прореагировавших патчей к общему их числу. Выражение для удельной (на один узел решетки) свободной энергии системы имеет вид [14]:

$$F = \gamma J \phi (1 - \phi) / 2 + T [\phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln (1 - \phi)] + f T \phi \Gamma / 2 - T \phi \ln [1 + P(T, \phi, \Gamma)], \quad (8)$$

$$P(T, \phi, \Gamma) = \sum_{m=1}^f C_\gamma^m e^{-\Delta g_m / T} (2f \phi \Gamma / \gamma)^{m/2}. \quad (9)$$

Первое слагаемое в (8) определяет вклад объемного взаимодействия между частицами, второе – выражает конфигурационную энтропию идеального раствора. Указанные члены определяют модель регулярного раствора. Третье и четвертое слагаемые определяют вклад в термодинамику от образования термообратимых насыщенных связей.

Уравнение на равновесные значения $\Gamma = \Gamma(T, \phi)$ имеет вид:

$$\Gamma = \frac{\sum_{m=1}^f \frac{m}{f} C_\gamma^m e^{-\Delta g_m / T} (2f \phi \Gamma / \gamma)^{m/2}}{1 + \sum_{m=1}^f C_\gamma^m e^{-\Delta g_m / T} (2f \phi \Gamma / \gamma)^{m/2}}. \quad (10)$$

Выражения (8)–(10) составляют замкнутую систему уравнений, полностью определяющую термодинамику системы в приближении среднего поля.

Важно отметить, что при $\varepsilon_m = s_m = 1$, $\gamma = f$ среднеполевое решение используемой модели эквивалентно теории Флори, т.е. наш подход содержит последнюю как частный случай.

Введем безразмерные переменные $\tilde{T} = T/U$, $\tilde{J} = J/U$ и т.д. Тогда равновесный термодинамический потенциал определяется следующим набором параметров: $\tilde{F} = \tilde{F}(\tilde{T}, \phi; \tilde{J}, \gamma, f, \rho, \varepsilon_m, s_m)$.

Как уже говорилось выше, для стерически стабилизированных коллоидных систем характерно отсутствие ван-дер-ваальсова притяжения, поэтому мы можем положить $J = 0$, т.е. ограничиться в модели решеточного газа только учетом сил исключенного объема. Положим, для определенности, $\gamma = 8$. Также будем считать, что переменная реакционная способность частиц обусловлена только зависимостью энергии связи от числа связей m . То есть мы полагаем, $s_m = 1$. Наша задача – исследование возможных типов фазовых диаграмм в переменных $\tilde{T} - \phi$ при различных значениях параметров f, ρ, ε_m . Случай $J \neq 0$, $\varepsilon_m = 1$, $s_m \neq 1$ был рассмотрен нами в работах [13, 14]. Также мы ограничимся случаем, когда уравнение (10) имеет единственное устойчивое решение – т.е. в системе не происходит фазового перехода со скачком Γ . Это может иметь место при переходе золь-гель, протекающем как фазовый переход первого рода. Различные сценарии такого перехода были проанализированы нами в [14].

Основные результаты. Для молекулярных систем всегда присутствует ван-дер-ваальсово притяжение, что в терминологии модели решеточного га-

за означает $J < 0$. В этом случае, даже в отсутствии неизотропного взаимодействия, всегда имеет место фазовое расслоение между жидкостью и газом с бинадалью в виде купола с верхней критической точкой. Влияние направленных и насыщенных связей может существенно изменить эту картину [14]. В рассматриваемом случае, когда имеется только неизотропное взаимодействие ($J = 0$), критерий появления фазового расслоения требует отдельного рассмотрения.

Для начала покажем, что при $J = 0$ неизотропное взаимодействие может привести к фазовому расслоению только при $f \geq 3$. Действительно, при $\varepsilon_m = s_m = 1$, $\lim_{T \rightarrow 0} \Gamma(T) = 1$, т.е. в основном состоянии все частицы имеют максимально возможное число связей f . Заменяя $J = 0$, $\Gamma = 1$ в (8) и используя условие фазового равновесия $\mu_a(\phi_1) = \mu_a(\phi_2)$, найдем уравнения на концентрации, соответствующие бинадалям при нулевой температуре $\phi_b(T = 0) = \phi_b^{(0)}$:

$$\frac{f\phi_b^{(0)}}{2} + \ln(1 + \phi_b^{(0)}) = 0. \quad (11)$$

Уравнение (11) всегда имеет тривиальное решение $\phi_b^{(0)} = 0$. Это означает, что левая ветвь бинадали на плоскости $T - \phi$ (если таковая имеет место) исходит из точки $(0, 0)$. Второе (нетривиальное) решение уравнения (11) существует только при условии $f \geq 3$.

Аналогично можно показать, что концентрации, соответствующие спинодалям при $T = 0$, определяются выражениями:

$$\phi_{s_1}^{(0)} = 0, \quad \phi_{s_2}^{(0)} = 1 - \frac{2}{f}. \quad (12)$$

На рисунке 1а мы приводим графическое решение уравнения (11) при различных значениях f для $\varepsilon_m = s_m = 1$. На рисунке 1б показаны соответствующие кривые расслоения. Важным свойством данных кривых является область гомогенности однородной жидкости, имеющая место вплоть до $T = 0$. Диаграммы такого типа были впервые получены для коллоидных частиц методами компьютерного моделирования и в рамках термодинамической теории возмущений [5]. Исходные посылки используемой авторами модели аналогичны рассматриваемым здесь (модель твердых сфер с неизотропным взаимодействием, реализуемым конечным набором патчей на поверхности). Анализ диаграмм рассматриваемого типа позволяет сделать два важных вывода. Во-первых, благодаря наличию области гомогенности при сколь угодно низких температурах, возможно избежать конкуренции гелеобразования и расслоения и получить однофазный коллоидный гель. Во-вторых, как видно

из рис. 1б, уменьшение функциональности частиц f приводит к смещению двухфазной области в сторону меньших концентраций, что дает ключ к получению так называемой “пустой жидкости” (“empty liquid”) – сильно разреженного геля с малой плотностью коллоидных частиц [5]. Впоследствии данные сценарии были подтверждены в экспериментах с коллоидными частицами [6].

Итак, мы показали, что в отсутствие ван-дер-ваальсова притяжения фазовое расслоение в системе имеет место только в случае когда возможно образование разветвленных цепей ($f > 3$). В случае $f < 3$, когда в системе могут образовываться только димеры и линейные цепи, неупорядоченный коллоидный раствор гомогенен при любых температурах (случай возможной кристаллизации системы в данной модели не рассматривается).

Ранее мы показывали, что ведение переменной реакционной способности частиц, обусловленной асимметрией энтропийных коэффициентов ($s_m \neq 1$), может привести к нетривиальному фазовому поведению [14]. Полученный выше результат позволяет заключить, что при ($\varepsilon_m \neq 1$) также могут реализовываться новые типы фазовых диаграмм. Особенно интересен в этом смысле случай $\varepsilon_2 > \varepsilon_{m \neq 2}$, т.е. когда энергия частицы с двумя связями является наименьшей. В этом случае может реализовываться ситуация, когда в основном состоянии каждая частица будет иметь две связи, то есть система будет состоять из совокупности линейных цепей. Согласно полученному выше результату, такой случай соответствует гомогенной системе. Таким образом, при $\varepsilon_2 > \varepsilon_{m \neq 2}$ низкотемпературное поведение фазовой диаграммы может не соответствовать сценарию, описываемому уравнениями (11), (12). Для начала, исследуем данное поведение в простейшем нетривиальном случае $f = 3$, $\varepsilon_2 \geq 1, \varepsilon_{m \neq 2} = 1$. В этом случае, при варьировании параметра ε_2 , имеется два класса кривых расслоения с различным низкотемпературным поведением, разделенных значением $\varepsilon_2 = 3/2$ (см. рис. 2). Действительно, при $1 \leq \varepsilon_2 < 3/2$ в области низких температур доминирующим является слагаемое с $m = 3$, т.е. $\lim_{T \rightarrow 0} \Gamma(T) = 1$, и в силу (11), (12) мы имеем диаграммы с конечной двухфазной областью при низких температурах (см. рис. 2). В случае $\varepsilon_2 > 3/2$ при низких температурах в уравнении (10) доминирует слагаемое с $m = 2$. В этом случае $\lim_{T \rightarrow 0} \Gamma(T) = 2/3$ и уравнение для бинадали в основном состоянии, аналогичное (11), имеет только тривиальные решения. Линия фазового равновесия в этом случае имеет

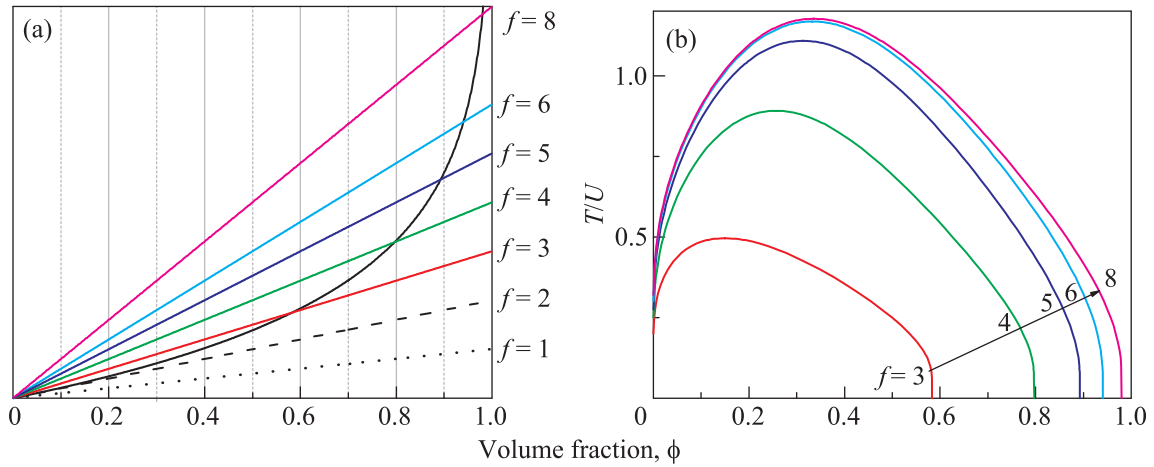


Рис. 1. (Цветной онлайн) Графическое решение уравнения(11) (a) и соответствующие линии расслоения (b) при различных значениях f для $\gamma = 8, \varepsilon_m = s_m = 1, \rho = 0.25$

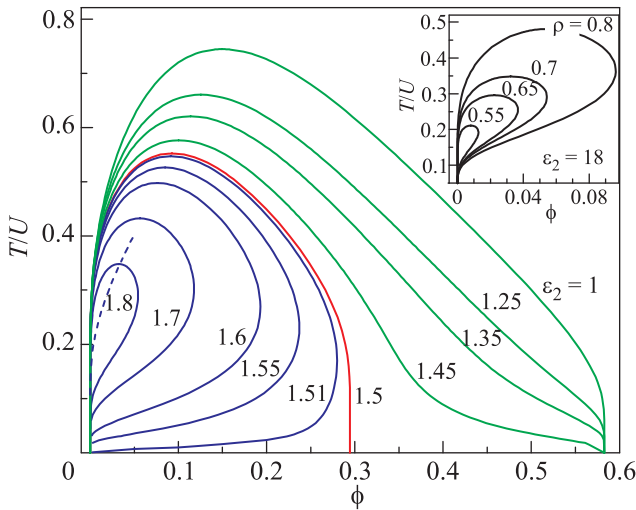


Рис. 2. (Цветной онлайн) Кривые расслоения при $f = 3$ для $\gamma = 8, s_m = 1, \rho = 0.7, \varepsilon_{m \neq 2} = 1$ и различных значениях ε_2 . Пунктирная линия соответствует равенству долей концов и тройных связей $\phi_1 = \phi_3$ для $\varepsilon_2 = 1.8$. В критической точке данное равенство выполняется приблизительно, но с хорошей точностью. На вставке, на примере $\varepsilon_2 = 1.8$, показан эффект понижения критической температуры и уменьшения площади двухфазной области с уменьшением ρ

вид замкнутой петли, исходящей из точки $(0, 0)$ на плоскости $T - \phi$ (рис. 2). Отметим, что уменьшение параметра ρ (увеличение жесткости связей) приводит к понижению критической температуры и уменьшению площади двухфазной области, так что при достаточно малых ρ последняя может стать исчезающе малой (см. пример для $\varepsilon_2 = 1.8$ на вставке к рис. 2).

Диаграммы такого вида впервые были предсказаны Тласти и Сафраном в рамках среднеполевой модели магнитных жидкостей, представляемых системой твердых сфер с дипольным взаимодействием [4]. Впоследствии, методами Монте-Карло и термодинамической теории возмущений, было показано, что аналогичное фазовое поведение может наблюдаться и для коллоидных частиц с патчами [7, 8]. В обоих моделях взаимодействие между частицами было организовано таким образом, чтобы выполнялись условия, аналогичные используемым нами $f = 3, \varepsilon_2 > \varepsilon_1, \varepsilon_3$. В работе [8] был также получен эффект уменьшения критической температуры и критической концентрации при уменьшении соотношения между энергиями двойной и тройной связей, аналогичный проиллюстрированному нами на рис. 2 для $\varepsilon_2 > 3/2$. Однако наблюдаемая нами смена топологии бинодалей при $\varepsilon_2 = 3/2$ описана не была.

Из модели Тласти и Сафрана также следует, что тройная точка кривой расслоения соответствует условию равновесия между плотностью концов цепочек и тройных сочленений. На языке нашей модели это означает условие равенства объемных долей частиц с одной и тремя связями: $\phi_1 = \phi_3$. Данные величины могут быть легко рассчитаны в рамках приближения среднего поля [13]. Расчеты, проведенные для рассматриваемого случая, показывают, что данное условие выполняется лишь приблизительно, однако с достаточно хорошей точностью (см. кривую, соответствующую условию $\phi_1 = \phi_3$ для $\varepsilon_2 = 1.8$ на рис. 2).

Рассмотрим теперь более сложный случай $f = 4$. Анализ уравнения (10) показывает, что в данном случае смена топологии кривых расслоения при низких

температурах происходит при $\varepsilon_2 = 2$. Однако, за счет появления конкурирующих слагаемых в (10), возможно качественное изменение фазового поведения при изменении параметра ρ . Поэтому целесообразно рассмотреть семейства бинодалей, рассчитанных при различных ρ , для ряда значений ε_2 в окрестности $\varepsilon_2 = 2$ (рис. 3).

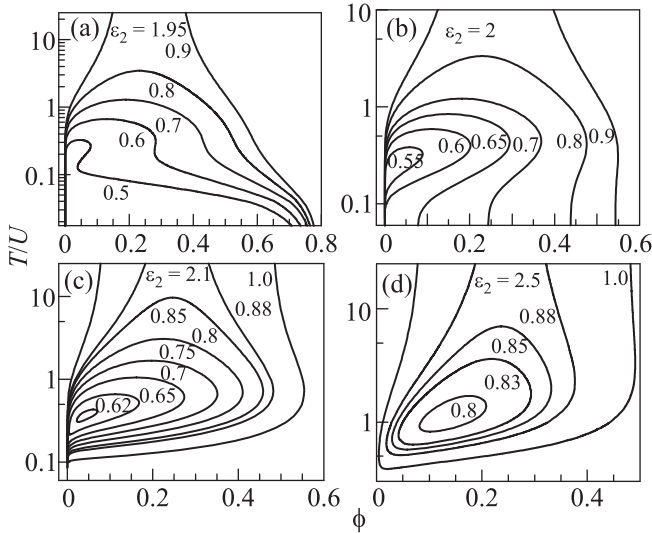


Рис. 3. Кривые расслоения при $f = 4$ для $\gamma = 8, s_m = 1, \varepsilon_{m \neq 2} = 1$ и различных значениях ε_2 и ρ (отмечены рядом с соответствующими линиями)

При $\varepsilon_2 < 2, T = 0$ мы имеем конечную двухфазную область, определяемую уравнением (11). Высокотемпературное поведение, однако, существенно зависит от ε_2 и ρ . На рисунке 3а мы приводим кривые расслоения для $\varepsilon_2 = 1.95$. Видно, что при промежуточных значениях $\rho \simeq (0.7-0.8)$, кривые расслоения имеют верхнюю критическую точку и конечную область гомогенности при нулевой температуре. Однако, в отличие от случая, изображенного на рис. 1, диаграммы являются сильно асимметричными и имеют две точки перегиба. При понижении ρ , в окрестности верхней критической точки появляется петля с обратимым расслоением, которая постепенно смещается в область меньших концентраций. Такие кривые расслоения могут рассматриваться как суперпозиция диаграмм, представленных на рис. 1 и петли Тласти–Сафрана. Отметим, что диаграммы такого типа получены впервые. При ρ , близких к единице, высокотемпературная область фазовой диаграммы представляет собой бесконечный коридор несмешиваемости. Данное свойство кривых расслоения является характерным для систем с неизотропными взаимодействиями и было описано нами ра-

нее [14], а также получено в рамках Флори-подобных моделей [10, 11].

Кривые расслоения для случая $\varepsilon_2 = 2$ представлены на рис. 3б. При данном значении ε_2 , в области низких температур, слагаемые с $m = 2, 4$ в уравнении (10) дают одинаковый вклад, поэтому предельное значение Γ , а значит и поведение кривой равновесия, зависит от ρ . Действительно, при больших ρ мы наблюдаем конечную область гомогенности при нуле температур, которая увеличивается с уменьшением ρ и при некотором его значении трансформируется в диаграмму с петлей, описанную выше. Диаграммы такого типа также получены впервые.

Для случая $\varepsilon_2 > 2$ при низких температурах доминирующий вклад в статистическую сумму дают частицы с двумя связями, и основное состояние есть гомогенная система линейных цепей. В этом случае кривые расслоения имеют нижнюю критическую точку (рис. 3с, d). Как и при других значениях ε_2 , высокотемпературная область фазовой диаграммы трансформируется с ростом ρ от кривой с верхней критической точкой к бесконечному коридору несмешиваемости. Важно отметить, что в данном случае при уменьшении ρ площадь двухфазной области стремится к нулю и пропадает при некотором критическом значении ρ_c . То есть при $\rho < \rho_c$ вклад линейных цепей является доминирующим при любых температурах и система остается гомогенной. Таким образом, из нашей модели следует, что образование нижней критической точки возможно только при соблюдении ряда условий: $f > 3$, переменная реакционная способность частиц с доминированием двойных связей ($\varepsilon_2 > \varepsilon_{m \neq 2}$), а также определенное значение жесткости связей $\rho > \rho_c$. Данный вывод справедлив и для случая $J \neq 0$, т.е. указанные критерии применимы и для молекулярных систем с химическими связями, для которых образование нижней критической точки является распространенным явлением.

Выводы. В рамках статистической модели в которой отсутствуют априорные предположения о структуре ассоциатов, а также учитывается изменение реакционной способности частиц, проанализированы возможные типы кривых расслоения для коллоидных суспензий с неизотропным взаимодействием. Показано, что варьирование модельных параметров, характеризующих энергию и энтропии направленных связей, позволяет описать все наблюдаемые типы кривых растворимости в рамках единого формализма. В частности, получены диаграммы с областью гомогенности при нулевой температуре, замкнутых петель, нижней критической точкой и бес-

конечными коридорами несмешиваемости. Некоторые виды диаграмм описаны впервые. Показано, что ключевым фактором, определяющим вид фазовой диаграммы является переменная реакционная способность частиц.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института металлургии УрО РАН по теме 0396-2015-0076.

1. E. Bianchi, R. Blaak, and C.N. Likos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 6397 (2011).
2. М. И. Шлиомис, *УФН* **112** 427 (1974).
3. P.N. Pusey and W. van Megen, *Nature* **320**, 340 (1986).
4. T. Tlusty and S.A. Safran, *Science* **290**, 1328 (2000).
5. E. Bianchi, J. Largo, P. Tartaglia, E. Zaccarelli, and F. Sciortino, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 168301 (2006).
6. B. Ruzicka, E. Zaccarelli, L. Zulian, R. Angelini, M. Sztucki, A. Moussaid, and F. Sciortino, *Nature Materials*, **10**, 56 (2011).
7. J. Russo, J.M. Tavares, P.I.C. Teixeira, M.M. Telo da Gama, and F. Sciortino, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 085703 (2011).
8. J. Russo, J.M. Tavares, P.I.C. Teixeira, M.M. Telo da Gama, and F. Sciortino, *J. Chem. Phys.* **135**, 034501 (2011).
9. N.G. Almaraz, *Phys. Rev. E* **86**, 030101(R) (2012).
10. I. Erukhimovich and A. V. Ermoshkin, *J. Chem. Phys.* **116**, 368 (2002).
11. M.V. Belousov, M.V. Tamm, and I.Y. Erukhimovich, *J. Chem. Phys.* **128**, 114510 (2008).
12. R. E. Ryltcev and L. D. Son, *Physica A* **368**, 101 (2006).
13. Р. Е. Рыльцев, Л. Д. Сон, *ЖЭТФ* **137**, 572 (2010).
14. Р. Е. Рыльцев, Л. Д. Сон, К. Ю. Шуныев, *Письма в ЖЭТФ* **98**, 642 (2013).
15. L. D. Son, R. E. Ryltcev, V. E. Sidorov, and D. Sordélet, *Mat. Sci. and Eng. A* **449–451**, 582 (2007).
16. L. D. Son, R. E. Ryltcev, and V. E. Sidorov, *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 3722 (2015).
17. R. E. Ryltsev and L. D. Son, *Physica B* **406**, 3625 (2011).
18. Т. В. Куликова, А. В. Мажорова, К. Ю. Шуныев, and Р. Е. Рыльцев, *Physica B* **466**, 90 (2015).
19. С. И. Кучанов, С. В. Королев, С. В. Панюков, *Графы в химической физике полимеров / Применение теории графов в химии*, Наука, Новосибирск (1988).
20. P. J. Flory, *J. Phys. Chem.* **46**, 132 (1942).
21. W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **11**, 45 (1943).
22. F. Tanaka and W. H. Stockmayer, *Macromolecules* **27**, 3943 (1994).
23. A. N. Semenov and M. Rubinstein, *Macromolecules* **31**, 1373 (1998).
24. A. Coniglio, H. E. Stanley, and W. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 518 (1979).
25. A. Coniglio, H. E. Stanley, and W. Klein, *Phys. Rev. B* **25**, 6805 (1982).