

Спонтанное нарушение тождественности молекул и фазовые диаграммы термообратимо ассоциирующих систем с альтернирующими молекулами

И. Я. Ерухимович, М. В. Тамм¹⁾

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

Институт элементо-органических соединений РАН, 117813 Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 января 2002 г.

Рассмотрено глобальное фазовое поведение смесей молекул A_f и B_f , каждая из которых несет на себе f функциональных групп типа A и B , соответственно, причем эти последние способны образовывать термообратимые химические связи. В отличие от традиционного подхода, основанного на рассмотрении бесконечного кластера (БК) лабильных связей, возникающего в таких системах при определенных условиях, на решетке Бете (то есть в приближении деревьев Кэли), мы учитываем также вклад в термодинамику мезоскопически циклизованных фрагментов БК. В рамках развитого нами приближения мезоскопической циклизации, основанного на представлении о спонтанном нарушении тождественности молекул при образовании БК, показано, что указанный вклад конечен. Построены фазовые диаграммы рассматриваемых систем. Специфической для нашего приближения чертой этих фазовых диаграмм является наличие точки равных концентраций, где сосуществуют две жидкие фазы, одна из которых содержит БК термообратимых связей.

PACS: 64.60.Cn, 64.70.Ja, 82.30.Nr

Статистическое описание систем молекул, которые способны образовывать друг с другом термообратимые химические связи, представляет большой интерес, прежде всего для теории жидкостей. Именно в ассоциирующих растворах нередко наблюдается такое нетривиальное фазовое поведение, как ухудшение растворимости при повышении температуры, которое проявляется в появлении нижних критических точек растворимости, а также высокотемпературных коридоров или замкнутых петель нерастворимости [1]. Особенно интересна в этой связи проблема описания вклада в термодинамику ассоциирующих растворов, связанного с возникновением в них при определенных условиях бесконечного кластера (БК) лабильных связей (геля).

В большинстве работ по термодинамике ассоциирующих систем свободная энергия последних в постгелевой области полагается аналитическим продолжением свободной энергии системы конечных древовидных кластеров (золь-фракции) [2–8]. Иначе говоря, в приближении среднего поля предполагается вполне адекватным описание БК на решетке Бете [9]. Принципиально другой подход (приближение мезоскопической циклизации или МЦ-приближение) был предложен нами в работе [10] и уточнен в ра-

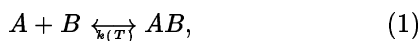
ботах [11, 12]. Этот подход основан на том очевидном обстоятельстве, что древовидный БК нельзя вложить в реальное конечномерное пространство без того, чтобы конечная доля связей не образовала циклы. Если число мономеров, с которыми способен при этом связаться каждый мономер, достаточно велико, то размер таких циклов также велик по сравнению с длиной связи. Поэтому такие (мезоскопические) циклы на малых (по сравнению с размером цикла) масштабах выглядят как деревья. Однако комбинаторика образования древовидных и мезоскопически циклизованных фрагментов различна (именно это обстоятельство игнорируется в классическом подходе, обычно ассоциируемом с именем Флори [13]). В рамках МЦ-приближения, которое является обобщением приближения среднего поля на случай мезоскопически циклизованного БК, мы учитываем это различие, приписывая различные индексы симметрии мономерам, принадлежащим различным структурным фрагментам БК. При этом термодинамически равновесная структура БК определяется из условия минимума свободной энергии как функции плотностей мономеров, входящих во фрагменты различной структуры. (Такой способ вычисления свободной энергии ассоциирующих систем во многом аналогичен расчету вклада диаграмм высоких порядков в функцию Гелл–Манна–Лоу [14].)

¹⁾e-mail: tamm@polly.phys.msu.ru

Термодинамически равновесная доля мономеров, включенных в циклы, становится конечной одновременно с образованием БК для ассоциирующих систем, состоящих из молекул A_f , между любыми двумя группами A которых возможно образование термообратимой химической связи $A-A$ [10–12]. Таким образом, в рамках МЦ-приближения возникновение БК в указанных системах есть не что иное, как фазовый переход, связанный со спонтанным нарушением тождественности мономеров. Важным экспериментально наблюдаемым следствием МЦ-приближения является то, что согласно ему фазовые диаграммы этих систем при определенных параметрах ассоциации могут иметь точки чистого вещества и тройные точки, характерные для фазового равновесия жидкость – твердое тело [15]. Для подхода же Флори возможно существование только критических точек, характеризующих равновесие фаз типа жидкость – жидкость [15].

В настоящей работе мы покажем, что и для другого класса ассоциирующих систем спонтанное нарушение тождественности мономеров при образовании БК имеет место и может приводить к фазовым диаграммам с точкой равных концентраций [16].

Рассмотрим ассоциирующую систему, в которой кластеры состоят из двух типов молекул A_f и B_f , каждая из которых несет на себе f функциональных групп типа A и B , соответственно, причем последние способны образовывать термообратимые связи:



где $k(T)$ – зависящая от температуры константа равновесия соответствующей реакции.

В приближении среднего поля свободная энергия такой системы имеет вид суммы энергетического вклада в свободную энергию неассоциирующей смеси и структурного (связанного с ассоциацией) вклада:

$$F = F^* + F_{str}. \quad (2)$$

Здесь первый член в простейшем случае можно записать в виде

$$F^* = N\theta\phi_A\phi_B/2, \quad (3)$$

где θ – характерная энергия ван-дер-ваальсовского взаимодействия молекул, N – их полное число в системе, $\phi_{A,B}$ – объемные доли компонент, удовлетворяющие условию несжимаемости

$$\phi_A + \phi_B = 1. \quad (4)$$

Второй же член, аналогично [12], представим в виде:

$$F_{str}(\phi_A, \phi_B, N, T) = NT \min_{\{\phi_C\}} \tilde{F}(\phi_A, \phi_B, \phi_C, \kappa), \quad (5)$$

где $\kappa = k/\nu$ – отнормированная на объем молекулы константа равновесия реакции образования связи (1) и $\tilde{F}(\phi_A, \phi_B, \phi_C, \kappa)$ – свободная энергия системы, единственным взаимодействием в которой служит ассоциация мономеров, в состоянии частичного равновесия с заданным значением полной объемной доли ϕ_C всех связей AB , входящих в циклические фрагменты. Аналогично [11, 12], эту свободную энергию можно записать в виде

$$\begin{aligned} \tilde{F}(\phi_A, \phi_B, \phi_C, \kappa) = \\ \min \left\{ \sum_{S=A,B} \sum_{\substack{0 \leq i+j \leq f, \\ j \neq 1}} \phi_{i,j}^S \ln(i!j!(f-i-j)!\phi_{i,j}^S/e) - \right. \\ \left. - \phi_T \ln(\kappa\phi_T/e) - \phi_C \ln(\kappa\phi_C/e) \right\}, \quad (6) \end{aligned}$$

где $\phi_{i,j}^S$ – объемная доля молекул S_f , i и j функциональных групп которых прореагировали с образованием древовидных и циклических фрагментов, соответственно, ϕ_T – полная объемная доля связей, входящих в древовидные фрагменты. Первое слагаемое суммы (6) соответствует трансляционной энтропии молекул (с учетом указанных выше различий в симметричных коэффициентах и того, что мономер нельзя включить в циклический фрагмент с образованием меньше двух связей), а последние два – свободной энергии образования связей AB [12] из групп, входящих в древовидные и циклические фрагменты, соответственно. Минимизируя (6) по переменным $\{\phi_{i,j}^S\}$, ϕ_T с учетом законов сохранения

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{0 \leq i+j \leq f, \\ j \neq 1}} \phi_{i,j}^S = \phi_S, \quad \sum_{\substack{0 \leq i+j \leq f, \\ j \neq 1}} j\phi_{i,j}^S = \phi_C, \\ \sum_{\substack{0 \leq i+j \leq f, \\ j \neq 1}} i\phi_{i,j}^S = \phi_T, \quad S = A, B, \end{aligned} \quad (7)$$

получаем следующее выражение для структурной свободной энергии:

$$\begin{aligned} \tilde{F}(\phi_A, \phi_B, \phi_C, \kappa) = \phi_A\mu_A + \phi_B\mu_B + \phi_C(\mu_A^C + \mu_B^C) + \\ + T(\phi_T - \phi_A - \phi_B - \phi_C \ln(\kappa\phi_C/e)). \quad (8) \end{aligned}$$

Здесь химические потенциалы (множители Лагранжа) μ_S , μ_S^T и μ_S^C , соответствующие условиям (7), активности $\Phi_S = \exp(\mu_S^T/T)$, $\Psi_S = \exp(\mu_S^C/T)$ и плотность ϕ_T заданы соотношениями

$$\mu_S = T \ln(f!\phi_S/A_f(\delta_S)) - f \ln(1 + \Phi_S), \quad (9a)$$

$$\begin{aligned} \phi_C = f\phi_A[1 - A_{f-1}(\delta_A)/A_f(\delta_A)] = \\ = f\phi_B[1 - A_{f-1}(\delta_B)/A_f(\delta_B)]; \quad (9b) \end{aligned}$$

$$\delta_S = \Psi_S/(1 + \Phi_S),$$

$$\kappa\phi_T = \Phi_A\Phi_B, \quad (9c)$$

$$\kappa(f\phi_A - \phi_C) = \Phi_B + \Phi_A\Phi_B; \kappa(f\phi_B - \phi_C) = \Phi_A + \Phi_A\Phi_B, \quad (9d)$$

где $A_f(x) = (1+x)^f - fx$. (Необычный вид функции A_f следует из отмеченной выше невозможности включения мономеров в цикл лишь одной связью.)

Экстремум функции $\tilde{F}(\phi_A, \phi_B, \phi_C, \kappa)$ может достигаться либо на краю интервала физических значений ϕ_C , то есть при $\phi_C = 0$, либо при ϕ_C , удовлетворяющих уравнению

$$\kappa\phi_C = \Psi_A\Psi_B, \quad (9e)$$

где $\Psi_S(\phi_A, \phi_B, \phi_C)$ определяется уравнениями (9b) и (9d).

В случае, который соответствует рассмотрению на решетке Бете (приближению Флори), циклы отсутствуют ($\phi_{i,j}^S \Big|_{j \neq 0}^S = \phi_C = 0$) и выражение (8) принимает вид

$$F_{str}^{Fl} = NT \sum_{S=A,B} \{ \phi_S \ln(f! \phi_S / e) + f(\phi_S \ln(1 - \Gamma_S) - (\phi_S \Gamma_S / 2)) \}, \quad (10)$$

где конверсии $\Gamma_S = \phi_T / f\phi_S = \Phi_S / (1 + \Phi_S)$ связаны с ϕ_S законом действующих масс:

$$\begin{aligned} f\kappa\phi_A &= \Gamma_B / (1 - \Gamma_A)(1 - \Gamma_B); \\ f\kappa\phi_B &= \Gamma_A / (1 - \Gamma_B)(1 - \Gamma_A). \end{aligned} \quad (11)$$

Минимум же функции $\tilde{F}(\phi_A, \phi_B, \phi_C, \kappa)$ при $\phi_C \neq 0$ принимает значение

$$F_{str}^{MC}(\phi_A, \phi_B, \phi_C, \kappa) = \phi_A\mu_A + \phi_B\mu_B + T(\phi_T + \phi_C - \phi_A - \phi_B), \quad (12)$$

где μ_C, ϕ_T, ϕ_C определяются уравнениями (9).

Непосредственное вычисление показывает, что при условии

$$\begin{aligned} \kappa > \kappa_F(\phi_A, \phi_B) &= 2((f-1)/f) \times \\ &\times (\sqrt{1 - (\phi_A - \phi_B)^2} [1 + (f-1)^2] - 2(f-1))^{-1}, \end{aligned} \quad (13)$$

соответствующем образованию бесконечного древовидного кластера в приближении Флори, точка $\phi_C = 0$ не отвечает даже локальному минимуму функции $\tilde{F}(\phi_A, \phi_B, \phi_C, \kappa)$. Другими словами, классическое (на решетке Бете) решение (10), (11), соответствующее нулевому значению объемной доли ϕ_C связей, формирующих мезоскопические циклы, в гель-фазе абсолютно неустойчиво относительно роста ϕ_C .

В интервале же $\kappa_1 \approx 0.9\kappa_F < \kappa < \kappa_F$ свободная энергия $\tilde{F}(\phi_A, \phi_B, \phi_C, \kappa)$ имеет два минимума. Это означает, что здесь есть два термодинамически устойчивых (хотя бы как метастабильные) состояния: золь-фаза и мезоскопически циклизованная гель-фаза, которые описываются решениями (9), (12) и (10), (11), соответственно. Фазовый переход 1-го рода между этими состояниями (при заданном значении ϕ_A) происходит при повышении константы ассоциации до некоторого значения $\kappa = \kappa_{tr}(f, \phi_A)$, которое слабо зависит от f и сильно от ϕ_A , достигая минимума при $\phi_A = 0.5$, где гель-фаза и появляется впервые при повышении κ . Численно решая уравнение

$$F_{str}^{Fl}(\kappa_{tr}, \phi_A = \phi_B = 0.5) = F_{str}^{MC}(\kappa_{tr}, \phi_A = \phi_B = 0.5), \quad (14)$$

получаем, например, для $f = 3$: $\kappa_{tr} \approx 1.2195$; $\delta_{A,B}^{tr} \approx 0.1844$; $\Gamma_{A,B}^{tr} \approx 0.4851$.

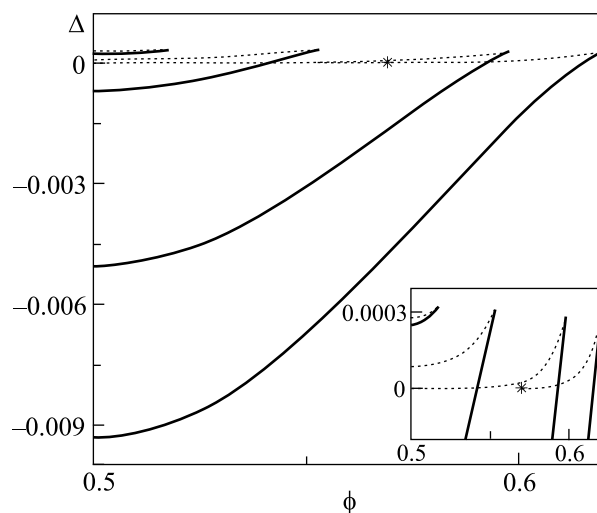


Рис.1. Зависимости $\Delta(\phi_A)$ для $f = 3$ и различных значений κ . Пунктирные линии соответствуют максимумам F_{str}^{MC} (абсолютно нестабильным вершинам барьеров между фазами). На врезке в более крупном масштабе приведена область малых Δ . При $\kappa = 1.21$ (кривая 1) МЦ-гель может быть только метастабильным ($F_{MC} > F_{Fl}$) в узкой области вблизи $\phi = 0.5$. При $\kappa = 1.24$ (кривая 2) возникает область термодинамической стабильности МЦ-геля. Кривая 3 ($\kappa = \kappa_F(0.5) = 4/3$) отвечает классической гель-точке при $\phi = 0.5$. При $\kappa = 1.4 > \kappa_F(0.5)$ (кривая 4) возникает область вблизи $\phi = 0.5$, где древовидный БК абсолютно нестабилен относительно роста доли связей в циклизованных фрагментах ϕ_C . Граница этой области отмечена на рисунке звездочкой

Количественное представление о характере поправки на мезоскопическую циклизацию в структурную свободную энергию дает рис.1, где представлены концентрационные зависимости разностей экстремумов структурной свободной энергии $\Delta = F_{str}^{MC} - F_{str}^{Fl}$, рассчитанные при различных значениях константы ассоциации κ по формулам (10), (11) с учетом условия несжимаемости (4).

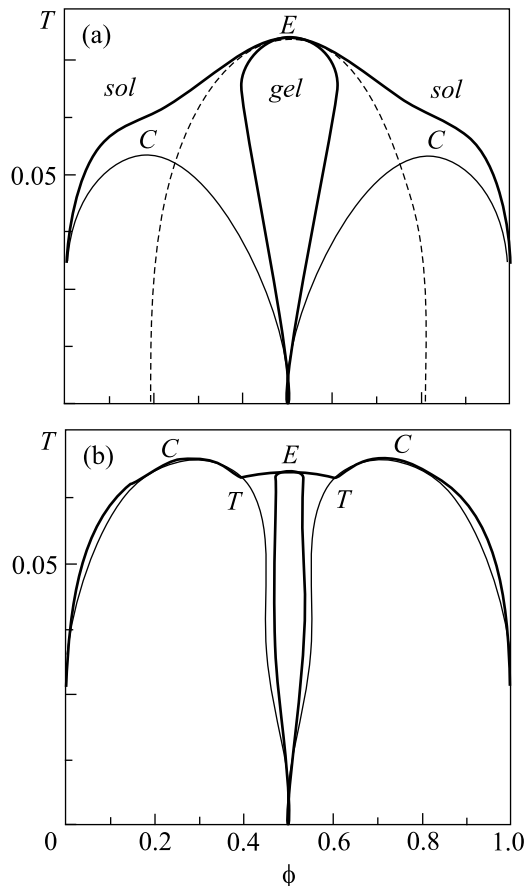


Рис.2. Типичные фазовые диаграммы для $f = 3$. Жирные линии соответствуют кривым фазового равновесия в МЦ-приближении, тонкие – в приближении Флори. Буквами E , C , T отмечены точки равных концентраций, критические и тройные точки, соответственно. (а): $\ln \kappa_0 = -2$, $E = -0.175$. Пунктиром отмечена линия золь-гель-перехода. Видно, что существующие в приближении Флори критические точки соответствуют золь-фазе и, следовательно, могут существовать как метастабильные и в МЦ-приближении. (b): $\ln \kappa_0 = -2.02$, $E = -0.15$

В общем случае изменение температуры приводит к расщеплению системы на две фазы различного состава, характер фазового равновесия между которыми зависит от температурной зависимости величины κ .

Переходя к явному построению фазовых диаграмм, естественно измерять энергии и температуры в единицах θ , а для κ принять простейший аррениусовский вид $\kappa = \kappa_0 \ln(-E/T)$. В этом случае фазовое поведение системы определяется только параметрами κ_0 и E .

Две характерные фазовые диаграммы, возможные в рассматриваемых системах, приведены на рис.2. Мы видим, что устойчивость этих систем относительно расслоения на фазы повышается в области составов, близких к стехиометрическому ($\phi_A = \phi_B = 0.5$) [17] независимо от выбора приближения. Но специфическим для МЦ-приближения, по сравнению с приближением Флори, является наличие точки равных концентраций, которое может сопровождаться как исчезновением пары критических точек, существовавших в приближении Флори (точнее, превращением их в метастабильные, рис.2а), так и появлением дополнительной пары тройных точек, лежащих между точкой равных концентраций и критическими точками (рис.2б).

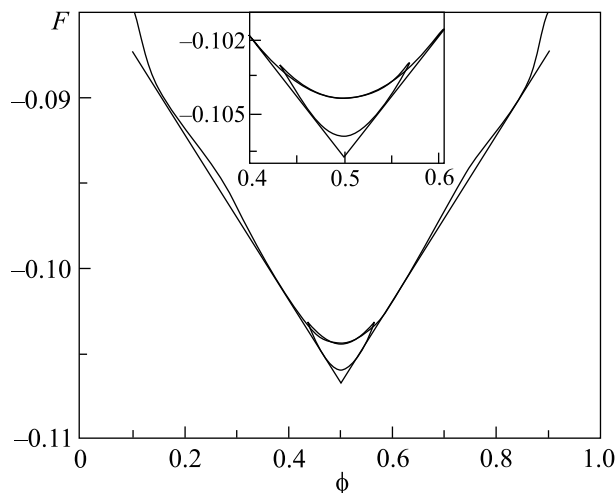


Рис.3. Зависимость свободной энергии от объемной доли ϕ_A при $T = T_3$, где T_3 – температура тройных точек на фазовой диаграмме, приведенной на рис.2б ($\kappa = 1.2628$, $T = 0.06657$). Прямыми линиями отмечены общие касательные к графику свободной энергии. На врезке в более крупном масштабе изображена область вблизи стехиометрического соотношения компонент $\phi_A = \phi_B = 0.5$

Как хорошо видно на рис.3, где показана концентрационная зависимость полной свободной энергии (2) рассматриваемой системы при температуре, соответствующей тройной точке на рис.2б, точка равных концентраций возникает благодаря наличию излома

кривой $F(\phi_A)$ при значениях состава, удовлетворяющих уравнению

$$F_{str}^{Fl}(\kappa_{tr}, \phi_A, 1 - \phi_A) = F_{str}^{MC}(\kappa_{tr}, \phi_A, 1 - \phi_A).$$

В свою очередь, излом в точках, где глобальный минимум структурной свободной энергии переходит от состояния древовидной золь-фазы к состоянию мезоскопически циклизованной гель-фазы, физически обусловлен наличием параметра порядка, характеризующего различные состояния частичного равновесия, возможные при заданных температуре и составе системы. Этот механизм, по-видимому, порождает точки равных концентраций и в традиционных фазовых диаграммах, связанных с термодинамическим равновесием жидкой и твердой фаз, где параметром порядка служит амплитуда пространственно неоднородного распределения состава с симметрией той или иной пространственной решетки. Как продемонстрировано выше, такая ситуация может иметь место и при равновесии двух жидких фаз в системах с альтернированием ассоциирующих частиц, когда параметром порядка служит доля частиц, включенных в мезоскопически циклизованные фрагменты БК лабильных связей, а нарушенной симметрией является тождественность мономеров.

Полная классификация фазовых диаграмм, возможных для произвольных значений κ_0 и E , будет дана в другом месте.

1. M. M. Coleman, J. E. Graf, and P. C. Painter, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic Publishing Inc.: Lancaster, PA, 1991.
2. J. C. Wheeler *J. Chem. Phys.* **62**, 433 (1975).
3. A. Coniglio, H. F. Stanley, and W. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 519 (1979).
4. A. Coniglio, H. F. Stanley, and W. Klein, *Phys. Rev.* **B25**, 6805 (1982).
5. И. Я. Ерухимович, Канд. дисс., Москва, 1979.
6. B. A. Veitsman, *J. Phys. Chem.* **94**, 8499 (1990).
7. C. Panayiotou and I. C. Sanchez, *J. Phys. Chem.* **95**, 10090 (1991).
8. A. N. Semenov and M. Rubinstein, *Macromolecules* **31**, 1373 (1998).
9. P. D. Gujrati and D. Bowman, *J. Chem. Phys.* **111**, 8151 (1999).
10. И. Я. Ерухимович, *ЖЭТФ* **108**, 1004 (1995).
11. И. Я. Ерухимович, А. В. Ермошкин, *ЖЭТФ* **115**, 979 (1999).
12. I. Ya. Erukhimovich, M. V. Thamm, and A. V. Ermoshkin, *Macromolecules* **34**, 5653 (2001).
13. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, N.Y., 1953.
14. Л. Н. Липатов, *ЖЭТФ* **71**, 1634 (1976).
15. I. Ya. Erukhimovich, and A. V. Ermoshkin, *J. Chem. Phys.* **116**, 368 (2002).
16. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч.1, М.: Наука, 1976.
17. F. Tanaka and M. Ishida, *Physica* **A204**, 660 (1994).