

УДК 541.64:536.7

## БИФУРКАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕРМОДИНАМИКЕ СОПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 2005 г. А. Н. Иванова\*, С. И. Кучанов\*\*, Л. И. Маневич\*\*\*

\*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

\*\*Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша  
Российской академии наук  
125047 Москва, Миусская пл., 4

\*\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 08.07.2004 г.  
Принята в печать 27.10.2004 г.

Рассмотрена проблема расслоения расплавов марковских сополимеров и построения фазовых диаграмм. Обычно в этих задачах используется теория Ландау, применение которой корректно лишь вблизи критической точки. Разработан аппарат исследования, основанный на нелинейном бифуркационном анализе в точках спинодалей, который позволяет получить аналитическое приближение для экстремалей. Оно используется как начальное приближение для численного решения соответствующих нелинейных уравнений, определяющих экстремали свободной энергии при продолжении их по параметрам вплоть до бинодали. Таким образом, анализируются нелокальные бифуркации, находятся новые устойчивые решения и строится бинодаль. Проведены расчеты фазовых диаграмм для ряда предельных случаев.

### ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

Термодинамика расплава сополимеров, химическая структура которых описывается цепью Маркова, характеризуется неравновесным функционалом свободной энергии плотности мономерных звеньев [1, 2]. Этот функционал имеет вид

$$F[\Phi] = F_{xc}[\Phi] + F^*[\Phi] \quad (1)$$

Первое слагаемое есть свободная энергия подсистемы химических связей, представляющей собой идеальный газ макромолекул, имеющихся в расплаве; второе – свободная энергия жидкости мономерных звеньев, получающаяся из исходной полимерной смеси в результате разрыва всех химических связей. Стационарные состояния системы описываются экстремалами этого функционала, а равновесное значение вектора плотностей

$\Phi = (\Phi_1, \dots, \Phi_m)$  находится из условия абсолютного минимума функционала.

Функционал неравновесной подсистемы химических связей строится при помощи внешнего поля  $H$ , формирующего заданное распределение  $\Phi_i$  ( $i = 1, \dots, m$ ), и минимизирующего свободную энергию химических связей по этому полю

$$F_{xc}[\Phi] = \tilde{F}_{xc}[H] - 1/V \int \sum_i H_i(\mathbf{r}) \Phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2)$$

Здесь

$$\tilde{F}_{xc}(H) = \tilde{F}_{xc}(H^0) - TV\Phi^0(G[S] - G[1]), \dots$$

$$\begin{aligned} S_i &= \exp(-1/T(H_i - H^0)), \\ VG[S] &= \int d\mathbf{r} \sum_\alpha s_\alpha u_\alpha v_\alpha - \int d\mathbf{r} \Lambda^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \times \\ &\times \sum_\alpha \mathbf{r} d\mathbf{r}' (u_\alpha(\mathbf{r}) - \xi_\alpha) Q_{\alpha\beta}^{-1} (v_\beta(\mathbf{r}') - \eta_\beta), \end{aligned} \quad (3)$$

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке фонда CRDF (грант RC-2-2398-MO-02).

E-mail: manev@center.chph.ras.ru (Маневич Леонид Исаакович).

$Q$  – матрица вероятностей перехода, определяющая цепь Маркова. Для оператора  $\Lambda^{-1}$ , имеющего сильно локализованное ядро радиуса  $a$ , используется приближение

$$\int d\mathbf{r}' \Lambda^{-1}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \approx \psi(\mathbf{r}) - \frac{a}{6} \nabla^2 \psi(\mathbf{r})$$

В результате условие минимизации по полю дает связь плотностей с переменными поля

$$\Phi_i = \Phi^0 S_i u_i v_i \quad (4)$$

Второй функционал в выражении (1) имеет вид

$$F^*[\Phi] = \sum_i \mu_i^*(\Phi) \Phi_i d\mathbf{r} - \int V P^*(\Phi) d\mathbf{r}, \quad (5)$$

$$V/T P^*(\Phi) = -(\ln(1-\Phi) + \Phi) - 2/T \sum_{i,j} \gamma_{ij} \Phi_i \Phi_j,$$

где

$$1/T \mu_i^*(\Phi) = -\ln(1-\Phi) - 2/T \sum_j \gamma_{ij} \Phi_j, \quad (6)$$

$$\Phi = \sum_i \Phi_i,$$

$\gamma_{ij}$  – параметры взаимодействия Флори.

Уравнения экстремалей функционала (1) записываются следующим образом:

$$H_i = \mu_i^*(\Phi) \text{ или } \ln S_i = -1/T(\mu_i^*(\Phi) - \mu_i^*(\Phi^0)) \quad (7)$$

Вспомогательные поля в выражении функционала  $G(S)$  находятся из условий  $\delta G[S]/\delta u_i = 0$ ,  $\delta G[S]/\delta v_i = 0$ , которые сводятся к уравнениям

$$\nabla^2 u_j - u_j + \sum_k u_k s_k Q_{kj} + \xi_j = 0 \quad (8)$$

$$\nabla^2 v_j - v_j + \sum_k Q_{jk} v_k s_k + \eta_j = 0$$

Таким образом, задача определения равновесных состояний состоит в нахождении периодических решений (как тривиальных – константных, так и нетривиальных) системы нелинейных уравнений (4), (7), (8) и выбора тех из них, которые до-

ставляют абсолютный минимум функционалу (1). Постоянные слагаемые в уравнениях (8) определяются элементами матрицы вероятностей перехода в поглощающее состояние, и таковы, что система уравнений при всех значениях температуры имеет тривиальное решение  $S_i = 1$ ,  $v_i = 1$ ,  $u_i = X_i^0$ ,  $\Phi_i = \Phi_i^0$ . Данное решение при достаточно высоких температурах является устойчивым и реализует абсолютный минимум свободной энергии. При понижении температуры тривиальное решение теряет устойчивость, и при этом из него рождаются нетривиальные решения. Если потеря устойчивости происходит по отношению к однородным возмущениям, то рождаются нетривиальные однородные решения (такая параметрическая точка называется точкой тривиальной спинодали); когда потеря устойчивости происходит по отношению к неоднородным возмущениям, рождаются пространственно неоднородные периодические решения различной симметрии (соответствующая точка называется точкой нетривиальной спинодали). Точно так же бинодаль может иметь как тривиальную, так и нетривиальную ветви в пространстве параметров. Из сказанного ясно, что задача построения фазовых диаграмм сополимеров тесно связана с бифуркационными ситуациями, и естественным подходом к ее решению являются бифуркационные методы в сочетании с численным анализом.

## БИФУРКАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Рассмотрим нелинейный оператор  $A(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{S}, \Phi, \chi)$ , определенный левыми частями уравнений экстремалей (4), (7), (8), как операторную функцию переменных векторов  $\mathbf{u}$ ,  $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{S}$ ,  $\Phi$  и параметра  $\chi = 2/T$ . Пусть векторы  $\mathbf{u}^0(\chi)$ ,  $\mathbf{v}^0(\chi)$ ,  $\mathbf{S}^0(\chi)$ ,  $\Phi^0(\chi)$  определяют однородное решение этой системы уравнений. Тогда  $A(\mathbf{u}^0, \mathbf{v}^0, \mathbf{S}^0, \Phi^0) = 0$ . Пусть  $\chi^*$  – такое значение параметра  $\chi$ , при котором дифференциал оператора  $A(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{S}, \Phi, \chi)$  на решении  $\mathbf{u}^0(\chi)$ ,  $\mathbf{v}^0(\chi)$ ,  $\mathbf{S}^0(\chi)$ ,  $\Phi^0(\chi)$  имеет нулевое собственное значение, и соответствующий собственный вектор есть  $\mathbf{g}$ . Дифференциал оператора  $A(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{S}, \Phi, \chi)$  имеет вид

$$\begin{aligned}
& \nabla^2 \delta u_i - \delta u_i + \sum_j Q_{ji} (S_j \delta u_j + u_j \delta S_j) \\
L(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{S}, \Phi, \chi) = & \nabla^2 \delta v_i - \delta v_i + \sum_j Q_{ji} (S_j \delta v_j + v_j \delta S_j) \\
& S_i^{-1} \delta S_i - \sum (-1/(1-\Phi) + \chi \gamma_{ij}) \delta \Phi_j \\
& \delta \Phi_i - \Phi^0 (\delta S_i u_i v_i + S_i \delta u_i v_i + S_i u_i \delta v_i) \\
& \text{при } i = 1, \dots, m
\end{aligned}$$


---

Введем матрицу  $J(q)$

$$\begin{aligned}
J(q) = & \\
= & \begin{bmatrix} -(q^2 + 1)E + Q^* \mathbf{S} & 0 & Q^* u & 0 \\ 0 & -(q^2 + 1)E + QS & Qv & 0 \\ 0 & 0 & S^{-1} & -C \\ -\Phi^0 S_v & -\Phi^0 S_u & -\Phi^0 u v & E \end{bmatrix}
\end{aligned}$$

Матрица состоит из блоков размерности  $m$ , выражения  $Su$ ,  $Sv$ ,  $uv$  понимаются как произведение диагональных матриц, а матрица  $C$  определяется соотношением

$$c_{ij} = -1/T(\partial \mu_i / \partial \Phi_j) = -1/(1-\Phi) + \chi \gamma_{ij}$$

Тривиальная спинодаль находится из условия  $\det J(0) = 0$ , а нетривиальная спинодаль –  $\det J(q) = 0$ , причем  $q^{*2}$  является кратным корнем этого уравнения (и  $d/dq(\det J(q)) > 0$  для  $\chi < \chi^*$ ). В первом случае  $\mathbf{g}$  есть постоянный вектор, являющийся собственным вектором матрицы  $J(0)$ , соответствующий нулевому собственному значению, а во втором случае – вектор  $\mathbf{g}(x, y, z) = \mathbf{g}^0 \phi(x, y, z)$ , где  $\mathbf{g}^0$  – собственный вектор матрицы  $J(q)$ , отвечающий нулевому собственному значению, а  $\phi(x, y, z)$  – собственная функция оператора Лапласа с периодическими граничными условиями для элементарной ячейки, соответствующая собственному значению  $(-q^*)^2$ .

Спинодальные условия означают, что данная параметрическая точка является точкой бифуркации решения  $\mathbf{u}^0(\chi)$ ,  $\mathbf{v}^0(\chi)$ ,  $\mathbf{S}^0(\chi)$ ,  $\Phi^0(\chi)$ , вблизи которой возможно появление нового решения. Произойдет ли рождение нового решения и при каких значениях бифуркационного параметра

оно будет существовать, зависит от нелинейных членов в уравнении

$$A(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{S}, \Phi, \chi) = 0 \quad (9)$$

Выберем в дальнейшем в качестве бифуркационного параметра параметр  $\chi = 2\gamma_{12}/T$ , остальные параметры считаем фиксированными. Значение  $\chi$ , при котором выполняется бифуркационное условие  $\det J(q) = 0$  (при  $q = 0$  или  $q = q^*$ ), будем называть критическим значением, и обозначать  $\chi^*$ . Бифуркационный анализ состоит в представлении решения вблизи критического значения параметра в виде асимптотического ряда по степеням некоторого параметра, характеризующего отклонение бифуркационного параметра от его критического значения  $\epsilon$ , и нахождения коэффициентов этого разложения. Известный метод Ляпунова–Шмидта [3] определяет рекуррентную процедуру для получения коэффициентов разложения, на каждом шаге которой надо решать только линейные уравнения с оператором  $L(\mathbf{u}^0, \mathbf{v}^0, \mathbf{S}^0, \Phi^0, \chi^*)$  и правыми частями, определяемыми разложением нелинейных членов в уравнении (9) и зависящими от решений, полученных на предыдущих шагах алгоритма.

Введем вектор  $\mathbf{z} = (\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{S}, \Phi)$ . Будем искать решение уравнения (9) при значениях  $\chi$ , близких к  $\chi^*$ , в виде ряда по степеням вспомогательного параметра  $\epsilon$ :

$$\begin{aligned}
\chi &= \chi^* + \epsilon \chi^{(1)} + \epsilon^2 \chi^{(2)} + \epsilon^3 \chi^{(3)} + \dots \\
\mathbf{z} &= \mathbf{z}^0 + \epsilon \mathbf{z}^{(1)} + \epsilon^2 \mathbf{z}^{(2)} + \epsilon^3 \mathbf{z}^{(3)} + \dots
\end{aligned} \quad (10)$$

Разлагая нелинейные члены в уравнениях экстремалей в ряд Тейлора в окрестности точки  $\mathbf{z}^0$  и приравнивая к нулю во всех уравнениях коэффициенты при одинаковых степенях  $\epsilon$ , получаем системы

уравнений для определения коэффициентов  $\mathbf{z}^{(i)}$  разложения (10). Для  $\mathbf{z}^{(1)}$  эти уравнения таковы

$$L(\mathbf{z}^0, \chi^*)\mathbf{z}^{(1)} = 0 \quad (11)$$

Отсюда следует, что  $\mathbf{z}^{(1)}$  есть собственная функция линеаризованного оператора, соответствующая нулевому собственному значению. Следующие уравнения и функции  $\mathbf{F}_i$  для  $i = 2, 3$  имеют вид

$$L(\mathbf{z}^0, \chi^*)\mathbf{z}^{(i)} = \mathbf{F}_i(\mathbf{z}^{(1)}, \dots, \mathbf{z}^{(i-1)}, \chi^{(i-1)})$$

при  $i = 2, \dots$

$$\mathbf{F}_2(\mathbf{z}^{(2)}, \chi^{(1)}) =$$

$$= -1/2 \sum_{k,j} \frac{\partial^2 \mathbf{F}}{\partial z_k \partial z_j} z_k^{(1)} z_j^{(1)} + \sum_j \frac{\partial^2 \mathbf{F}}{\partial z_j \partial \chi} z_j^{(1)} \chi^{(1)} \quad (12)$$

$$\mathbf{F}_3(\mathbf{z}^{(1)}, \mathbf{z}^{(2)}, \chi^{(2)}) = -(1/2 \sum_{k,j} \frac{\partial^2 \mathbf{F}}{\partial z_k \partial z_j} (z_k^{(1)} z_l^{(1)} + z_k^{(2)} z_j^{(1)}) +$$

$$+ \sum_j \frac{\partial^2 \mathbf{F}}{\partial z_j \partial \chi} (z_j^{(2)} \chi^{(1)} + z_j^{(1)} \chi^{(2)}) +$$

$$+ 1/6 \sum_{j,k,l} \frac{\partial^3 \mathbf{F}}{\partial z_j \partial z_k \partial z_l} z_j^{(1)} z_k^{(1)} z_l^{(1)})$$

Так как оператор  $L(\mathbf{z}^0, \chi^*)$  имеет нулевое собственное значение, необходимым условием разрешимости этих уравнений относительно  $\mathbf{z}^{(i)}$  является ортогональность правых частей уравнения к собственным функциям, соответствующим нулевому собственному значению сопряженного к  $L$  оператора. Это условие определяет значение  $\chi^{(i)}$  и коэффициенты линейных комбинаций собственных функций, отвечающих нулевому собственному значению в случае, когда нулевое собственное значение является вырожденным.

Собственное значение оператора Лапласа с периодическими граничными условиями является вырожденным вследствие его инвариантности по отношению к группам симметрии, заданной элементарной ячейки. Каждому неприводимому представлению этой группы отвечает свое решение.

Рассмотрим сначала одномерный случай (ламельные структуры) для сополимеров, состоящих из двух различных мономеров ( $m = 2$ ). В этом случае  $\mathbf{z}^{(1)} = \mathbf{g} \cos(q^*x)$ , где  $\mathbf{g}$  – собственный вектор, соответствующий нулевому собственному значению матрицы  $J(q^*)$ . Условие ортогональности в данном случае приводит к значению  $\chi^{(1)} = 0$ , вследствие ортогональности функций  $\cos^2(q^*x)$ , входящих в выражение для  $\mathbf{F}_2$ , к собственным функциям сопряженного оператора. Поэтому в разложении (10) для  $\chi = \chi^*$  первый, отличный от нуля член, содержит  $\varepsilon^2$ , и потому бифуркация в таком случае односторонняя: если  $\chi^{(2)} > 0$ , то не-тривиальное решение вблизи точки бифуркации существует для значений  $\chi > \chi^*$  (такая бифуркация называется надкритической); при  $\chi^{(2)} < 0$  оно существует для значений  $\chi < \chi^*$  (бифуркация до-критическая). Значение  $\chi^{(2)}$  определяется из условий ортогональности для функции  $\mathbf{F}_3$ . Для ее вычисления надо знать функцию  $\mathbf{z}^{(2)}$ . Она имеет вид  $\mathbf{z}^{(2)} = \mathbf{a} + \mathbf{b} \cos(2q^*x)$ , где векторы  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  определяются из алгебраических уравнений:  $J(0)\mathbf{a} = \mathbf{r}^{(0)}$ ,  $J(2q^*)\mathbf{b} = \mathbf{r}^{(0)}$ , а вектор  $\mathbf{r}^{(0)}$  определяется квадратичной формой

$$\mathbf{r}_0 = -1/2 \sum_{k,j} \frac{\partial^2 \mathbf{F}}{\partial z_k \partial z_j} g_k^0 g_j^0$$

В случае кубической решетки с единичным ребром решению с симметрией типа ВСС (объемно центрированная кубическая ячейка) соответствует неприводимое представление с базисом из функций:

$$\varphi_1 = \cos(2\pi(x+y)), \quad \varphi_2 = \cos(2\pi(x-y)),$$

$$\varphi_3 = \cos(2\pi(x+z)), \quad \varphi_4 = \cos(2\pi(x-z)),$$

$$\varphi_5 = \cos(2\pi(y+z)), \quad \varphi_6 = \cos(2\pi(y-z))$$

Эти функции обладают инвариантностью относительно поворотов на углы, кратные  $\pi/2$  относительно вертикальных ребер, и на углы, кратные  $2\pi/3$  относительно диагоналей куба.

Функция  $\varphi(x, y, z) = \sum_i \varphi_i$  будет собственной функцией оператора Лапласа, обладающей указанной симметрией. Для куба с ребром  $a$  делается естественная замена переменных  $x/a, y/a, z/a$ . В этом случае вектор-функция  $\mathbf{F}_2$  уже не ортого-

нальна всем собственным функциям оператора, сопряженного к  $L$ , поэтому  $\chi^{(1)} \neq 0$ . Нетривиальное решение в данном случае существует как для  $\chi > \chi^*$ , так и для  $\chi < \chi^*$ . Такая бифуркация называется транскритической.

Подобная ситуация имеет место и для гексагональных двумерных структур. В этой работе мы остановимся подробнее на одномерном случае.

Неоднородные структуры могут рождаться также и в точке тривиальной спинодали. Вообще говоря, в точке тривиальной спинодали рождается нетривиальное однородное решение, поскольку в этой точке матрица  $J(0)$  имеет нулевое собственное значение. Однако в случае, когда  $\chi^*$  для нетривиальной спинодали меньше, чем  $\chi^*$  для тривиальной спинодали, точка тривиальной спинодали оказывается вырожденной: кроме  $q = 0$  существует еще значение  $q_1^* > q^*$  – такое, что матрица  $J(q_1^*)$  имеет нулевое собственное значение. В окрестности такой спинодальной точки первое приближение для решения имеет вид  $z^{(1)} = \alpha g^{(0)} + \beta g(q_1^*) \cos(q_1^* x)$ . Константы  $\alpha$  и  $\beta$  определяются из условий ортогональности  $F_2$  к двум собственным функциям, соответствующим нулевому собственному значению сопряженного к  $L$  оператора. Эти условия определяют отношение  $c = (\alpha/\beta)^2$  и  $\chi^{(1)}$ . Если  $c > 0$ , то полученная система уравнений имеет два решения – одно соответствует однородному решению ( $\beta = 0$ ), другое – неоднородному решению  $c \neq 0$ . Если же  $c < 0$  или  $\chi^*$  для нетривиальной спинодали больше  $\chi^*$  тривиальной спинодали, то вблизи точки тривиальной спинодали рождается только однородное решение. Бифуркация в обоих случаях транскритическая, так как  $\chi^{(1)} \neq 0$ .

Локальная устойчивость экстремалей определялась из условия положительной определенности второй вариации функционала свободной энергии. В случае докритической бифуркации в точке нетривиальной спинодали рождающиеся структуры неустойчивы, однако при движении по параметру  $\chi$  в сторону роста температуры они становятся устойчивыми в результате вторичной бифуркации в точке поворота, после которой устойчивая ветвь поворачивает в сторону падения температуры. В случае транскритической бифуркации при переходе через спинодальную точку происходит смена устойчивости.

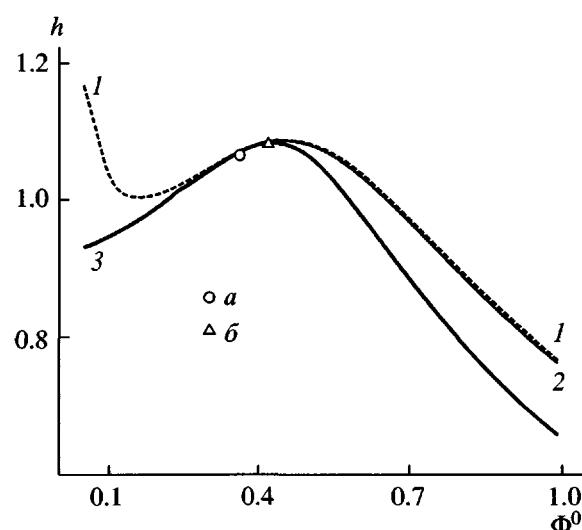
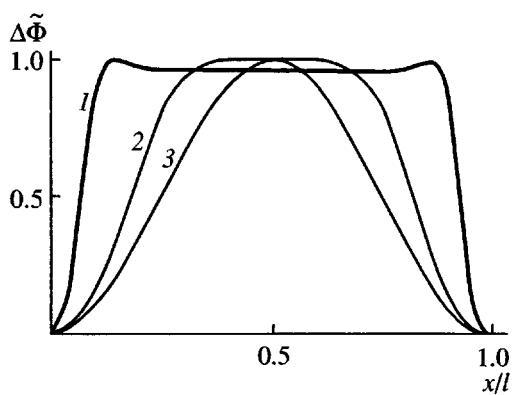


Рис. 1. Кривые 1, 2 – спинодали: тривиальная и нетривиальная – (штриховая линия), 3 – бинодаль ( $h = 2/T$ ).  $\Phi^0 = 0.38$  – критическая точка  $a$  и  $0.4$  – точка Лифшица  $b$ .

### ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ

При построении фазовой диаграммы нахождение спинодалей сводится к решению алгебраических задач, и основная трудность состоит в решении нелинейной системы уравнений, определяющих экстремаль, которую надо продолжить от точки ее рождения до точки бинодали, где сравняются значения свободной энергии тривиального состояния и нетривиального. Единственным надежным способом решения нелинейных задач является метод Ньютона (линеаризация уравнений на каждой итерации). Но сходимость его зависит от начального приближения. Оно находится аналитически из бифуркационного анализа вблизи спинодальной точки. Далее при движении по параметру  $\chi$  начальное приближение находится из касательной к кривой  $z(\chi)$ . В точках поворота для продолжения делается экстраполяция решения по решениям, соответствующим предыдущим значениям параметра  $\chi$ , и изменяется направление движения по  $\chi$ . Границная задача для дифференциальных уравнений (8) решается методом циклической прогонки [4]. На рис. 1–5 приведены результаты расчетов фазовых и бифуркационных диаграмм для трех различных систем. На рис. 1 приведена фазовая диаграмма для диплона со структурной матрицей  $Q$  и параметром Флори  $\gamma$ :



**Рис. 2.** Пространственное распределение  $\Phi_2(x/l)$  для  $\Phi^0 = 0.99$ : 1 – кривая для  $l = 260$ ; 2 – кривая для  $l = 2\pi/q^*$  и значения  $\chi$ , соответствующего бинодали; кривая 3 отвечает точке вблизи рождения структуры. Все кривые представлены в шкале  $M = \max \Phi_2(x/l) - \min \Phi_2(x/l)$ , т.е.  $(\Phi_2(x/l) - \min \Phi_2(x/l))/M$ .

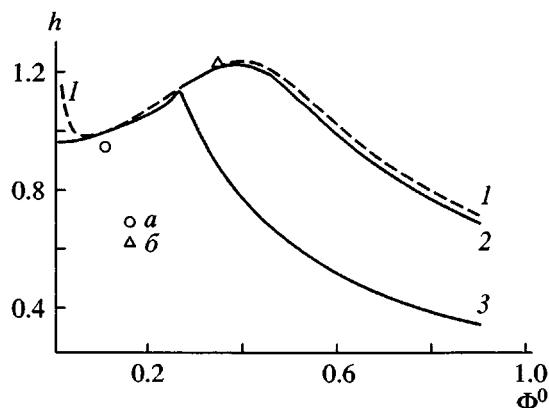
$$Q = \begin{vmatrix} 0.9 & 0.1 & 0 \\ 0 & 0.95 & 0.05 \end{vmatrix}, \quad \gamma = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1.5 \end{vmatrix}$$

Тривиальная спинодаль существует для всех значений  $\Phi^0$ , а нетривиальная – только для  $\Phi^0 > 0.4$ . Бинодаль соответствует однородному нетривиальному решению. Хотя неоднородные структуры существуют, но свободная энергия на них выше, чем на однородном состоянии при той же температуре. На рис. 2 изображено изменение формы распределения плотности при движении от точки бифуркации. На рис. 3 представлена фазовая диаграмма для другого диблока с более длинными блоками:

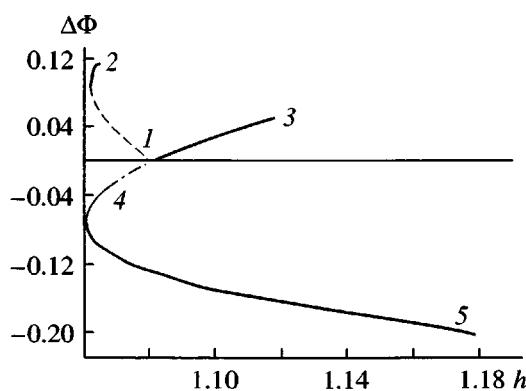
$$Q = \begin{vmatrix} 0.99 & 0.01 & 0 \\ 0 & 0.95 & 0.05 \end{vmatrix}, \quad \gamma = \begin{vmatrix} 1.2 & 1 \\ 1 & 1.2 \end{vmatrix}$$

Здесь расстояние между тривиальной и нетривиальной спинодалями значительно больше, чем в предыдущем случае.

На рис. 4 для этой же системы приведена бифуркационная диаграмма. По горизонтальной оси отложены значения параметра  $\chi$ , а по вертикальной оси – отклонение от тривиального решения для однородных структур и амплитуда для неоднородных структур.



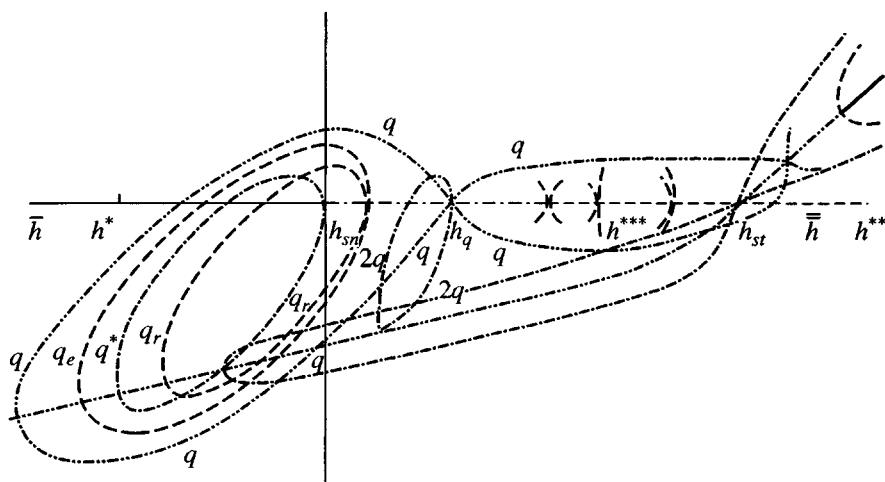
**Рис. 3.** Фазовая диаграмма для системы 2: 1 – тривиальная спинодаль, 2 – нетривиальная спинодаль, 3 – тривиальная бинодаль.  $\Phi^0 = 0.099$  – критическая точка  $a$  и 0.28 – точка Лифшица  $b$ .  $h = 2/T$ .



**Рис. 4.** Бифуркационная диаграмма для системы 2 при  $\Phi^0 = 0.5$ . 1 – неустойчивая неоднородная ветвь, 2 – устойчивая ветвь, 3 – устойчивая ветвь однородного нетривиального решения, 4 – ее неустойчивая ветвь, 5 – устойчивая однородная ветвь, возникающая в точке поворота (точке нелокальной бифуркации).

Бифуркационная диаграмма для системы  $Q = \begin{vmatrix} 0.15 & 0.84 & 0.01 \\ 0.84 & 0.15 & 0.01 \end{vmatrix}, \gamma = \begin{vmatrix} 0.08 & 1 \\ 1 & 1.5 \end{vmatrix}$ , близкой к че-

редующимся сополимерам, представлена на рис. 5. Она иллюстрирует чрезвычайно богатое бифуркационными событиями поведение системы при изменении температуры. Точка Лифшица для этой системы  $\Phi^0 = 0.745$ ,  $\chi = 4.0857$ . В точке нетривиальной спинодали ( $\chi_{sn}^* = 4.3043$ ) рождается докритически пара неоднородных неустойчивых структур с  $q^{*2} = 0.355$ , тривиальная экстрем



**Рис. 5.** Бифуркационная диаграмма для системы (3) при  $\Phi^0 = 0.76$  ( $h = 2/T$ ):  $h_{sn}$  – точка нетривиальной спинодали,  $h_{st}$  – точка тривиальной спинодали,  $h^*$ ,  $h^{**}$ ,  $h^{***}$  – точки вторичных бифуркаций,  $q$  – частота периодических экстремалей,  $h_q$  – точка удвоения периода. Пояснения в тексте.

маль при  $\chi > \chi_{sn}^*$  становится неустойчивой по отношению к периодическим возмущениям с частотой  $q = q^*$ , и с ростом  $\chi$  полоса неустойчивых частот расширяется. В точке тривиальной спинодали ( $\chi^* = 4.3185$ ) указанный интервал частот ограничен точками 0 и 0.986. При каждом значении  $\chi$  между точками нетривиальной и тривиальной спинодалей рождается пара неустойчивых неоднородных экстремалей соответствующей частоты.

В точке тривиальной спинодали нулевое собственное значение вырождено, и в этой точке рождается транскритически однородная нетривиальная спинодаль и пара неоднородных экстремалей с частотой  $q = 0.986$ . Они неустойчивы по отношению как к однородным, так и к неоднородным возмущениям частоты  $q = 0.986$ . При  $\chi > \chi_{st}^*$  однородное нетривиальное решение неустойчиво только к неоднородным возмущениям. При движении вдоль однородной нетривиальной ветви в сторону увеличения температуры (уменьшения параметра  $\chi$ ) значение частоты  $q$ , ограничивающей полосу неустойчивости экстремали слева, уменьшается, и при  $\chi = \chi^* = 2.42$  становится равной той частоте ( $q^*$ ), с которой родилась периодическая структура в точке нетривиальной спинодали. Точка  $\chi = \chi^* = 2.42$  оказывается точкой вторичной бифуркации для этих неоднородных структур. Амплитуда периодических структур, родившихся в точке нетривиальной спинодали

при движении по этим ветвям в сторону повышения температуры, сначала растет, а затем начинает падать и при  $\chi = \chi^* = 2.42$  равна нулю. Экстремали становятся однородными и сливаются с нетривиальной однородной ветвью, родившейся в точке тривиальной спинодали. Однородная нетривиальная ветвь при  $\chi > \chi_{st}^*$ , устойчивая по отношению к однородным возмущениям, остается неустойчивой по отношению к неоднородным возмущениям, но с понижением температуры область неустойчивых частот сокращается и при  $\chi = \chi^{**} = 4.3368$  стягивается в точку. При этом однородная нетривиальная экстремаль становится абсолютно устойчивой. В данной точке из однородной экстремали рождается надкритически пара неоднородных неустойчивых структур.

Значение свободной энергии на всей ветви нетривиальной экстремали ниже, чем на тривиальной. Во всех точках тривиальной экстремали между точками нетривиальной и тривиальной спинодалей происходит рождение двух пар неустойчивых периодических экстремалей с частотами, соответствующими концам интервала полосы неустойчивости тривиальной экстремали. Такие же бифуркации происходят и на нетривиальной однородной экстремали при росте  $\chi > \chi_{st}^*$  – вплоть до  $\chi = \chi^{**} = 4.3368$ . Сплошными линиями на рис. 5 изображены устойчивые ветви, пунктирными – неустойчивые. Это далеко не полное описание бифуркаций в приведенной системе демон-

стрирует сложную картину возможных превращений в сополимерных расплавах.

2. *Panyukov S.V., Kuchanov S.I. // J. Phys. II. France.*  
1992. P. 1973.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

3. *Вайнберг М.М., Треногин В.А. Теория ветвления решений нелинейных дифференциальных уравнений.* М.: Наука, 1969.
4. *Самарский А.А. Введение в теорию разностных схем.* М.: Наука, 1971.

## Bifurcation Methods in Copolymer Thermodynamics

A. N. Ivanova\*, S. I. Kuchanov\*\*, and L. I. Manevich\*\*\*

\*Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka Branch, Russian Academy of Sciences,  
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

\*\*Keldysh Institute of Applied Mathematics, Russian Academy of Sciences,  
Miusskaya pl. 4, Moscow, 125047 Russia

\*\*\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—Phase separation in melts of Markovian copolymers and construction of their phase diagrams are considered. These problems are usually solved using the Landau theory, which is adequate only near the critical point. A research apparatus based on the nonlinear bifurcation analysis in spinodal points was developed; it was capable of producing the analytical approximation for extremals. This was used as an initial approximation for the numerical solution of corresponding nonlinear equations that determined the free energy extremals continued with respect to parameters up to the cloud point curve. Thus, nonlocal bifurcations were analyzed, new stable solutions were found, and the cloud point curve was plotted. Phase diagrams were calculated for a number of limiting cases.