

θ значение $d_c = 20/(\theta - 1)$. Для описания поведения термодинамич. величин вблизи обычной КТ (КТ 2-го порядка) достаточно 2 индексов (напр., α и γ — критич. показатели теплоёмкости и восприимчивости), тогда как для КТ порядка θ необходимо θ индексов. Остальные $\theta - 2$ независимых критич. индекса (ψ_i , где $i = 1, 2, \dots, \theta - 2$), появляются у КТ высших порядков, наз. кроссоверными.

В рамках гипотезы скейлинга (см. Масштабная инвариантность) термодинамич. потенциал вблизи П. т. описывается зависимостью

$$F(T, \{X_i\}) \propto |\tau|^{2-\alpha_f} \left(\frac{h}{|\tau|^\Delta}, \left\{ \frac{g_i}{|\tau|^{\psi_i}} \right\} \right),$$

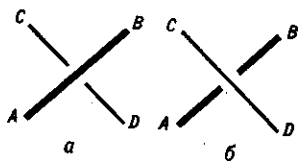
где $\tau = 1 - T/T_\theta$, T_θ — темп-ра КТ порядка θ , щелевой показатель $\Delta = \beta + \gamma$, g_i — выражается через величины $\{X_i\}$. Величина $g_i = g_i / |\tau|^{\psi_i}$, как правило, наз. «скейлинговым полем», его роль пренебрежимо мала ($g_i \ll 1$), когда $\psi_i < 0$ или при $\psi_i > 0$ вдали от П. т. Влияние «скейлинговых полей» существенно в переходной области вблизи темп-ры кроссовера T_k , определяемой условием $|1 - T_k/T_\theta| \approx g_i^{1/\psi_i}$, т. е. $g_i \approx 1$. При дальнейшем приближении темп-ры к T_θ ($g_i \gg 1$) происходит кроссовер, т. е. полное изменение критич. поведения термодинамич. величин.

Лит.: Pfeuty P., Toulouse G. Introduction to the renormalization group and to the critical phenomena, L., 1977; Анисимов М. А., Городецкий Е. Е., Запрудский В. М., Фазовые переходы с взаимодействующими параметрами порядка, «УФН», 1981, т. 133, с. 103; Aharony A. Multicritical points, в кн.: Critical phenomena, ed. by F. J. W. Mahne, B., 1983; Ивюзов Ю. А., Сыромятников В. Н., Фазовые переходы и симметрия кристаллов, М., 1984. Ю. Г. Рудой.

ПОЛИМЕРЫ (от греч. polymerēs — состоящий из многих частей) — вещества, состоящие из макромолекул, т. е. молекулярных полимерных цепей. В химии полимеры наз. также высокомолекулярными соединениями. Существуют как природные (см. Полимеры биологические), так и искусственные, синтетич. П.

Осн. характеристика полимерной цепи — число мономерных звеньев N — наз. степенью полимеризации; молекулярная масса и контурная длина цепи прямо пропорциональны N . Для типичных синтетич. П. N лежит в диапазоне $10^2 \div 10^4$; наиб. степень полимеризации имеют биополимеры ДНК, для них N достигает величин $\sim 10^8$ и больше. Вследствие цепного строения молекул и большой их длины ($N \gg 1$) П. приобретают специфич. физ. свойства: а) объединение мономерных звеньев в полимерные цепи лишает их свободы независимого трансляц. движения, т. е. ведёт к резкому уменьшению соответствующей трансляц. энтропии; благодаря этому для П. характерны аномально высокие восприимчивости ко мн. воздействиям (напр., механическим); б) последовательность звеньев в каждой полимерной цепи фиксируется при её синтезе, взаимопересечение цепей при движении макромолекул невозможно (топологический запрет; рис. 1), поэтому для П. характерны долговременная

Рис. 1. К понятию топологического запрета в полимерных системах: прямой переход между состояниями (а) и (б) невозможен.



или даже практически неограниченная (линейная и топологическая) память об условиях синтеза и предыстории относят. движения звеньев; в) макромолекулярные цепи создают действующие корреляции, благодаря этому специфические для П. физ. свойства формируются достаточно большими (по сравнению с атомными) пространственно-временными масштабами, они относительно мало зависят от ми-

кроскопич. деталей хим. строения мономерных звеньев и качественно (а часто и количественно) универсальны для П. разл. типа; г) макромолекулярные цепи формируют анизотропные электронные спектры, благодаря этому наряду с обычными диэлектрич. П. существуют также полимерные органические проводники, полупроводники, сверхпроводники и ферромагнетики.

Виды макромолекул. Полимерная цепь — осн. элемент структуры всех макромолекул. Один из примеров макромолекул — одиночная однородная линейная цепь. Наряду с линейными существуют разветвлённые макромолекулы, простейшие из к-рых имеют вид гребёнок (рис. 2, а) или звёзд (рис. 2, б). В усло-

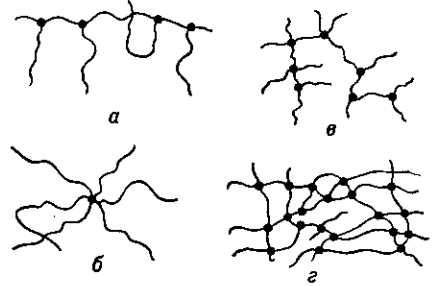


Рис. 2. Типы разветвлённых макромолекул: гребёнообразная (а), звездообразная (б), случайно разветвлённая (в) и сетчатая (г).

виях реального синтеза с участием мультифункциональных групп чаще всего возникает случайноразветвлённые макромолекулы (рис. 2, в; решётчатая модель такого объекта получила в лит-ре назв. «зверушки» — lattice animals). Своего рода предельным случаем разветвлённой макромолекулы является макроскопич. полимерная сетка, или гель (рис. 2, г). Одна такая огромная молекула может быть размером во много сантиметров.

В простейших макромолекулярных цепях все звенья одинаковые — такие цепи наз. гомополимерными; к этому классу относится большинство распространённых синтетич. макромолекул. В гетерополимерных (по хим. терминологии — сополимерных) цепях звенья могут быть нескольких разных сортов. К гетерополимерам относятся полимеры биологические: молекулы ДНК (4 типа звеньев) и белков (20 типов). Другой важный класс гетерополимеров — блоксополимеры, их молекулы состоят из длинных гомополимерных участков (блоков) разных сортов.

Неразветвлённые макромолекулы могут быть кольцевыми. Т. к. участки цепей не могут пересекать (т. е. проходить сквозь) друг друга, достижимые состояния системы кольцевых макромолекул ограничены одним топологич. классом — тем, к-рый сформировался в момент синтеза. Принято говорить, что кольцевые макромолекулы «помнят» свою топологию — тип узла, образованного каждым кольцом, и типы зацеплений колец друг за друга (рис. 3). Система кольцевых макромолекул, сцепленных топологически, но не соединённых химически, наз. катенаном, а если их макроскопическое кол-во — олимпийским гелем.

Особый класс макромолекул составляют те, у к-рых звенья (все или нек-рые) могут нести электр. заряды (за счёт диссоциации в жидкой среде). Если все заряды звеньев одного знака (и электронейтральность обеспечивается низкомолекулярными контрионами, находящимися в окружающей среде), то макромолекулу наз. полиэлектролитной. Макромолекулу гетерополимера, включающую звенья с зарядами обоих знаков, наз. полиамфолитной.

Гибкость полимерных цепей. Тепловые флуктуации валентных углов и повороты звеньев макромолекулы вокруг единичных валентных σ -связей (см. Молекула) приводят к нерегулярному хаотич. изгибанию полимерной цепи в пространстве. Количеств. характеристики степени гибкости полимерной цепи — т. н. пер-