ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2022, том 56, № 4, с. 255–268

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

УДК 544.77.051

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ. I. АНСАМБЛИ СО СЛУЧАЙНО РАСПОЛОЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ МЕЖДУ МОНОМЕРАМИ

© 2022 г. В. А. Бендерский[a], *, Е. И. Кац[b], И. П. Ким[a]

[a]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

[b]Институт Теоретической Физики им. Л.Д. Ландау РАН, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: bender@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 11.01.2022 г.
После доработки 04.03.2022 г.
Принята к публикации 05.03.2022 г.

Поликонденсация (ПК) представлена как процесс необратимого роста во времени t числа случайно расположенных связей $B(t)$ с одинаковой энергией E_0 в ансамбле из M мономеров при $t = 0$. Показано, что MB-ансамбли изоморфны классам группы перестановок, составленным из n-меров, являясь их неприводимыми представлениями с фиксированными M и BE_0. Представление MB-ансамблей, как собственных состояний, позволяет найти число элементов в них $S_M(B) = \binom{M-1}{B}$ и их ММР $nP_{MB}(n) = \binom{M-n-1}{M-B-2}$, Распределения включают растущую ($B \ll M/2$) и падающую ($M - B \ll M/2$) ветви детерминированных переходов $\Delta B = 1$, разделенных областью стохастичности, вызванной перемешиванием элементов различных классов.

Ключевые слова: термодинамический предел, микроканонический ансамбль, группа перестановок, изоморфизм, сети реакций, перемешивание

DOI: 10.31857/S0023119322040040

I. ВВЕДЕНИЕ

За 80 лет после пионерских работ Флори и Стокмайера [1–3], положивших начало теоретическому изучению полимеров, в этой области опубликовано огромное многообразие исследований, выполненных различными методами. Перечислим основные из них: 1) статистическая термодинамика [1, 2], 2) химическая кинетика, основанная как на детерминированных уравнениях Смолуховского (УС) для концентраций [3], так и стохастических уравнениях Фоккера–Планка и Ланжевена [4–8], 3) теория фракталов [9–13], 4) общая теория наноразмерных систем, в которых флуктуации одного порядка со средними [10–13], и 5) теории сетей, состоящих из перемешивающихся каналов реакций между объектами [13, 14], относящихся к общей теории разветвленных цепных процессов [15–17]. Внутри некоторых областей возникли самостоятельные направления, не связанные с первоначальным рассмотрением задачи о полимерах и скорее относящиеся к общей теории неупорядоченных конденсированных сред, в том числе наноструктур. Например, в направлении 1), благодаря компьютерным методам Монте-Карло, подробно изучены переходы золя в гель в конечных системах и условия образования “рыхлого” геля, предшествующего образованию плотного [18–23]. В направлении 2) появилась теория особых (ударно-волновых) решений УС, справедливых в постгелевой области (времен, бóльших гель-точки) [24–31]. Последовательное применение статистической термодинамики к полимеризующимся системам [32–36] показало, что собственными состояниями такой системы являются не индивидуальные полимеры, а их ансамбли с зависящими от степени превращения и времени молекулярно-массовым распределением. Применение теории протекания по фракталам [14, 16, 34] позволило найти соотношения самоподобия и установить справедливость универсальных размерных соотношений между концентрациями и временем в критической области золь-гель перехода.

Цели и методы этих исследований, как и их результаты, зачастую не сопоставляются друг с другом, хотя многие из исходных задач [1–3] остаются до сих пор не решенными [37, 38]. Среди них, в первую очередь, следует назвать практически важные задачи поиска полимерных материалов нового поколения с управляемой наноразмерной архитектурой [39–42]. Малоизученной остается справедливость гипотез Флори и их применимость к ансамблям с конечным числом мономеров [32–36].

Отличие открытых систем (с бесконечным начальным числом мономеров) от конечных состоит в том, что в последних масса сохраняется при всех t, тогда как в первых масса постоянна только в "догелевой" области $t \le t_c$, а в конечный момент времени (в критической точке $t = t_c$) возникает особое решение, не зависящее от начальных условий и определяемое квазистационарным потоком (7). Это новое решение описывает рост массы геля, благодаря которому относительная масса золя уменьшается при $t > t_c$ [30, 31]. В конечных ансамблях начальная масса мономеров постепенно переходит в n-меры с растущей длиной и изменяющейся шириной распределения. Процесс заканчивается образованием M-мера, в который собираются все мономеры. Очевидно, что в открытых и достаточно больших конечных системах кинетика роста n-меров с промежуточной длиной приблизительно одинакова при $t \le t_c$, различна в пост-гелевой области и вновь совпадает в термодинамическом пределе

$$t = \infty, \quad M = \infty, \tag{1}$$

где образуется одно и то же конечное состояние. Если в открытых системах состав золя остается приблизительно таким же, как и в гель-точке, то в конечных системах распределение n-меров в пост-гелевой области продолжает изменяться, благодаря бимолекулярным реакциям между партнерами с увеличивающейся длиной цепи. Гипотезы Флори относятся к открытым ансамблям и не описывают распределение n-меров в обеих фазах конечных систем при $t > t_c$. Единственная характеристика геля, рассматриваемая в [1–3], – его относительная масса, которая ничего не говорит о распределении n-меров, хотя именно это распределение определяет локальную структуру полимеров. Это утверждение подтверждает не только образование рыхлых гелей, как промежуточных состояний между золем и плотным гелем, но и поликонденсация кремнийорганических мономеров, приводящая к образованию продуктов, содержащих кристаллоподобные наноразмерные фрагменты, встроенные в случайно разветвленные цепи [43–48]. Один из возможных механизмов обусловлен уменьшением константы скорости бимолекулярной реакции между n-мерами с ростом длины цепи [47, 48], что противоречит гипотезам Флори.

Цель настоящей статьи – последовательный анализ пост-гелевой области в конечных системах. В последующих разделах рассмотрены следующие вопросы. Второй раздел является кратким обзором гипотез Флори и их связи с кинетическими уравнениями в открытых ансамблях. В третьем разделе эти результаты сравниваются с решениями кинетических уравнений в конечных ансамблях. Раздел заканчивается рассмотрением конечных ансамблей в термодинамическом пределе. В четвертом разделе показано, что изоморфизм микроканонических ансамблей n-меров с классами групп перестановок позволяет найти простые аналитические зависимости молекулярно-массового распределения от числа мономеров и числа связей и рассмотрена промежуточная область между начальным ростом коротких цепей и переходом конечных систем к пределу (1), когда образуются n-меры с $n \approx M$. Выводы собраны в пятом разделе.

II. ГИПОТЕЗЫ ФЛОРИ: АНСАМБЛИ С БЕСКОНЕЧНЫМ ЧИСЛОМ МОНОМЕРОВ

Общий метод расчета равновесной функции распределения полимеров по длине цепи основан на постулатах статистической термодинамики и гипотезах Флори–Стокмайера [1–3], упрощенно описывающих поликонденсацию (ПК), как процесс образования случайно расположенных химических связей между звеньями. Гипотезы состоят в следующем.

(**I**) Каждый мономер содержит одно звено цепи R и $f \ge 3$ одинаковых функциональных групп A. (**II**) Химическая связь между двумя звеньями образуется в результате бимолекулярной реакции между функциональными группами различных мономеров

$$RA_f + RA_{f'} \xrightarrow{k_0} A_{f-1}R_2A_{f'-1} + AA, \quad R_2 = R - R, \tag{2}$$

где AA – не входящий в состав цепи низкомолекулярный продукт, R_2-димер.

(**III**) Каждое звено способно образовать f-связей, так что при $f = 3, 4, \ldots$ образуются линейный n-мер (из двух концевых и $(n-2)$ внутренних звеньев с одной и двумя связями) и разветвленные цепи с двойными и тройными узлами соответственно. (**IV**) Полимер R_n из n-звеньеа (n-мер) образуется в результате последовательности $(n-1)$ бимолекулярной реакции, совокупность которых суммирует все возможные равновероятные пути образования n-мера

$$R_{n'}A_{n'} + R_{n-n'}A_{n-n'} \xrightarrow{K_{n-n',n'}} R_nA_n + AA'. \tag{3}$$

Согласно закону действующих масс, константа скорости роста цепи (3) $K_{n-n',n'}$ пропорциональна константе скорости "элементарной" реакции (2), k_0, умноженной на произведение стехиометрических коэффициентов, равных числу функциональных групп в партнерах

$$K_{n-n',n'} = ((f-2)n'+2)((f-2)(n-n')+2)k_0. \quad (4)$$

В (4) учтено, что число активных функциональных групп в реагентах равно их полному числу fn' и $f(n-n'-1)$ за вычетом $2(n'-1)$ и $2(n-n'-1)$ групп, истраченных ранее на образование связей в них самих. Гипотеза (IV) предполагает, что элементарная константа k_0 и энергии образующихся связей $R-R'$, E_0, не зависят от f и n.

Система кинетических уравнений Смолуховского для бесконечного ансамбля, удовлетворяющая гипотезам Флори

$$dP_n/dt = 1/2\sum_{n'=1}^{n-n'} K(n',n-n')P_{n'}P_{n-n'} - \\ - \sum_{n'=1}^{\infty} K(n,n+n')P_nP_{n+n'}, \quad (5)$$

решена Стокмайером [3], где $P_n(t)$ – зависящие от времени концентрации n-меров. Уравнение (5) описывает ПК, как последовательный рост числа связей $B(t)$. При $f \geq 3$ константы скорости растут с ростом длины цепи, так что в конечный момент времени, называемый гель-точкой t_c, возникает разрыв производных в решениях УС, приводящий при $t > t_c$ к уменьшению массы золя (первого момента распределения $M_1(t)$).

В [31] УС (5) переписаны в форме уравнений непрерывности входящих и выходящих массовых потоков для всех n-меров

$$\frac{d(nP(n,t))}{dt} = J_{n-1}(t) - J_n(t), \\ J_n(t) = \sum_{n'=1}^{n}\sum_{n''=n-n'+1}^{\infty} n'K(n',n'')P(n',t)P(n'',t), \quad (6)$$

где входящий поток учитывает, что n-мер образуется из всех n'- и n''-меров, если $n'+n''=n$, а уходящий обусловлен рекомбинацией n-мера со всеми n'-мерами ($n' \geq 1$) с образованием более длинной цепи $(n+n')$. Уменьшение массы золя рассматривается как поток в гель, т.е. в бесконечный N-мер.

Для конечных ансамблей решение системы уравнений (5) определяется двумя граничными условиями: начальной концентрацией мономеров, которая в дальнейшем предполагается заданной, и выходящим из ансамбля потоком. В зависимости от этого потока концентрации образующихся полимеров могут быть равновесными и/или квазистационарными. Если выходящий поток равен нулю, решение кинетических уравнений определяет совокупность равновесных состояний $\overline{P}_n$, при которых все производные равны нулю в один и тот же момент времени $t = t^*$

$$dP_n/dt\big|_{t=t^*} = 0, \;\; P_n(t^*) = \overline{P}_n = \Omega_n\overline{P}_1^n, \quad (7)$$

где Ω_n – сумма состояний, связанная со свободной энергией Гиббса ΔG_n для n-мера

$$\Omega_n = \exp(-\Delta G_n/k_BT), \quad (8)$$

причем в единственном начальном состоянии $P_1(0) = 1$ $\Omega_1 = 1$. В равновесных состояниях все n-меры находятся в условиях детального баланса потоков (6). Поскольку n-меры ($1 < n < M$) являются промежуточными состояниями параллельно-последовательных реакций. образующих сеть ПК, все эти состояния равновесны. Таким образом, конечные ансамбли в отсутствие входящих и выходящих потоков приходят к термодинамическому равновесию (1). Для конечных равновесных ансамблей масса мономеров сохраняется в течение всего процесса роста цепи. Если потоки не равны нулю, но для всех n-меров равны одному и тому же постоянному значению

$$J_n = J, \;\; 1 \leq n \leq M, \;\; P_n(J) = \tilde{P}_n, \quad (9)$$

образуется ансамбль квазистационарных состояний, когда концентрации зависят от J, как единственного параметра. Следует подчеркнуть, что понятие квазистационарных состояний одинаково применимо как к обратимым реакциям при наличии фрагментации, так и к необратимым реакциям в ее отсутствие, поскольку начальное число мономеров не сохраняется, уменьшаясь выходящим потоком $J \neq 0$.

Выходящий поток включает сумму потоков из всех равновесных состояний, когда продуктом являются n-меры с длиной цепи $n > M$. Максимальный поток равен сумме выходящих потоков из всех состояний $1 \leq n \leq M$

$$J_{\max} = \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{n'=1}^{n} K_{M-n+n',n'}P_{M-n+n'}P_{n'}. \quad (10)$$

Отметим, что определение квазистационарных состояний в теории ПК [31] отличается от традиционного для последовательности реакций в формальной химической кинетике, где условия (9) нет и производные (7) равны нулю в различные моменты времени, создавая при $J \neq 0$ волну последовательного превращения промежуточных состояний с различным распределением [47, 48]. Постоянство потока, не зависящее от времени и длины цепи, является дополнительной гипотезой Флори (V), которая определяет состав золя при

образовании геля и квазистационарные концентрации n-меров, меньшие равновесных

$$\tilde{P}_n = \bar{P}_n\left(1 - \frac{J_n}{J_{\max}}\right). \quad (11)$$

Принципиальное отличие открытых систем от конечных состоит в том, что в последних масса сохраняется при всех t, тогда как в первых масса постоянна только в "догелевой" области $t \le t_c$, а в критической точке $t = t_c$ возникает особое решение, не зависящее от начальных условий и определяемое потоком (6). Это новое решение описывает рост массы геля, благодаря которому масса золя уменьшается при $t > t_c$. В конечных ансамблях начальная масса мономеров постепенно переходит в n-меры с растущей длиной и изменяющейся шириной распределения. Процесс заканчивается образованием M-мера, в который собираются все мономеры. Очевидно, что в открытых и достаточно больших конечных системах кинетика роста n-меров с промежуточной длиной цепи приблизительно одинакова при $t \le t_c$, различна в постгелевой области и вновь совпадает в термодинамическом пределе (1), когда образуется одно и то же конечное состояние. Если в открытых системах состав золя остается приблизительно таким же, как и в гель-точке, то в конечных системах распределение n-меров в постгелевой области продолжает расширяться, благодаря бимолекулярным реакциям между партнерами с увеличивающейся длиной. Таким образом, гипотезы Флори относятся к открытым ансамблям и не описывают распределение n-меров в обеих фазах при $t > t_c$. Единственная характеристика – относительная масса золя и геля, – ничего не говорит о распределении n-меров, хотя именно это распределение определяет локальную структуру полимеров. Это утверждение подтверждает образование рыхлого геля, как промежуточного состояния между золем и плотным гелем. Один из возможных механизмов этого явления обусловлен уменьшением константы скорости элементарной бимолекулярной реакции k_0 с ростом длины цепи, обусловленный изменением вязкости среды с ростом степени превращения [10, 39, 40].

Обобщения модели RA_f рассматривают мономеры с несколькими сортами функциональных групп типа $A_{f1}RB_{f2}$ [24, 27, 28]. Согласно гипотезе (III), константу скорости поликонденсации для таких мономеров можно представить квадратным трехчленом

$$K_{nn'} = A + B(n + n') + Cnn', \quad (12)$$

и найти распределения при различных значениях параметров. При $A = 1$, $B = C = 0$; $A = 0$, $B = 1/2$, $C = 0$ и $A = B = 0$, $C = 1$ константа скорости (3) постоянна, пропорциональна числу функциональных групп в партнерах и их произведению соответственно. Как показывает анализ кинетических уравнений [29–31], этими тремя случаями исчерпываются режимы цепных процессов поликонденсации от линейных цепей с монотонным ростом их длины во времени до нелинейных (взрывных) процессов, скорость которых неограниченно возрастает в конечный момент времени, вызывая фазовый переход из золя в гель.

III. КОНЕЧНЫЕ АНСАМБЛИ

При конечном числе мономеров M, между которыми случайно расположены B связей, образуется замкнутый ансамбль, состоящий из n-меров с длиной цепи от 1 до $N = M - B$, число которых изменяется от 1 (все мономеры объединены в один "гигантский" кластер) до M, когда ансамбль состоит из мономеров и связи отсутствуют. В [32–36] те же самые ансамбли обозначаются (MN), мы предпочитаем характеризовать их числом мономеров и числом связей, как в теории протекания.

Уравнение для сумм состояний Ω_n следует из того, что оно, во-первых, равно концентрации n-мера P_n, умноженной на удвоенное число связей в n-мере, и , во-вторых, числу всех пар n'- и $(n - n')$-меров, из которых его можно образовать. Равенство числа n-меров, полученных двумя способами, приводит к уравнению

$$2(n-1)P_n = \sum_{n'=1}^{n-1}\binom{n}{n'}K_{n-n,n'}P_{n-n'}P_{n'},$$
$$\binom{n}{n'} = \frac{n!}{n'!(n-n')!}. \quad (13)$$

Суммируя в (13) P_n и nP_n, находим два уравнения в неотрицательных целых чисел для нулевого и первого моментов функции распределения

$$M_0 = \sum_{n=1}^{N} P_n = N, \quad M_1 = \sum_{n=1}^{N} nP_n = M. \quad (14)$$

Первое из уравнений (14) определяет число n-меров ($n = 1,..,N$) в MB-ансамбле, а второе – число мономеров в их составе. Разность этих уравнений пропорциональна суммарному числу связей и, согласно гипотезе (IV), равна полной энергии всех связей в MN-ансамбле

$$\sum_{n'=1}^{N} E_0(n'-1)P_{n'} = BE_0. \quad (15)$$

Таким образом, (13)–(15) определяют совокупность двухпараметрических MB-ансамблей с постоянным числом n-меров и постоянной энергией связи. Подчеркнем, что MB-ансамбль является не индивидуальным n-мером с фиксированной дли-

ной цепи, а микроканоническим ансамблем, состоящим из n-меров с длиной цепи от 1 до N, в котором сумма состояний (8) определяется двумя уравнениями (14), а канонический ансамбль разделяется на микроканонические с фиксированными (собственными) значениями энергии.

Заменив факториалы в (13) их асимптотиками по формуле Стирлинга ($\nu_n! \approx \sqrt{2\pi\nu_n}(\nu_n/e)^{\nu_n}$), введем множители Лагранжа

$$\beta = \frac{\partial}{\partial M}(\ln\Omega_{MN})_N, \quad \gamma = \frac{\partial}{\partial N}(\ln\Omega_{MN})_M, \tag{16}$$

максимальные значения которых

$$F_{MN}(\{\nu_n\}) = \ln(\Omega) - \gamma M - \beta M,$$
$$\left.\frac{\partial F_{MN}}{\partial \nu_n}\right|_{\nu_n=\nu_n^*} \approx \ln(P_n^*/n!) - \gamma - \beta N = 0, \tag{17}$$

определяют наиболее вероятные населенности состояний MB-ансамблей [13, 14, 32–35, 52]

$$\nu_n^* = \frac{P_n^*}{n!}\exp(-\gamma - \beta n). \tag{18}$$

Как непосредственно следует из (14) и (17), статистическая сумма для MB-ансамбля и ее производные пропорциональны моментам

$$Z_{MN} = \sum_{n=1}^{N}\frac{\nu_n}{n!}e^{-\beta n} = e^{\gamma}M,$$
$$\frac{\partial Z_{MN}^q}{\partial \beta^q} = (-1)^q\sum_{n=1}^{N}n^q\frac{\nu_n}{n!}e^{-\beta n} = (-1)^q e^{\gamma}\sum_{n=1}^{N}n^q\nu_n^*. \tag{19}$$

Распределение (19) было впервые получено в [1, 2] из термодинамических соображений (13) и в [3] из кинетических уравнений. Поскольку любая конечная группа порядка M изоморфна подгруппе группы перестановок того же порядка π_M [49], MB-ансамбли изоморфны классам циклических перестановок в N-циклах, связанных с нумерацией мономеров, между которыми образуются связи в элементах π_M. Поскольку перестановки мономеров внутри цикла создает один и тот же элемент, число элементов в классе связано с его циклической структурой. Если на перестановку группы π_N, содержащую циклы из $(1^{\nu_1}2^{\nu^2}\ldots m^{\nu_m})$ элементов, действуют все $N!$ перестановок, эта операция оставляет на месте все скобки, разделяющие циклы. Очевидно, что $\nu_1!\nu_2!\ldots\nu_m!$ перестановок будут совпадать. Аналогичное совпадение получится для всех циклов с длиной от 1 до M, так что число элементов в классе равно

$$G(\nu_1, \nu_2, \ldots \nu_N; M) = \mathbf{v}!\left(\prod_{k-1}^{N}k^{\nu_k}\right)^{-1}, \tag{20}$$

где $\mathbf{v}$ – полиномиальный вектор, составляющие которого равны числу элементов в цикле и, следовательно, числу n-меров в классе (18)

$$\mathbf{v}_N = N!\left(\prod_{n=1}^{N}\nu_n!\right)^{-1}. \tag{21}$$

Чтобы найти статистическую сумму канонического M-ансамбля, необходимо: (1) найти число конфигураций входящих в состав микроканонических MB-ансамблей и (2) найти молекулярно-массовые распределения n-меров в них. Поскольку микроканонический MB-ансамбль состоит из ν_n n-меров (с длиной цепи n, образованной $(n-1)$-связью), составляющие вектора (21), ν_n удовлетворяют двум уравнениям (14), и канонический M-ансамбль состоит из такого же числа классов, что группа перестановок π_M.

$$S_M = \sum_{N=1}^{M}S_{MN} = S_{\pi M}. \tag{22}$$

В MB-ансамбль, объединяющий все конфигурации с заданным числом связей, входит несколько классов группы перестановок

$$\Omega_n = \Omega(\{\nu_n\}, M, N) =$$
$$= \frac{M!}{\nu_1!\nu_2!\ldots\nu_N!}\left(\frac{P_1}{1!}\right)^{\nu_1}\left(\frac{P_2}{2!}\right)^{\nu_2}\ldots\left(\frac{P_N}{N!}\right)^{\nu_N}. \tag{23}$$

Комбинаторные тождества для биномиальных коэффициентов [50, 51]

$$\sum_{k=0}^{n}\binom{n}{k}x^k(1-x)^k = 1,$$
$$\sum_{k=0}^{n}\frac{k}{n}\binom{n}{k}x^k(1-x)^k = x$$
$$\sum_{k=0}^{n}\frac{k^2}{n^2}\binom{n}{k}x^k(1-x)^k = (1-1/n)x^2 + x/n,$$
$$\sum_{k=0}^{n}\left(\frac{k}{n}-x\right)^2\binom{n}{k}x^k(1-x)^k = x(1-x)/n, \tag{24}$$

позволяют найти решение уравнений (14), подставляя в два первых тождества $x = 1/2$.

Непосредственное сравнение классов группы перестановок π_M с конфигурациями MB-ансамблей показывает, что их число совпадает при $M = 4$–10. Изоморфизм при всех M доказывается по индукции. Предполагая, что группы π_{MB} изоморфны составляющим MB-ансамблей, из тех же тождеств (24) следует, что изоморфизм сохраняется и при $M + 1$. Поскольку для неотрицательных целых значений n, $\Gamma(n) = (n-1)!$, факториалы в биномиальных коэффициентах, как функции дискретной переменной n, можно заменить гам-

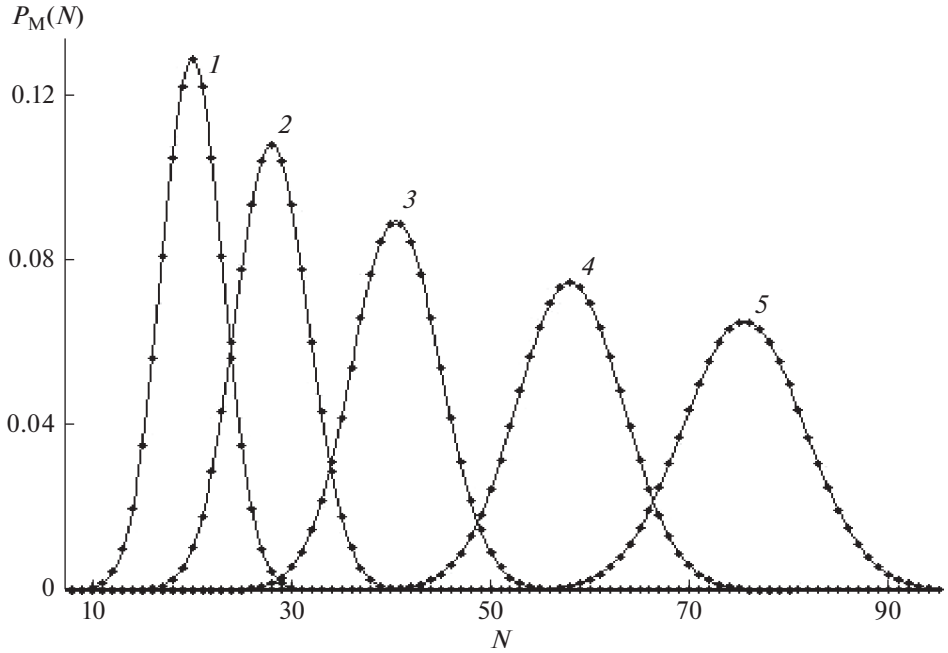

Рис. 1. Нормированное распределение по числу n-меров в микроканонических MB-ансамблях $N = M - B$ из числа мономеров $M = 39, 55, 80, 115, 150$ (кривые *1–5* соответственно).

ма-функциями непрерывной переменной X, такой, что в точках $X = N$ справедливо равенство

$$P_M(X) = \frac{\Gamma(M)}{\Gamma(N)\Gamma(M - N + 1)}, \quad (25)$$

(25) имеет единственный максимум в интервале $[1, M]$

$$X_m = (M + 1)/2, \quad \max P_M = P_M(X_m), \quad (26)$$

и является четной функцией отклонений от максимума

$$P_M(X_m(1 - y)) = P_M(X_m(1 + y)), \quad y = X/X_m, \quad (27)$$

что позволяет аппроксимировать ее гауссианом в приближении Стирлинга

$$P_M(X) \approx \sigma\sqrt{2\pi}\exp\left(-(X - X_m)^2/\sigma^2\right), \; X_m \gg 1. \quad (28)$$

Нормированные распределения микроканонических MB-ансамблей

$$Q_M(B) = \frac{P_M(B)}{\sum_{B=0}^{M-1} P_M(B)}, \quad (29)$$

приведены на рис. 1. Параметры гауссиана (28) найдены из условия наилучшей аппроксимации в интервале $[0, M]$. Их зависимость от M представлена на рис. 2.

Классы в составе ансамблей $M = [3, 10]$ приведены в табл. 1. При $M = 3$ образуются три ансамбля $B = 0$, 1 и 2, состоящие из трех мономеров (3_1), мономера и димера ($1_1 1_2$) и одного тримера (1_3) соответственно. При $M = 4$ возникают четыре ансамбля $B = 0$, 1, 2 и 3 состава 4_1, ($1_1 1_3$; 2_2), $2_1 1_2$, 1_4, причем ансамбль ($M = 4$, $B = 2$) включает два класса перестановок – мономер–тример и два димера. При дальнейшем росте числа мономеров число классов в MB-ансамблях растет $\sim (B/2)^2$, что следует из (24). Как показано на рис. 1, максимум распределения (26) смещается с ростом порядка группы перестановок пропорционально $\sim(M/2)$. Рост числа классов в составе MB-ансамбля происходит вплоть до максимума (28). Последующее уменьшение числа классов при $B > M/2$ обусловлено уменьшением числа партнеров в конечном ансамбле. Таким образом, зависимость числа классов от M состоит из трех областей: начального роста, области с максимальным числом классов в окрестности максимума гауссиана (28) и спада, когда число элементов в классах $M - B \ll M/2$. Максимуму (28) соответствует не только наибольшее число классов, но и число элементов в них, что иллюстрируют кинетические деревья, показанные на рис. 3. Корень дерева соответствует одной тождественной перестановке M_1. С ростом B число классов в строке растет пропорционально B. Стрелками показаны переходы между классами перестановок, входящие в переход $(M, B) \to (M, B + 1)$. Число переходов $\Delta B = 1$, вызывающих рост цепи, увеличивает-

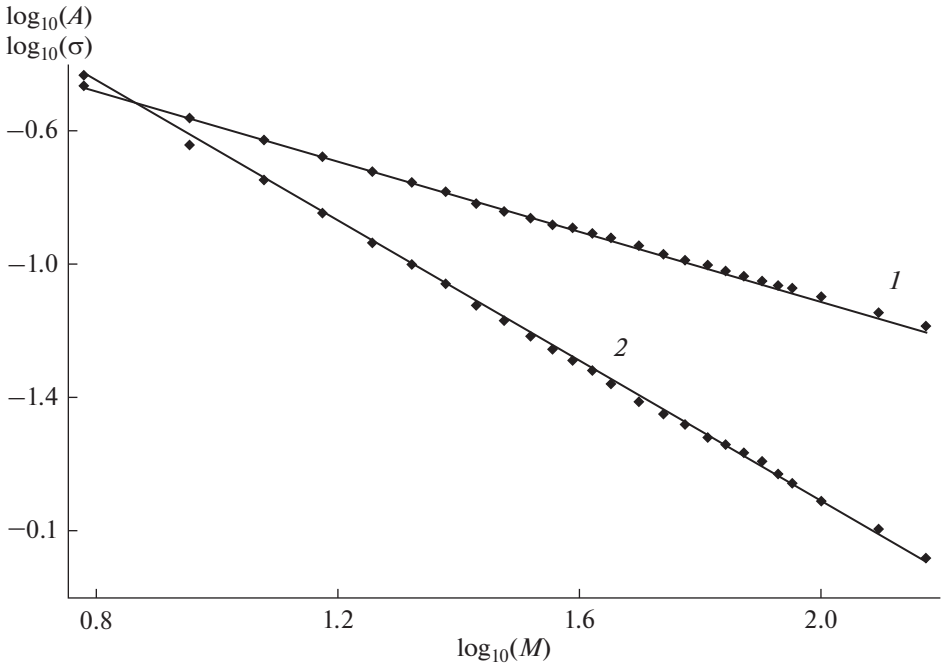

Рис. 2. Параметры гауссианов X_M и σ, показанных на рис. 1, как функции числа мономеров в канонических M-ансамблях. Кривая *1* – средние значения длины цепи, кривая *2* – дисперсия распределения.

ся не только за счет всех переходов между n и n', входящих в состав одного класса, но и за счет роста числа элементов в классах.

IV. МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В MB-АНСАМБЛЯХ

Два первых тождества (24) определяют не зависящее от B общее число мономеров в n-мерах и число классов в MB-ансамбле

$$\sum_{v=1}^{M}\binom{M-1}{v} = 2^{M-1},\ \sum_{v=1}^{M} v\binom{M}{v} = N2^{M-2}. \qquad (30)$$

Первое тождество следует из определения суммы $\mathbf{v} = (v_1,\ldots v_n,\ldots v_N)$, а второе определяет составляющие полиномиального коэффициента (20)

$$v_{MN}(n) = N\binom{M-n-1}{N-2}, \qquad (31)$$

(31) показывает, что число элементов в MB-ансамбле (табл. 2), можно найти, не вычисляя число классов. При малом числе связей число классов в каждом из ансамблей не зависит от M. При $B = 0$ и 1 ансамбль состоит из одного класса M_1 и $(M-2)_1 1_2$, включающего только мономеры, и мономеры и один димер. Ансамбль $(M2)$ содержит два класса $(M-3)_1 1_3$ и $(M-2)_1 2_2$. При $M = 3$, $B = 2$ ансамбль состоит из одного класса $1_1 1_2$, а при $M \geq 4$, $B = 2$ – из двух классов $(M-3)_1 1_3$ и $(M-4)_1 2_2$. При $B = 3$ ансамбли (43) и (53) включают один и два класса, а при $M \geq 6$ $(M3)$ состоят из трех классов (рис. 3). При $B \to M$ число классов уменьшается. Ансамбль $M(M-1)$ содержит только один класс 1_M. В ансамбле $M(M-2)$ число классов $[M/2]$, где $[x]$-целая часть x. В области $M - B \ll M/2$ число классов растет вплоть до максимума (26). Таблица 3 иллюстрирует, как формируется состав микроканонических ансамблей из классов группы перестановок. При $N = 2$ классы в ансамбле $(M, M-2)$, содержат по одному n-меру из $\{1_1(M-2)_1; 1_2(M-3)_1; 1_3(M-4)_1,\ldots\}$ с полиномиальными коэффициентами (21), равными 2. При $N = 3$ в ансамбль входят классы $2_1(M-2)_1 : : 1_1 1_2(M-3)_1 : 1_1 1_3(M-4)_1 : \ldots, 2_1(M-2)_1 : 2_2(M-4)_1\ldots$; для которых полиномиальные коэффициенты равны 6,3,6,6,6,6,6,6 и 3,6 соответственно. Как показано в двух правых столбцах табл. 3, число элементов в ансамбле равно суммам коэффициентов (30). Число элементов в ансамблях $(8B)$, приведенное в табл. 4, показывает, как его изменение связано с числом классов и числом элементов в них.

Зависящие от времени концентрации n-меров разделяются на три группы с различной кинетикой (рис. 4). Концентрации коротких n-меров (верхняя панель) максимальны в моменты времени, увеличивающиеся с ростом n, чему соответ-

Таблица 1. Классы групп перестановок π_M в составе MN-ансамблей в обозначении (3)*

M	N									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	1_3	$1_1 2_1$	3_1							
4	1_4	$1_1 1_3$ 2_2	$2_1 1_2$	4_1						
5	1_5	$1_1 1_4$ $1_2 1_3$	$2_1 1_3$ $1_1 2_2$	$3_1 1_2$	5_1					
6	1_6	$1_1 1_5$ $1_2 1_4$ 2_3	$2_1 1_4$ $1_1 1_2 1_3$ 3_2	$3_1 1_3$ $2_1 2_2$	$4_1 1_2$	6_1				
7	1_7	$1_1 1_6$ $1_2 1_5$ $1_3 1_4$	$2_1 1_5$ $1_1 1_2 1_4$ $1_1 2_3$ $2_2 1_3$	$3_1 1_4$ $2_1 1_2 1_3$ $1_1 3_2$	$4_1 1_3$ $3_1 2_2$	$5_1 1_2$	7_1			
8	1_8	$1_1 1_7$ $1_2 1_6$ $1_3 1_5$ 2_4	$2_1 1_6$ $1_1 1_2 1_5$ $1_1 1_3 1_4$ $1_2 2_3$	$3_1 1_5$ $2_1 2_3$ $1_1 2_2 1_3$ $2_1 1_2 1_4$ 4_2	$4_1 1_4$ $3_1 1_2 1_3$ $2_1 3_2$	$5_1 1_3$ $4_1 2_2$	$6_1 1_2$	8_1		
9	1_9	$1_1 1_8$ $1_2 1_7$ $1_3 1_6$ $1_4 1_5$	$2_1 1_7$ $1_1 1_2 1_6$ $1_1 1_3 1_5$ $1_1 2_4$ $1_2 1_3 1_4$ $2_2 1_5$ 3_3	$3_1 1_6$ $2_1 1_2 1_5$ $2_1 1_3 1_4$ $1_1 1_2 2_3$ $1_1 2_2 1_4$ $3_2 1_3$	$4_1 1_5$ $3_1 1_2 1_4$ $3_1 2_3$ $2_1 2_2 1_3$ $1_1 4_2$	$5_1 1_4$ $4_1 1_2 1_3$ $3_1 3_2$	$6_1 1_3$ $5_1 2_2$	$7_1 1_2$	9_1	
10	1_{10}	$1_1 1_9$ $1_2 1_8$ $1_3 1_7$ $1_4 1_6$ 2_5	$2_1 1_8$ $1_1 1_2 1_7$ $1_1 1_3 1_6$ $1_1 1_4 1_5$ $2_2 1_6$ $1_2 2_4$ $1_2 1_3 1_5$ $2_3 1_4$	$3_1 1_7$ $2_1 1_2 1_6$ $2_1 1_3 1_5$ $2_1 2_4$ $1_1 2_2 1_5$ $1_1 3_3$ $2_2 2_3$ $3_2 1_4$	$4_1 1_6$ $3_1 1_2 1_5$ $3_1 1_3 1_4$ $2_1 2_2 1_4$ $1_1 3_2 1_3$ 5_2 $2_1 1_2 2_3$	$4_1 1_5$ $4_1 1_2 1_4$ $4_1 2_3$ $3_1 2_2 1_3$ $2_1 4_2$	$6_1 1_4$ $5_1 1_3 1_3$ $4_1 3_2$	$7_1 1_3$ $6_1 2_2$	$8_1 1_2$	10_1

* Строчное число указывает число n-меров, подстрочный индекс – длину цепи n. $N = M - B$.

ствует рост цепи с последовательным образованием квази-стационарных состояний. В широкой промежуточной области (средняя панель) концентрации становятся почти на порядок меньше, и их максимумы расположены в сравнительно узкой области времен. Кинетика этих состояний качественно соответствует представлению [31] о квазистационарных состояний с максимальной концентрацией в один и тот же момент времени. Когда образуются n-меры с длиной цепи, близкой к M (нижняя панель), максимальные концентрации возрастают по мере роста длины цепи. С ростом M промежуточная область расширяется, что согласуется с гипотезой Флори (V) для $M = \infty$. Критическая точка t_c формируется из совокупности близко расположенных максимумов концентраций.

Рассмотренная картина образования MB-ансамблей из классов группы перестановок и пре-

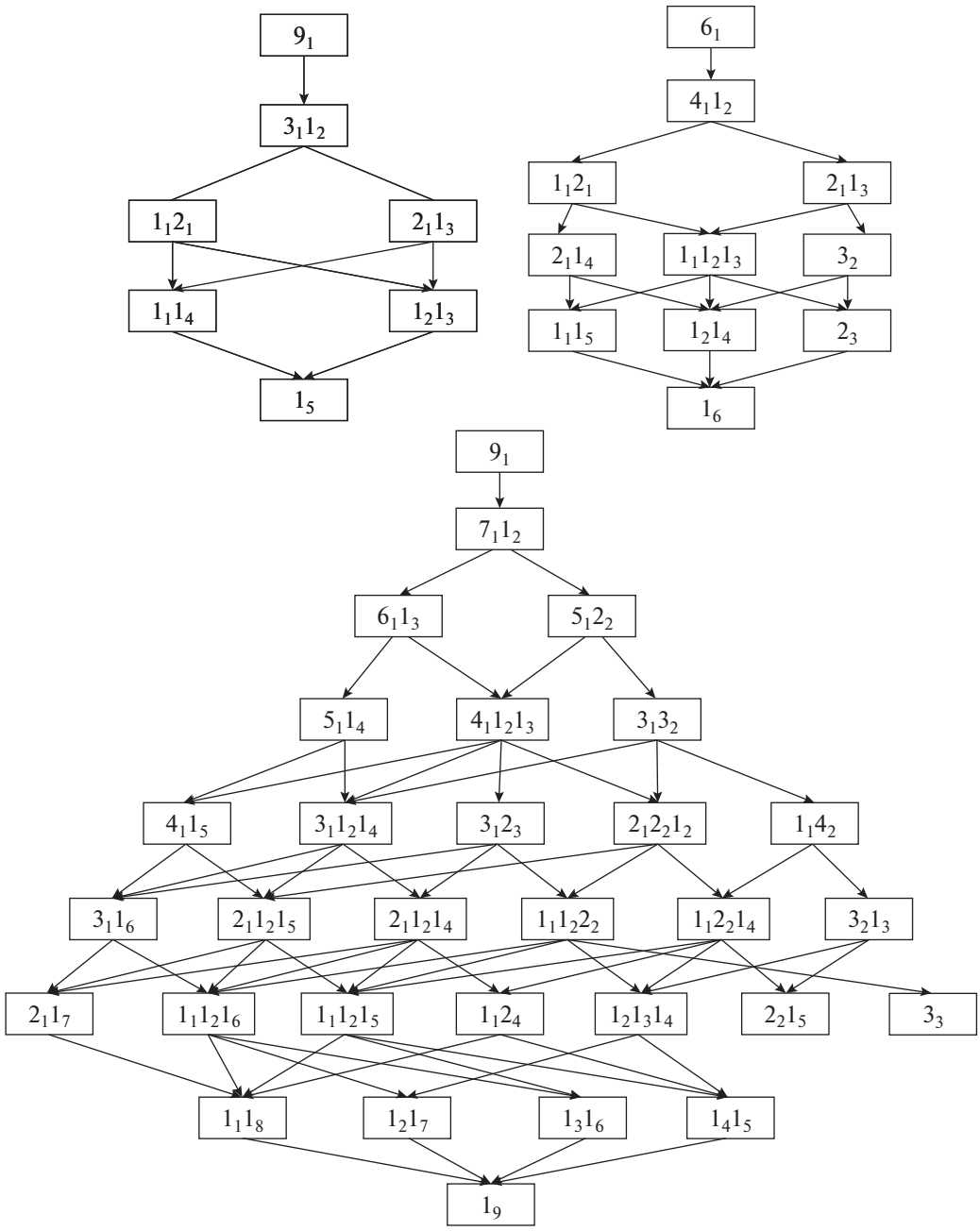

Рис. 3. Деревья сети реакций поликонденсации в ансамблях из $M = 5, 6, 9$ мономеров. Прямоугольники в горизонтальных рядах обозначают классы групп перестановок. Строчные значения определяют число n-меров, подстрочные индексы равны числу мономеров в них n. Верхний ряд относится к начальному состоянию из М мономеров (число связей В = 0), нижний ряд – к M-меру ($B = M - 1$). Стрелки указывают переходы между классами перестановок $\Delta B = 1$.

вращения конечных ансамблей в бесконечный позволяет также рассмотреть механизм появления стохастичности при описании ПК детерминированными кинетическими уравнениями. Основная идея введения MB-ансамблей для описания сети реакций состоит в том, что эти микроканонические ансамбли являются неприводимыми представлениями группы перестановок, характеризуют собственные значения числа частиц M и полной энергии BE_0, и их собственные функции взаимно ортогональны. Переходы между собственными состояниями обусловлены конечной высотой потенциального барьера, разделяющего долины реагентов и продуктов в реакциях (2) и (3) и их элементарные константы скорости не зависят от M и B. Связь констант скорости с свойствами поверхности потенциальной энергии для этих реакций описывается теорией переходного состояния.

Таблица 2. Число классов группы перестановок, входящих в состав MB-микроканонических ансамблей

M	B																	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	1																	
2	1	1																
3	1	1	1															
4	1	1	2	1														
5	1	1	2	2	1													
6	1	1	2	3	3	1												
7	1	1	2	3	4	3	1											
8	1	1	2	3	5	5	4	1										
9	1	1	2	3	5	6	7	4	1									
10	1	1	2	3	5	7	9	8	5	1								
11	1	1	2	3	5	7	10	11	10	5	1							
12	1		2	3	5	7	11	13	15	17	6	1						
13	1	1	2	3	5	7	10	15	16	18	14	6	1					
14	1	1	2	3	5	7	10	15	20	23	23	16	7	1				
15	1	1	2	3	5	7	10	15	21	24	27	26	19	7	1			
16	1	1	2	3	5	7	10	15	22	26	33	35	30	21	8	1		
17	1	1	2	3	5	7	10	15	22	27	33	34	35	30	24	8	1	
18	1	1	2	3	5	7	10	15	22	27	35	40	44	46	36	26	9	1

Высота барьера минимальна в седловой точке (переходном состоянии), через которую проходят разделяющие долины сепаратрисы [53], которая сама основана на стохастических представлениях. При достаточно высоком барьере в окрестности сепаратрисы образуется стохастический слой, в котором перемешиваются преодолевающие барьер траектории. Поверхность потенциальной энергии для сети реакций состоит из множества переходных состояний и их сепаратрис, каждая из которых окружена стохастическим слоем, так что динамику ПК определяет отношение ширины этих слоев к расстоянию между седловыми точками ближайших по энергии реакций. Спектральный критерий предполагает, что стохастичность возникает, если перекрываются слои соседних седловых точек [53]. Примеры перехода от регулярной динамики к хаосу в различных квантовых системах рассмотрены в [54]. В применении к сетям реакций критерий предсказывает возникновение хаоса в промежуточной области $B \sim M/2$, тогда как в областях $B \to 0$ и $B \to M-1$ процесс ПК остается регулярным. Стохастичность проявляется в том, что перекрывающиеся слои сепаратрис, принадлежащих реакциям с участием n-меров различных классов, перемешиваются, создавая общие области хаоса с островами устойчивости в (MB)-плоскости. Отметим, что в конечных ансамблях динамический хаос появляется всегда, когда число мономеров достигает критического значения. Эту картину динамического хаоса иллюстрирует рис. 5, на котором показана зависимость числа классов перестановок $\pi(M, B)$ в микроканонических ансамблях с изменяющимися M и B. Растущее с ростом B число классов не зависит от M (жирная кривая), достигает максимума в области перемешивания классов и затем уменьшается. Как и в задачах [54], перемешивание происходит в окрестности максимума, где расположены близкие по энергии состояния, принадлежащие различным неприводимым представлениям.

В заключение перечислим причины, когда хаос может возникать за счет отклонений от гипотез Флори. В органических полимерах энтальпии образования связей C–C изменяются в интервале 5–8 Ккал/моль в зависимости от их валентности и окружения, что приводит к значениям k_0, отличающимся в пределах порядка. Другая причина – тримолекулярные реакции, скорости которых в концентрированных растворах сопоставимы с бимолекулярными [55]. Наконец, изменения свойств резервуара в процессе ПК (изменение вязкости, диэлктрической проницаемости и концентраций

Таблица 3. Распределение n-меров по конфигурациям MN-ансамблей, $M = 8$

N	$\mathbf{v}\backslash n$	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1_8								1
2	$1_1 1_7$	2						2	
2	$1_2 1_6$		2				2		
2	$1_3 1_5$			2		2			
2	2_4				2				
3	$2_1 1_6$	6					3		
3	$1_1 1_2 1_5$	6	6			6			
3	$1_1 1_3 1_4$	6		6	6				
3	$1_2 2_3$		3	6					
3	$2_2 1_4$		4		3				
4	$3_1 1_5$	12				4			
4	$2_1 2_3$	12		12					
4	$1_1 2_2 1_3$	12	24	12					
4	$2_1 1_2 1_4$	24	12	12					
4	4_2		4						
5	$4_1 1_4$	20			5				
5	$3_1 1_2 1_3$	60	20	20					
5	$2_1 3_2$	20	30						
6	$5_1 1_3$	30		6					
6	$4_1 2_2$	60	30						
7	$6_1 1_2$	42	7						
8	8_1	8							

Таблица 4. Суммарное распределение n-меров в MN-ансамблях, $M = 8$

N	n									
	1	2	3	4	5	6	7	8	S_{MN}	NS_{MN}
1								1	1	1
2	2	2	2	2	2	2	2		7	14
3	18	15	12	9	6	3			21	63
4	60	40	24	12	4				35	140
5	100	50	20	5					35	165
6	90	30	6						21	126
7	42	7							7	49
8	8								1	8e

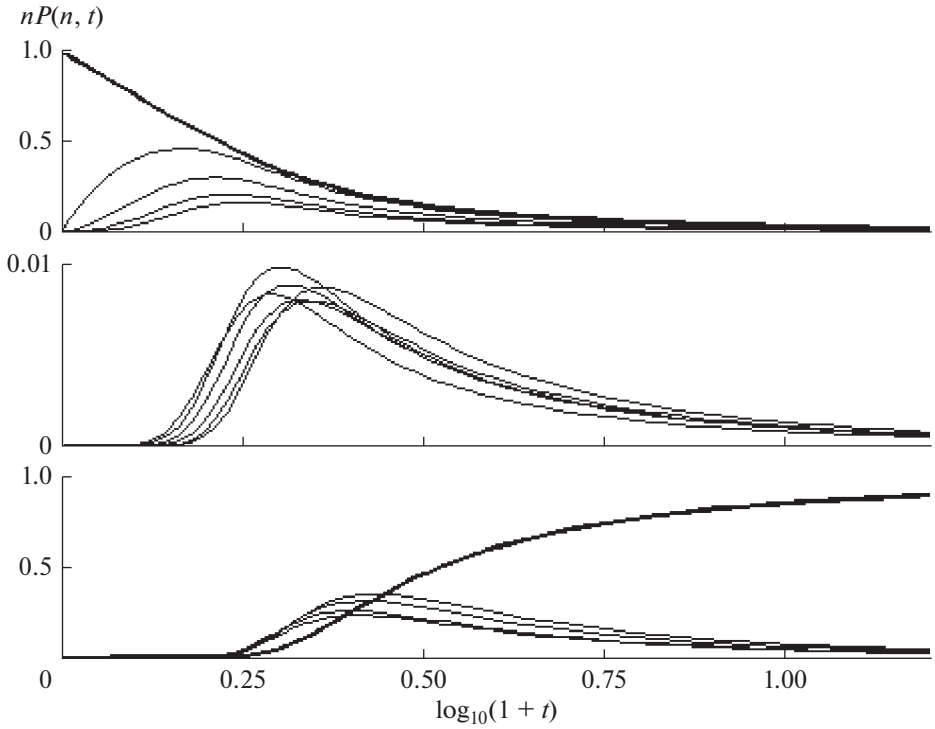

Рис. 4. Зависящие от времени молекулярно-массовые распределения мономеров в образующихся в процессе ПК n-мерах. $M = 32$. Верхняя панель: $n = 1$, жирная линия, $n = 2$–5, – кривые с уменьшающимися с ростом n амплитудами, умноженными на 5, 10, 15 и 20. Средняя панель: $n = 11$, 13, 15, 18. 21, 24. Нижняя панель: $n = 28$, 29, 30, 31, амплитуды, умножены на 20, 20, 15, 10, соответственно, $n = 32$, жирная линия.

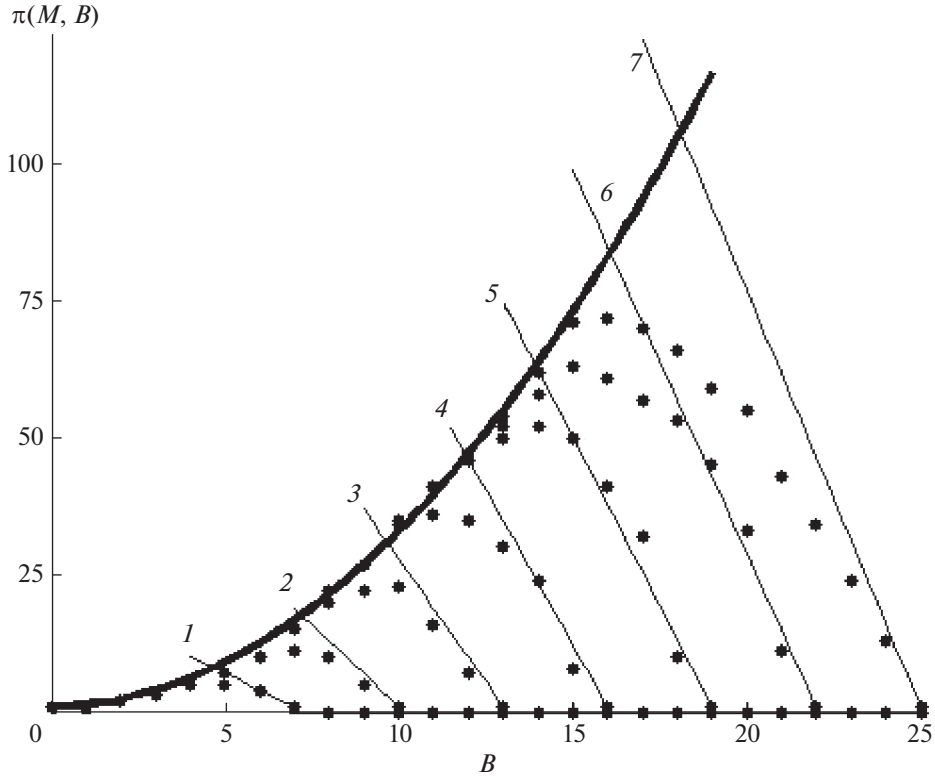

Рис. 5. Число классов группы перестановок $\pi(M, B)$ в составе MB-ансамблей с растущим числом мономеров $M = 8$, 11, 14, 17, 20, 23, 26 (кривые *1*–*6* соответственно). Точками показаны результаты численного расчета. Жирная линия – не зависящая от M зависимость $\pi(M, B)$ от числа связей B, относящаяся к термодинамическому пределу ($M = \infty$). Прямые *1*–*7* аппроксимируют область роста цепей в интервале B $[M/2, M - 1]$.

ионов) также может влиять на распределение n-меров и возникновение хаоса. Перечисленные задачи можно рассмотреть, пользуясь методом, рассмотренным в этой статье.

V. ВЫВОДЫ

1. Показано, что предложенное в [32–36, 51] представление процесса поликондесации как необратимого роста во времени t числа случайно расположенных связей $B(t)$ с одинаковой энергией E_0 в ансамбле из M мономеров при $t = 0$, позволяет количественно описать рост длины полимерной цепи как в открытых, так и конечных ансамблях.

2. Показано, что MB-ансамбли изоморфны классам группы перестановок, составленным из n-меров, являются их неприводимыми представлениями с фиксированными M и BE_0.

3. Представление MB-ансамблей, как собственных состояний, позволяет найти число элементов в них $S_M(B) = \begin{pmatrix} M-1 \\ B \end{pmatrix}$ и их молекулярно-массовое распределение $nP_{MB}(n) = \begin{pmatrix} M-n-1 \\ M-B-2 \end{pmatrix}$.

4. Распределения включают растущую ($B \ll M/2$) и падающую ($M - B \ll M/2$ ветви детерминированных переходов $\Delta B = 1$, разделенных областью стохастичности, вызванной перемешиванием элементов различных классов в окрестности переходного состояния элементарных реакций роста цепи.

5. Стохастичность обусловлена перемешиванием траекторий реакций роста цепи, в которых реагентами являются n-меры, относящиеся к различным классам.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственного задания АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119070790003-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Flory P.J.J.* // Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. P. 3096.
2. *Flory P.J.* // Principles of Polymer Chemistry. 1979. Cornell Univ. Press. N.Y.
3. *Stockmayer W.H.* // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 45.
4. *van Kampen N.G.* // Adv. Chem. Phys. 1976. V. 34. P. 245.
5. *Gillespie D.T.* // Physica A. 1992. V. 188. P. 404.
6. *Gillespie D.T.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 207.
7. *Gillespie D.T.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2007. V. 58. P. 35.
8. *Gillespie D.T.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. № 214107.
9. *De Gennes P.G.* // Scaling concept of polymer physics. 1979. Cornell Unuv. Pres. Ithaka, N.Y.
10. *Zwanzig R.* // Non-equilibrium Statistical Mechanics. 2001. Oxford Univ. Press. Oxford.
11. *Stauffer D., Aharony A.* // Introduction to percolation theory. 2003. Taylor-Francis. London.
12. *Duerr H.P., Dietz K.* // Mathem. Biosci. 2000. V. 165. P. 135.
13. *Krapinsky P.L., Redner S., Ben-Naim E.* // A Kinetic View of Statistical Physics. 2010. Cambridge Univ. Press. Cambridge.
14. *Cohen R., Halvin S.* // Complex Networks: Structure, Robustness and Functions. 2010. Cambridge Univ. Press. Cambridge.
15. *Harris T.E.* // The theory of branching processes. 1963. Springer. Berlin.
16. *Chorin A.J., Hald O.H.* // Stochastic Tools in Mathematics and Science. 2009. Springer. N.Y.
17. *Lyons R., Peres Y.* // Probability on Trees and Networks. 2016. Cambridge Univ. Press. N.Y.
18. *Lifshitz I.M., Grosberg A.Y., Khochlov A.R.* // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. P. 683
19. *Marcus A.* // Technometrics 1968. V.10. P. 133.
20. *Lushnikov A.A.* // J. Colloid Interface Sci. 1978. V. 65. P. 276.
21. *Buffet E., Pule J.V.* // J. Stat. Phys. 1990. V. 58. P. 1042.
22. *Lushnikov A.A.* // Phys.Rev. Lett. 2004. V. 93. № 198302.
23. *Lushnikov A.A.* // J. Phys. A. 2005 V. 38. L. 35.
24. *Ziff R.M.* // J. Stat. Phys. 1980. V. 23. P. 241.
25. *Ziff R.M., Stell G.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 3492.
26. *Ziff R.M., Hendricks E.M., Ernst M.B.* // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. P. 593.
27. *Spouge J.L.* // J. Phys. A. 1985. V.18. P. 3063.
28. *van Roessel H.J., Shirvani M.* // Physica D. 2006. V. 222. P. 29.
29. *Aldous D.J.* // Bernoulli 1999. V. 5. P. 3.
30. *Leyfraz F.* // Phys. Rep. 2003. V. 383. P. 95.
31. *Wattis J.A.D.* // Physica D. 2006. V. 222. P. 1.
32. *Matsoukas T.* // Phys. Rev. E. 2014. V. 90. N. 022113.
33. *Matsoukas T.* // Scientific Reports 2015. V.5. N. 8855
34. *Matsoukas T.* // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. N. 052105.
35. *Matsoukas T.* // Generalized Statistical Thermodynamics of Probability Distribution and Stochastic Processes. 2019. Springer. Berlin.
36. *Matsoukas T.* // Entropy. 2019. V. 21. № 890.
37. *Grosberg A.Y., Khochlov A.R.* // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 196. P. 189.
38. *Everaers R., Grosberg A.Y., Rubinstein M., Rosa A.* // Soft Mat. 2017. V. 13. P. 1223.
39. *Wang W., Zheng Y., Roberts E., Duxbury C.J., Ding L., Irvine D.J., Howdle S.M.* // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 7184.
40. *Matyjaszewski K.* // Science. 2011. V. 333. P. 1104.
41. *Lu J., Vanden-Eijnden E.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. N. 044109.
42. *Chiuchiu D., Ferrare J., Pigolotti S.* // Phys. Rev. E. 2019. V. 100. № 062502.
43. *Sanchez J., McCormick A.V.* // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 167. P. 289.

44. *Ng L.V., Thompson P., Sanchez J., Macosko C.W., McCormick A.V.* // Macromolecules 1995. V. 28. P. 6471.

45. *Brunet F.J.* // Non-Crystal.Solids. 1998. V. 231. P. 58.

46. *Ким И.П., Черняк А.В., Бендерский В.А.* // Химмия высоких энергий. 2021. Т. 55. С. 128. (Kim I.P., Chernyak A.V., Benderskii V.A. High Energy Chem. 2021. V. 55. P. 123.)

47. *Ким И.П., Коткин А.С., Бендерский В.А.* // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. С. 171. (Kim I.P., Kotkin A.S., Benderskii V.A. High Energy Chem. 2021. V. 55. P. 169.)

48. *Бендерский В.А., Кац Е.И., Ким И.П., Коткин А.С.* // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. С. 255. (*Benderskii V.A., Kats E.I., Kim I.P., Kotkin A.S.* High Energy Chem. 2021. V. 55. P. 255.)

49. *Stewart W.J.* // Probability, Markov Chains, Queues and Simulation. 2009. Princeton Univ. Press. Princeton.

50. *Abramovich M., Stegun I.A.* // Handbook of Mathematical Functions. 1964. Nation. Bureau Standards. Washington.

51. *Riordan J.* // Combinatorial Identities. 1979. Krieger R. Huntington, N.Y.

52. *Matsoukas T.* // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. № 052105.

53. *Zaslavskii G.M.* // Chaos in Dynamical Systems.1985. Harwood. N.Y.

54. *Benderskii V.A., Kats E.I.* // JETP. 2021. V. 133. P. 411.

55. *Jiang Y., Gang H.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 4659; V. 40. P. 661.