

УДК 541.64 : 539.199

**РАЗМЕРЫ И ФОРМА КЛУБКОВ ПОЛИМЕТИЛЕНА В РАСТВОРЕ.
ИМИТАЦИЯ НА ЭВМ**

Халатур П.Г.

Методом Монте-Карло проведена имитация поведения в растворе отдельных макромолекул полиметиленса с числом звеньев $N \leq 351$. Учтены детали локальной структуры цепи, заторможенность и попарная взаимозависимость внутренних вращений, а также взаимодействие между всеми звеньями. Независимыми параметрами служили температура ($0 < T \leq 413^\circ\text{K}$) и термодинамическое качество растворителя. Рассчитаны средний квадрат расстояния между концами цепи и средние максимальные протяженности полимерного клубка вдоль его трех главных осей инерции. Показано, что если в термодинамически хорошем растворителе повышение температуры ведет к постепенному переходу цепи из вытянутой конформации в клубкообразную, то при достаточно сильном притяжении звеньев происходит резкое уменьшение области пространства, занимаемого флюкутирующей цепью, и переход цепи в конформацию с более низкой асимметрией формы по сравнению с клубком. Соотношение между размерами клубка, составившее для бесконечной цепи с запретом пересечений $1 : 1,61 : 3,00$, практически не меняется при переходе к θ -растворителю. Увеличение жесткости цепи облегчает достижение θ -точки и способствует образованию более компактных внутримолекулярных структур.

В последнее время для изучения конформационной структуры макромолекул, взвешенных в разбавленном растворе, все большее распространение находят методы машинной имитации, позволяющие исследовать эффекты, вызванные дальнодействием в цепях, и кроме того непосредственно учитывать связь звеньев в цепь. Обычно в расчетах такого рода макромолекулу моделируют ломаной линией, размещенной в узлах пространственной решетки (кубической, тетраэдрической и др.), а влияние растворителя на конформацию учитывают как путем запрета самопресечений цепи, так и введением энергии контакта между случайно сблизившимися звеньями (попавшими в соседние узлы решетки) [1–8]. Однако не всегда очевидна связь таких моделей со свойствами реальных полимеров. Действительно, особенности реальных макромолекул, отличающие их от простейших моделей, помимо специфики химического строения каждого конкретного полимера обусловлены, в частности, следующими обстоятельствами: 1) внутренние вращения вокруг скелетных связей полимерной цепи в общем случае заторможены, а вращения вокруг соседних связей взаимозависимы; 2) дальнодействующие силы не носят дискретного характера, но изменяются с расстоянием непрерывно; 3) гибкость цепи имеет двойную природу, обязанную как поворотной изомеризации, так и колебаниям валентных углов и углов внутреннего вращения возле положений равновесия.

В ряде работ [9–18] с помощью метода Монте-Карло проводили изучение коротких цепей полиметиленса (ПМ) с учетом тех или иных названных факторов. В настоящей работе методом Монте-Карло исследованы средние размеры и форма изолированных макромолекул ПМ с числом скелетных связей $n \leq 350$ в широком интервале температур в зависимости

от термодинамического качества растворителя. Для рассмотренной нами модели ПМ-цепи были учтены детали локальной структуры, заторможенность и попарная взаимозависимость внутренних вращений. Предполагали, что смена состояний цепи осуществляется как посредством поворотной изомеризации, так и в результате малых колебаний валентных углов и углов внутреннего вращения. Влияние растворителя на конформацию моделировали путем варьирования сил дальнего внутримолекулярного взаимодействия.

Модель цепи и метод расчета. Средние характеристики $\langle x(\Phi) \rangle$ от известных функций $x(\Phi)$ углов внутреннего вращения $\Phi = \Phi_2, \Phi_3, \dots, \Phi_{N-2}$, определяющих конформацию N -звенной полимерной цепи, вычисляются из

$$\langle x(\Phi) \rangle = \frac{\int \dots \int x(\Phi) \exp(-E/RT) d\Phi}{\int \dots \int \exp(-E/RT) d\Phi} \quad (1)$$

Потенциальная конформационная энергия E макромолекулы может быть представлена как сумма ближних (E_1) и дальних (E_2) внутримолекулярных взаимодействий [19–21]. Рассматривая функцию $P_0(\Phi) = \frac{1}{Z_0} \exp(-E/RT)$ (Z_0 – конформационный статистический интеграл в отсутствие дальних взаимодействий) как плотность вероятностей, с которой распределена совокупность углов Φ , и переходя в выражении (1) к интегральным суммам, получаем

$$\langle x(\Phi) \rangle \simeq \frac{\sum_{k=1}^s x(\Phi^{(k)}) \exp(-E_2^{(k)}/RT)}{\sum_{k=1}^s \exp(-E_2^{(k)}/RT)} \quad (2)$$

В методе Монте-Карло $\Phi^{(1)}, \Phi^{(2)}, \dots, \Phi^{(s)}$ – независимые реализации ($N-3$)-мерного вектора Φ с плотностью $P_0(\Phi)$; $E_2^{(1)}, E_2^{(2)}, \dots, E_2^{(s)}$ – отвечающие им значения конформационной энергии; $s \gg 1$. Функцию $P_0(\Phi)$ удобно выразить через условные плотности вероятностей. В случае попарной корреляции внутренних вращений, когда $E_1 = \sum_i E(\Phi_{i-1}, \Phi_i)$, имеем

$$P_0(\Phi) = p(\Phi_2)p(\Phi_3 | \Phi_2) \dots p(\Phi_{N-2} | \Phi_{N-3}), \quad (3)$$

где $p(\Phi_2)$ – плотность абсолютного распределения Φ_2 , а $p(\Phi_i | \Phi_{i-1})$ – плотность условного распределения Φ_i при заданном Φ_{i-1} . При конечном числе поворотных изомеров каждой скелетной связи (поворотно-изомерная модель [19–21]) $p(\Phi_2)$ и $p(\Phi_i | \Phi_{i-1})$ рассматриваются как матрицы. Их элементы $p_{i,\alpha\beta}$ – условные вероятности того, что углу Φ_i связи i ($2 < i \leq N-2$) отвечает конформация β при условии, что связь $(i-1)$ находится в конформации α (α, β -транс, гош⁺, гош⁻...). Величины $p_{i,\alpha\beta}$, характеризующие ближние внутримолекулярные взаимодействия, непосредственно зависят от деталей локальной структуры полимерной цепи: ее химического строения и тормозящих потенциалов связей [20, 21]. Обычно предполагается, что растворитель определяет характер только дальних внутримолекулярных взаимодействий, тогда как температура влияет одновременно на ближние и дальние взаимодействия [22, 23]. Все последующие рассуждения основаны на этом предложении.

В настоящей работе ближние внутримолекулярные взаимодействия в цепи ПМ ограничивались фрагментами $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, конформационные характеристики которых (энергии поворотных изомеров и отвечающие им равновесные значения углов внутреннего вращения) определяли из потенциальной карты, построен-

ной с помощью атом-атом потенциалов «б-эксп» (параметры из работы [24]) при учете торсионных постоянных для связей С—С ($U^0=3,0$ ккал/моль [25]). В расчете полагали $l_{C-C}=1,53$, $l_{C-H}=1,09\text{ \AA}$, $\Phi_{CCC}=112^\circ$, $\Phi_{CHH}=\Phi_{HCH}=109,5^\circ$ [25]. Результаты расчета конформационной энергии $E(\Phi_{i-1}, \Phi_i)$ оказались близкими к данным работ [25, 26]; они были использованы для вычисления при различных температурах матриц условных вероятностей. Дальние взаимодействия (через 5 и более скелетных связей) вычисляли в предположении сферичности и неразличимости групп CH_2 и CH_3 . Для k -й конформации в уравнении (2) имеем

$$E_2^{(k)} = \sum_{i=1}^{N-5} \sum_{j=i+5}^N f(r_{ij}), \quad (4)$$

где индексы i и j относятся к группам CH_2 (и CH_3), разделенным расстоянием r_{ij} . Функцию парного взаимодействия в выражении (4) записывали в виде

$$f(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{при } r_{ij} < d \\ \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right] & \text{при } d \leq r_{ij} \leq 6\text{ \AA} \\ 0 & \text{при } r_{ij} > 6\text{ \AA} \end{cases} \quad (5)$$

Здесь d и ε – параметры (d – жесткий диаметр группы $\text{CH}_2(\text{CH}_3)$, ε – глубина «ямы» потенциала $f(r_{ij})$, r_0 – равновесное расстояние). Полагали $d=3\text{ \AA}$ и $r_0=4\text{ \AA}$ [15]. Расчет $E_2^{(k)}$ в уравнении (4) проводили в соответствии с алгоритмом, предложенным в работах [27, 28].

Функция $f(r_{ij})$, характеризующая взаимодействия дальнего порядка, формально является разностью энергий взаимодействия звено – звено и звено – растворитель. Как следует из выражения (5), при $\varepsilon=0$ $f(r_{ij})$ сводится к потенциальному жестких сфер, а дальние взаимодействия – исключительно к силам отталкивания, что отвечает условиям термодинамически хорошего растворителя. Рост ε в уравнении (5) увеличивает притяжение звеньев и, следовательно, соответствует ухудшению термодинамического качества растворителя. При некотором значении $\varepsilon=\varepsilon_0>0$ объемные эффекты уравновешены силами притяжения (θ -условия). В этом случае следствия, связанные с взаимодействиями дальнего порядка, нейтрализуются, и конформационные свойства макромолекулы зависят только от ближних взаимодействий. Кроме того, для рассматриваемой системы θ -условия моделируются, если в выражении (5) принять $d=0$ и $\varepsilon=0$.

Для получения распределения (3) в накопителе ЭВМ для каждой скелетной связи i ($2 \leq i \leq N-2$) располагали подряд значения $\Phi_{i,\alpha}, \Phi_{i,\beta}, \dots$, соответствующие повторным изомерам этой связи, и строки

$$\begin{aligned} p_{i,\alpha\alpha} (p_{i,\alpha\alpha} + p_{i,\alpha\beta}) &\dots 1 \\ p_{i,\beta\alpha} (p_{i,\beta\alpha} + p_{i,\beta\beta}) &\dots 1 \\ \dots &\dots \dots \dots 1 \end{aligned} \quad (6)$$

Если задано значение $\Phi_{i-1,m}^*$ ($m=\alpha, \beta, \dots$), то для получения очередного $\Phi_{i,m}$ после обращения к датчику случайных чисел ξ , равномерно распределенных между 0 и 1, проводили сравнение ξ с первым элементом m -й строки в таблице (6). При $\xi \leq p_{i,\alpha\alpha}$ угол Φ_i приобретал значение $\Phi_{i,\alpha}$; в противном случае ξ сравнивали со следующим элементом этой строки ($p_{i,\alpha\beta} + p_{i,\beta\beta}$): если $(p_{i,\alpha\beta} + p_{i,\beta\beta}) \geq \xi$, то $m=\beta$ и т. д. После получения очередного ξ процесс повторяли для m -й строки таблицы (6), записанной для связи $(i+1)$ и т. д., пока всем углам Φ в цепи не были заданы конкретные значения. Известно [29], что многократное повторение этой процедуры приводит к распределению (3). В ходе генерирования цепей углам внутреннего вращения и валентным углам θ скелета с помощью датчика случайных чисел задавали отклонения (не превышающие 8 и 4° соответственно) от равновесных положений ($\Phi=0, 120^\circ, 240^\circ$ и $\theta=112^\circ$). Предполагали, что такие колебания углов не влияют на ближние взаимодействия. В то же время очевидно, что колебательные движения могут заметным образом менять взаимное расположение групп атомов относительно удаленных по цепи.

При построении ансамбля цепей на ЭВМ генерировали серии из $s_j=2000, 5000$ или $10\,000$ конформаций, ни для одной из которых величина r_{ij} в выражении (4) не была меньше d . Число серий h составляло от 5 до 20. Следовательно, в выражении (2) общее число $s=h s_j$, независимо генерированных самонепересекающихся цепей

* Для $i=1$ полагали $\Phi_1=0^\circ$, а значение Φ_2 выбирали независимо.

достигало 200 000 *. После подсчета для каждой k -й конформации энергии $E_{2(k)}$ в уравнении (4) для j -й серии из выражения (2) вычисляли средние $\langle x(\Phi) \rangle_j$. Поскольку при фиксированных значениях N и s_j статистический вес каждой из генерированных серий был приблизительно одинаков, то требуемые величины $\langle x(\Phi) \rangle$ определялись из

$$\langle x(\Phi) \rangle = \frac{1}{h} \sum_{j=1}^h \langle x(\Phi) \rangle_j, \quad (7)$$

а дисперсию — из

$$D\{x(\Phi)\} = \frac{1}{h-1} \sum_{j=1}^h [\langle x(\Phi) \rangle_j - \langle x(\Phi) \rangle]^2 \quad (8)$$

Величина $D\{x(\Phi)\}$ и связанные с нею стандартное отклонение и доверительные интервалы служили мерой точности расчета.

Средние размеры цепей. Характеристикой размеров полимерной цепи служит средний квадрат расстояния между ее концами $\langle r^2 \rangle$. Расчет этой величины проводили в зависимости от температуры и параметра ϵ для различных N ($N=n+1$). Результаты, излагаемые ниже, относятся главным образом к 101-звенной цепи ПМ ($n=100$). Для более длинных макромолекул (вплоть до $N=351$) получены качественно подобные результаты.

На рис. 1 величина $\langle r^2 \rangle$ представлена в функции температуры при различных значениях параметра ϵ . Видно, что если $T \sim 0$, то независимо от ϵ макромолекула находится в стержневидной конформации, для которой $\langle r^2 \rangle_{100} \approx (n \cdot l \cdot \sin \theta/2)^2 \approx 1,6 \cdot 10^4 \text{ \AA}^2$. Это объясняется большей предпочтительностью транс-изомеров связей С—С по сравнению с гош-изомерами. При $T \sim 0$ единственным источником гибкости цепи являются малые колебания валентных и азимутальных углов, однако они не способны привести к сколь-нибудь заметной ее скрученноти, вследствие чего дальнние взаимодействия практически не играют роли. Поэтому для предельно низких температур (для жестких цепей) средние размеры (рис. 1) весьма близки к их невозмущенным значениям $\langle r_0^2 \rangle$.

$T, ^\circ\text{K}$	100	200	300	349	413
$\langle r_0^2 \rangle_{100}, \text{\AA}^2$	4500	2500	1740	1640	1520

Из рис. 1 следует, что увеличение температуры ведет к уменьшению $\langle r^2 \rangle$, что обусловлено постепенным увеличением доли гош-изомеров связей С—С. В области $T \geq 100^\circ\text{K}$ осуществляется переход от вытянутой стержневидной к свернутой конформации, средние размеры которой в значительной мере зависят от величины параметра ϵ . Действительно, при $\epsilon \sim 0$ предпочтительны клубкообразные конформации, для которых $\langle r^2 \rangle$ монотонно уменьшается с температурой. В отсутствие объемных эффектов при $T \rightarrow \infty$, согласно [21]

$$\langle r_0^2 \rangle_{100} \approx nl^2 \left[\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} + \frac{2 \cos \theta}{n(1 + \cos \theta)^2} \right] \approx 511 \text{ \AA}^2$$

В реальной цепи при $T \rightarrow \infty$ дальнодействие сводится целиком к физическому исключенному объему, чему обязано увеличение $\langle r^2 \rangle_{100}$ до $\sim 1700 \text{ \AA}^2$. При $T \rightarrow \infty$ поведение цепи ПМ не зависит от термодинамического качества растворителя и описывается на основе модели «цепь с запретом самопересечений». Иная картина наблюдается, если притяжение между звеньями достаточно велико. В этих условиях нарушается монотон-

* Следует отметить, что в использованной нами схеме расчета число цепей, выбывающих вследствие самопересечений, составляло весьма небольшую долю. Это связано с тем, что наиболее вероятные контакты звеньев, осуществляющиеся по механизму «минимально коротких петель» (для данной модели цепи через 4 скелетные связи), учитывали в процессе генерирования функцией $P_0(\Phi)$.

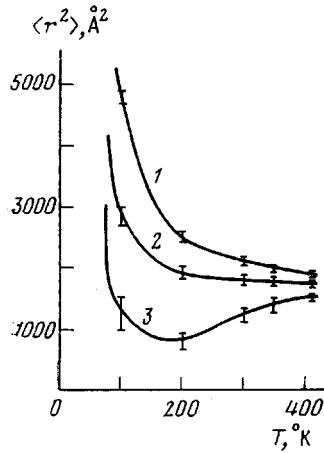


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость среднего квадрата расстояния между концами 101-звенной цепи полиметилена от температуры при $\varepsilon=0$ (1), 0,04 (2) и 0,08 ккал/моль (3). (При $T=0 \langle r^2 \rangle \approx 1,6 \cdot 10^4 \text{ \AA}^2$. Вертикальными отрезками обозначены 95%-ные доверительные интервалы)

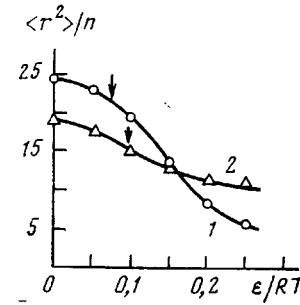


Рис. 2

Рис. 2. Средний квадрат расстояния (в \AA^2) между концами 101-звенной цепи, отнесенный к числу скелетных связей n , в зависимости от величины ε/RT при 200 (1) и 413° К (2). Стрелками указаны точки, где $\langle r^2 \rangle = \langle r_0^2 \rangle$

ность зависимости средних размеров от температуры: при определенном значении ε (тем большем, чем выше T) наблюдается резкое уменьшение $\langle r^2 \rangle$. Из рис. 1 видно, что в области $T \sim 200^\circ \text{ К}$ при $\varepsilon \geq 0,08 \text{ ккал/моль}$ величина $\langle r^2 \rangle$ имеет для данного ε минимальное значение, что свидетельствует о переходе цепи в сильно сжатое, компактное состояние. При этом $\langle r^2 \rangle_{100} \approx 800 \text{ \AA}^2$. Последующий рост температуры при фиксированной величине параметра ε ведет к постепенному увеличению $\langle r^2 \rangle$ (тем более медленному, чем больше ε), так что при $T \rightarrow \infty$, как и в случае термодинамически хорошего растворителя, $\langle r^2 \rangle_{100} \rightarrow 1700 \text{ \AA}^2$. Характерно, что при одном и том же значении отношения ε/RT (достаточно большом) увеличение степени жесткости цепочки (вследствие понижения температуры) содействует образованию более компактных внутримолекулярных структур. Это следует из рис. 2, где представлена зависимость $\langle r^2 \rangle/n$ от ε/RT для 101-звенной цепи при 200 и 413° К. На этом основании, в соответствии с работой [30], можно заключить, что достаточно жесткая цепь способна формировать весьма регулярную компактную структуру, тогда как гибкая цепь превращается в беспорядочную глобулу. Кроме того, из рис. 2 видно, что с ростом ε/RT для более жесткой цепи θ -условия достигаются быстрее, что, как было указано выше, обусловлено уменьшением стерических эффектов по мере увеличения жесткости (уменьшения степени свернутости) макромолекулы. Аналогичные результаты получены в работе [8].

Форма полимерного клубка. Рассмотрим средние максимальные протяженности $\langle \zeta_1 \rangle$, $\langle \zeta_2 \rangle$ и $\langle \zeta_3 \rangle$ полимерного клубка вдоль трех ортогональных направлений, определяемых его главными осями инерции OX_1 , OX_2 , OX_3 . Систему координат $OX_1X_2X_3$ с началом, совпадающим с атомом углерода одной из концевых групп CH_3 ($m=1$), зададим собственными векторами тензора инерции T , компоненты которого могут быть найдены из

$$T_{ij} = (\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{ik}\delta_{jl}) \sum_{m=1}^N x_k^{(m)} x_l^{(m)} \quad (9)$$

$$(i, j, k, l = 1, 2, 3; i \neq l, j \neq k)$$

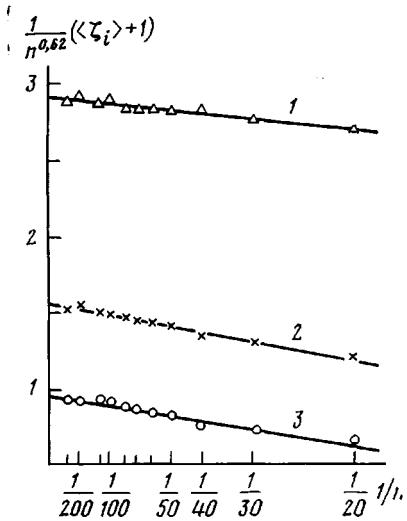


Рис. 3

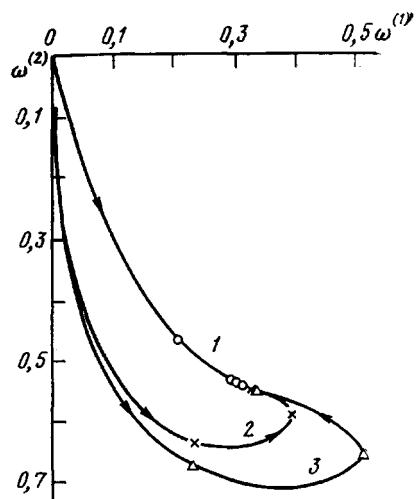


Рис. 4

Рис. 3. Средние максимальные протяженности полимерного клубка вдоль главных осей инерции OX_1 (1), OX_2 (2) и OX_3 (3), представленные согласно соотношению (12), где $\gamma_1=\gamma_2=\gamma_3=0,62$ и $v=1$, в зависимости от обратного числа скелетных связей при $T=413^\circ\text{K}$ и $\epsilon=0$. При $1/n=0$ $\langle \zeta_1 \rangle_\infty : \langle \zeta_2 \rangle_\infty : \langle \zeta_3 \rangle_\infty = 1 : 1,61 : 3,00$

Рис. 4. Зависимость средних отношений $\omega^{(1)}=\langle \zeta_3 / \zeta_1 \rangle$ и $\omega^{(2)}=\langle \zeta_2 / \zeta_1 \rangle$ максимальных протяженностей полимерного клубка 101-звенной цепи ПМ от температуры при $\epsilon=0$ (1), 0,06 (2) и 0,08 ккал/моль (3). Направление, указанное стрелками, соответствует повышению температуры. При $T \rightarrow \infty$ $\omega^{(1)} \approx 0,33$ и $\omega^{(2)} \approx 0,54$

Здесь $x_1^{(m)}$, $x_2^{(m)}$, $x_3^{(m)}$ — координаты m -го звена (которому приписана единичная масса) в системе $Ox_1x_2x_3$, связанной с первыми тремя звеньями [31]; δ — символ Кронекера. Тензорное суммирование в уравнении (9) ведется по индексам i , j , k и l . Записав преобразование подобия

$$\tilde{\mathbf{T}} = \Gamma^{-1} \mathbf{T} \Gamma,$$

где $\tilde{\mathbf{T}}$ — диагональная матрица главных моментов тензора инерции, а Γ — модальная матрица, для координат звеньев в системе $OX_1X_2X_3$ имеем

$$\begin{pmatrix} X_1^{(m)} \\ X_2^{(m)} \\ X_3^{(m)} \end{pmatrix} = \Gamma^{-1} \begin{pmatrix} x_1^{(m)} \\ x_2^{(m)} \\ x_3^{(m)} \end{pmatrix}$$

Величины ζ_i ($i=1, 2, 3$) определим как

$$\zeta_i := \max(X_i^{(m)}) - \min(X_i^{(m)})$$

$$(i=1, 2, 3; m=1, 2, \dots, N),$$

где $\max(X_i^{(m)})$ и $\min(X_i^{(m)})$ — максимальная и минимальная проекции координат звеньев на главную ось инерции OX_i ($i=1, 2, 3$). Полагая далее, что для каждой из конформаций момент инерции оси OX_3 всегда максимальен, а оси OX_1 — минимальен, введем тем самым молекулярно-неподвижную систему координат, в которой $\zeta_1 \geq \zeta_2 \geq \zeta_3$ и, следовательно, $\langle \zeta_1 \rangle \geq \langle \zeta_2 \rangle \geq \langle \zeta_3 \rangle$; таким образом, становится возможным анализ средней пространственной асимметрии индивидуальных конформаций [19, 32, 33].

Прежде всего рассмотрим зависимость величин $\langle \zeta_1 \rangle$, $\langle \zeta_2 \rangle$, $\langle \zeta_3 \rangle$ от числа скелетных связей n в термодинамически хорошем растворителе ($\epsilon=0$). Известно [1–3], что в этом случае для достаточно длинных цепей

$$\langle r^2 \rangle \sim n^{1+\delta}, \quad (10)$$

где $\delta \approx 0,2$. По аналогии можно предположить, что

$$\langle \zeta_i \rangle \sim n^\nu \quad (i=1, 2, 3) \quad (11)$$

Конкретная форма зависимости была предложена Рабином и Мазуром [33] для решеточной модели цепи с запретом самопересечений

$$\frac{1}{n^\nu} (\langle \zeta_i \rangle + 1) = \langle \zeta_i \rangle_\infty \left(1 + \sum_{k=1}^v A_i^{(k)} / n^k \right), \quad (i=1, 2, 3) \quad (12)$$

Здесь $\langle \zeta_i \rangle_\infty$ относится к бесконечно длинной цепи, $A_i^{(k)}$ – коэффициенты. В соответствии с зависимостью (12), где полагали $v=1$, мы обработали методом наименьших квадратов результаты, полученные при $\epsilon=0$. Критерием выбора показателей γ_i в уравнении (12) служила сумма квадратов отклонений рассчитанных величин $\langle \zeta_1 \rangle$, $\langle \zeta_2 \rangle$ и $\langle \zeta_3 \rangle$ от соответствующих линий регрессии. Установлено, что в интервале $n=20–350$ минимуму этой суммы для $\langle \zeta_1 \rangle$, $\langle \zeta_2 \rangle$ и $\langle \zeta_3 \rangle$ удовлетворяет значение $\gamma_i=0,62$ ($i=1, 2, 3$). Линии регрессии средних упорядоченных протяженностей полимерного клубка на обратное число скелетных связей при $\gamma_1=\gamma_2=\gamma_3=0,62$ показаны на рис. 3. Сравнивая уравнения (10) и (11), можно заключить, что $\gamma_1=\gamma_2=\gamma_3 \approx (1+\delta)/2$. Отметим, что это соотношение справедливо и в случае невозмущенной цепи, для которой $\delta=0$ и $\gamma_1=\gamma_2=\gamma_3=0,5$.

Пропорции между размерами клубка для бесконечно длинной цепи составили $1 : 1,61 : 3,00$ (цепь с запретом самопересечений) и $1 : 1,60 : 2,92$ (невозмущенная цепь). Следовательно, индивидуальным конформациям макромолекулы присуща ярко выраженная средняя пространственная асимметрия, которая практически не меняется при переходе от термодинамически хорошего к θ -растворителю*. Этот результат еще раз подтверждает известный экспериментальный факт [35, 36], теоретическая интерпретация которого была дана Птицыным [37].

Определенные нами характеристики средней формы полимерного клубка, экстраполированные к $n \rightarrow \infty$, близки к аналогичным результатам, полученным для решеточных цепей [33]. Это свидетельствует о том, что асимметрия исследованных качеств в значительной мере инвариантна относительно выбора модели линейной полимерной молекулы.

Перейдем теперь к анализу влияния температуры на форму полимерного клубка. На рис. 4 показана температурная зависимость величин $\omega^{(1)} = \langle \zeta_3 / \zeta_1 \rangle$ и $\omega^{(2)} = \langle \zeta_2 / \zeta_1 \rangle$, рассчитанных для 101-звенной цепи при различных значениях параметра ϵ . Стрелками на рисунке указано направление, в котором температура повышается. При $T=0$ $\omega^{(1)} \approx \omega^{(2)} \sim 0$: стержневидная конформация обладает максимальной асимметрией формы. С увеличением температуры при любых значениях ϵ первоначально наблюдается быстрый рост величин $\omega^{(1)}$ и $\omega^{(2)}$. Клубок стремится принять форму шаровидного тела (для которого $\omega^{(1)} = \omega^{(2)} = 1$). Однако по мере повышения температуры скорость изменения величин $\omega^{(1)}$ и $\omega^{(2)}$ постепенно уменьшается и в пределе при $T \rightarrow \infty$ независимо от параметра ϵ $\omega_{100}^{(1)} \approx 0,33$ и $\omega_{100}^{(2)} \approx 0,54$ (рис. 4). Характерно, что если при малых значениях ϵ (термодинамически хороший растворитель) наблюдается монотонная смена состояний,

* В работе [34] было показано, что сжатие полимерного клубка протекает изотропно в отношении его геометрической формы, причем непосредственный учет объемных эффектов в условиях, отвечающих θ -точке, фактически не изменяет среднюю форму, определенную для невозмущенной цепи.

то при достаточно больших ε ($\sim 0,08$ ккал/моль и более) форма клубка претерпевает трансформацию дважды. В результате перехода цепи в компактное состояние (при $T \sim 200^\circ\text{K}$) асимметрия формы резко уменьшается (но не утрачивается полностью); с подъемом же температуры внутримолекулярная компактная структура переходит в более асимметричный статистический клубок. С этим связано наличие на рис. 4 петли, природа которой та же, что и минимума (при $T=200^\circ\text{K}$) на зависимости $\langle r^2 \rangle$ от T (рис. 1), а именно конкуренция между близкими и дальними внутримолекулярными взаимодействиями.

Следует отметить, что короткие цепи мало чувствительны к изменению температуры или термодинамического качества растворителя. В длинных же цепях переходы, связанные с изменением формы, протекают весьма резко.

Автор глубоко признателен Т. М. Бирштейн, А. М. Ельяшевичу и А. М. Скворцову за обсуждение результатов работы и полезные замечания.

Калининский государственный
университет

Поступила в редакцию
22 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. F. T. Wall, S. Windwer, P. J. Gans, *Methods of Computational Physics*, ed. B. Alder, S. Fernbach, v. 1, N. Y., 1963, p. 217.
2. *Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science*, ed. G. G. Lowry, Marcel Dekker, N. Y., 1970, p. 126, 153.
3. В. Г. Дашевский. Сб. Теоретические аспекты конформаций макромолекул, Серия органическая химия, ВИНИТИ, 1975, стр. 5.
4. А. М. Ельяшевич, Докторская диссертация, Ленинград ИВС АН СССР, 1976.
5. В. М. Замалин, Г. Э. Норман, В. С. Филинов, Метод Монте-Карло в статистической термодинамике, «Наука», 1977, стр. 124.
6. M. N. Barber, B. W. Ninham, *Random and Restricted Walks (Theory and Applications)*, N. Y., 1970, p. 60, 81, 96.
7. H. Yamakawa, *Annual Rev. Phys. Chem.*, 25, 179, 1974.
8. Т. М. Бирштейн, А. А. Сарiban, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A17, 1962, 1975; А. М. Скворцов, Т. М. Бирштейн, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A18, 2734, 1976.
9. B. Lemaire, G. Fourche, E. Sanchez, *J. Polymer Sci., Polymer Phys.*, Ed., 12, 417, 1974.
10. J. J. Freire, A. Horta, *J. Chem. Phys.*, 65, 4049, 1976.
11. A. T. Clark, M. Lal, *Brit. Polymer J.*, 9, 92, 1977.
12. K. Suzuki, Y. Nakata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 1006, 1970.
13. C. K. Mitra, G. Govil, *Indian J. Chem., Section A*, 14, 297, 1976.
14. M. A. D. Flueyndy, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1681, 1963.
15. В. Г. Дашевский, Межмолекулярное взаимодействие и конформации молекул. Тезисы докладов III Всесоюзного симпозиума, Пущино, 1976, стр. 80.
16. M. Lal, D. Spencer, *Molec. Phys.*, 22, 649, 1971.
17. M. Lal, D. Spencer, *Applications of Computer Techniques in Chemical Research*, ed. P. Hepple, 1973, p. 243.
18. M. Lal, D. Spencer, *Molec. Phys.*, 26, 1, 1973.
19. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
20. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
21. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
22. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
23. H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions*, N. Y., 1971.
24. В. Г. Дашевский, Конформации органических молекул, «Химия», 1974, стр. 111.
25. A. Abe, R. L. Jernigan, P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 631, 1966.
26. R. A. Scott, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, 44, 8, 1966.
27. Л. А. Моргенишерн, А. М. Ельяшевич, Высокомолек. соед., A11, 2396, 1969.
28. S. D. Stellman, M. Froimowitz, P. G. Gans, *J. Comput. Phys.*, 7, 178, 1971.
29. И. М. Соболь, Численные методы Монте-Карло, «Наука», 1973.
30. А. М. Ельяшевич, А. М. Скворцов, Молек. биол., 5, 204, 1971.
31. P. J. Flory, *J. Polymer Sci., Polymer Symp.*, 1976, № 54, 19.
32. K. Solc, *J. Chem. Phys.*, 55, 335, 1971; *Polymer News*, 4, 67, 1977.
33. R. J. Rubin, J. Mazur, *J. Chem. Phys.*, 63, 5362, 1975; *Macromolecules*, 10, 139, 1977.
34. П. Г. Халатур, Кандидатская диссертация, Калинин. КГУ, 1978.
35. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 2, 75, 1960.
36. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 667.
37. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 390, 1961.

DIMENSION AND SHAPE OF POLYMETHYLENE COILS IN SOLUTION,
COMPUTER SIMULATION

Khalatur P.G.

S u m m a r y

The simulation of the behavior of separate polymethylene macromolecules (with the number of units $N \leq 351$) in solution was carried out using the Monte-Carlo method. Following details of local chain structure are taken into account: the restriction and in-pairs interdependence of internal rotations and also an interaction between the all units. The temperature ($0 < T \leq 413^\circ\text{K}$) and thermodynamical quality of the solvent were independent parameters. The average square end-to-end distance and the average maximum length of polymer coil along its three principal axes of inertia are calculated. It is shown that, if in thermodynamically good solvent the increase of temperature leads to a gradual chain transition from an extended conformation to the coiled one, then under a sufficiently strong interactions between units there is the sharp decreasing of space area occupied with a fluctuating chain, and the chain transition into a conformation with the lower shape assymetry occurs, as compared with the coil. The relation 1 : 1.61 : 3.00 between the coil dimensions, that exists for an infinite chain with the prohibition of intersections, almost does not change by passing to θ -solvent. The icrease of chain rigidity facilitates the achievement of θ -point and promotes the formation of more compact intramolecular structures.
