

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXII

1980

№ 10

УДК 541.64 : 539.199

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ФОРМУ  
ПОЛИМЕРНОГО КЛУБКА

Халатур П. Г.

Методом Монте-Карло в молекулярно-неподвижной системе координат, определяемой собственными векторами тензора инерции полимерного клубка, рассчитаны характеристики формы полиметиленовой цепи с учетом ближних и дальних внутримолекулярных взаимодействий. Исследована зависимость средней формы цепей различной длины от температуры и термодинамического качества растворителя. Показано, что при переходе от термодинамически хорошего к 0-растворителю форма клубка практически не изменяется; при достаточно сильном притяжении звеньев значительную роль играют эффекты внутримолекулярного ориентационного упорядочения, зависящие от жесткости цепи.

Во многих задачах, связанных с разработкой теорий или интерпретацией экспериментальных данных, относящихся к гидродинамическим и оптическим свойствам разбавленных полимерных растворов, возникает необходимость учета формы макромолекул [1]. Под характеристикой формы подразумевается детальное описание области пространства, занимаемой флюкирующим полимерным клубком. Форма клубка непосредственно связана с его инерционными свойствами, например с распределением трех ортогональных компонент квадрата радиуса инерции ( $s^2$ ). Однако в пространственно-неподвижной (внешней) системе координат тройная функция распределения  $\rho(s_1^2, s_2^2, s_3^2)$  компонент  $s^2$  симметрична относительно перестановок этих величин, а их моменты равны между собой. Вместе с тем очевидно, что ситуация, когда  $s_1^2 = s_2^2 = s_3^2 = s^2/3$ , является для полимерного клубка уникальной. Поэтому асимметрия формы индивидуальных конформаций цепи, характеристики которой представляют интерес в теории полимерных растворов, может быть выявлена только в молекулярно-неподвижной («внутренней») системе координат, которая, в частности, определяется из условия  $s_1^2 \geq s_2^2 \geq s_3^2$  (или  $s_1^2 \leq s_2^2 \leq s_3^2$ ), налагаемого на каждую конформацию. Основываясь на подобном определении ансамбля конформаций, Шольц [2] получил в молекулярно-неподвижной системе координат моменты линейных комбинаций и распределения компонент  $s^2$  для свободно-сочлененной цепи. В настоящей работе, исходя из аналогичных посылок, исследуется форма макромолекул с объемными взаимодействиями.

Будем рассматривать  $N$ -звенную полимерную цепь как совокупность материальных точек (звеньев) единичной массы. Для каждой конформации в декартовой системе координат  $Ox_1x_2x_3$  с началом, совпадающим с первым звеном цепи, запишем, следуя [3], тензор инерции  $T$  в виде разности двух матриц

$$T = N \operatorname{Sp} X E - N X,$$

где  $E$  — единичная матрица, а  $\operatorname{Sp} X$  — след симметричного тензора второго ранга  $X$ , для компонент которого имеем

$$NX_{ij} = \sum_{m=1}^N (x_i^{(m)} - x_i') (x_j^{(m)} - x_j')$$

Здесь  $x_i' = N^{-1} \sum_{m=1}^N x_i^{(m)}$  — проекция центра масс на ось  $Ox_i$ ;  $x_1^{(m)}, x_2^{(m)}$  и  $x_3^{(m)}$  — координаты  $m$ -го звена в системе  $Ox_1x_2x_3$ . После приведения  $\mathbf{T}$  к диагональной форме для величин  $s_i^2$  получаем

$$s_i^2 = \frac{1}{2N} (t_i + t_k - t_i) \quad (i, j, k = 1, 2, 3; i \neq j \neq k),$$

где  $t$  — главные центральные моменты тензора инерции. Кроме того, очевидно, что  $s^2 = (2N)^{-1} \text{Sp } \mathbf{T}$ .

Введем теперь систему координат с осями  $O'X_1$ ,  $O'X_2$  и  $O'X_3$ , определяемыми точкой  $O'(x'_1, x'_2, x'_3)$  и собственными векторами тензора  $\mathbf{T}$ , и будем полагать, что для каждой конформации момент инерции оси  $O'X_3$  всегда максимальен, а для оси  $O'X_1$  — минимальен. Тем самым задается молекулярно-неподвижная система координат, в которой  $s_1^2 \geq s_2^2 \geq s_3^2$  и  $t_3 \geq t_2 \geq t_1 \geq 0$ . Кроме того, для главных моментов тензора инерции справедливы неравенства  $t_1 \leq t_2 + t_3$ ,  $t_2 \leq t_1 + t_3$  и  $t_3 \leq t_1 + t_2$ . Упорядоченные компоненты  $s^2$  и величины  $t_i$  непосредственно характеризуют как форму клубка, так и его размеры (поскольку  $s^2 = s_1^2 + s_2^2 + s_3^2$ ).

Далее будем рассматривать распределения упорядоченных моментов  $t_i$  и их отношений. Функция распределения  $\rho(t_1, t_2, t_3)$  в системе координат  $O'X_1X_2X_3$  может рассматриваться как скаляр, находящийся между плоскостями

$$t_1 - t_2 = 0 \quad (\text{плоскость } O'AB)$$

$$t_2 - t_3 = 0 \quad (\text{плоскость } O'AC)$$

$$t_1 + t_2 - t_3 = 0 \quad (\text{плоскость } O'BC)$$

Пересечениями этих плоскостей являются векторы **A**, **B** и **C** (рис. 1). Точкам (значениям функции  $\rho(t_1, t_2, t_3)$ ), расположенным на векторе **A**, где  $t_1 = t_2 = t_3$ , соответствуют сферически симметричные тела; точкам **B**, где  $t_1 = t_2 = t_3/2$ , соответствуют диски; точкам **C**, где  $t_1 = 0$ ,  $t_2 = t_3$ , отвечают одномерные тела, имеющие форму прута и ориентированные вдоль оси  $O'X_1$ . Значения функции  $\rho(t_1, t_2, t_3)$ , которым соответствуют двумерные тела, отличные от диска, расположены на плоскости  $O'BC$  (рис. 1).

Функция распределения  $\rho(k_1, k_2)$  отношений  $k_1 = t_1/t_3$  и  $k_2 = t_2/t_3$  определена в трехгранный призме единичной высоты с основанием  $ABC$  ( $AC$  совпадает с осью  $k_1$ , а  $k_2 \perp AC$ ). Точке **A**, где  $k_1 = k_2 = 1$ , отвечает сфера; точке **B**, где  $k_1 = k_2 = 1/2$  — диск; точке **C**, где  $k_1 = 0$ ,  $k_2 = 1$  — прут. Сплюснутые эллипсоиды вращения размещены на отрезке  $AB$  ( $k_1 = k_2$ ), вытянутые — на  $AC$  ( $k_2 = 1$ ), а двумерные тела — на  $BC$  ( $k_1 + k_2 = 1$ ) (рис. 2).

Описанные выше характеристики формы полимерного клубка рассчитываются в данной работе методом Монте-Карло для модели цепи полиметилена, характеристики которой и схема расчета были подробно изложены в [3, 4].

Потенциальная энергия цепи вычислялась с помощью потенциала Леннарда-Джонса  $f(r_{ij})$  с варьируемой глубиной потенциальной ямы  $\epsilon$ . Для  $r_{ij} < 3 \text{ \AA}$  ( $r_{ij}$  — расстояние между центрами взаимодействующих групп  $\text{CH}_2$  или  $\text{CH}_3$  при  $|i-j| > 4$ ) вводилась твердая сфера; следовательно, при  $\epsilon = 0$  дальнние внутримолекулярные взаимодействия сводились исключительно к силам отталкивания за счет взаимной непроницаемости звеньев, что отвечало условиям хорошего растворителя. Увеличение  $\epsilon$  (при фиксированной температуре) было эквивалентно ухудшению качества растворителя, критерием оценки которого служила величина коэффициента набухания  $\alpha$ . Изменение температуры влияло на жесткость цепи (учитывались затормоз-

женность и попарная взаимозависимость внутренних вращений вокруг С—С-связей \*; с повышением температуры увеличивалась вероятность свернутых гош-изомеров (рис. 3), и цепь становилась более гибкой. Наряду с поворотной изомерией допускались малые случайные колебания валентных углов скелета (с амплитудой  $4^\circ$ )

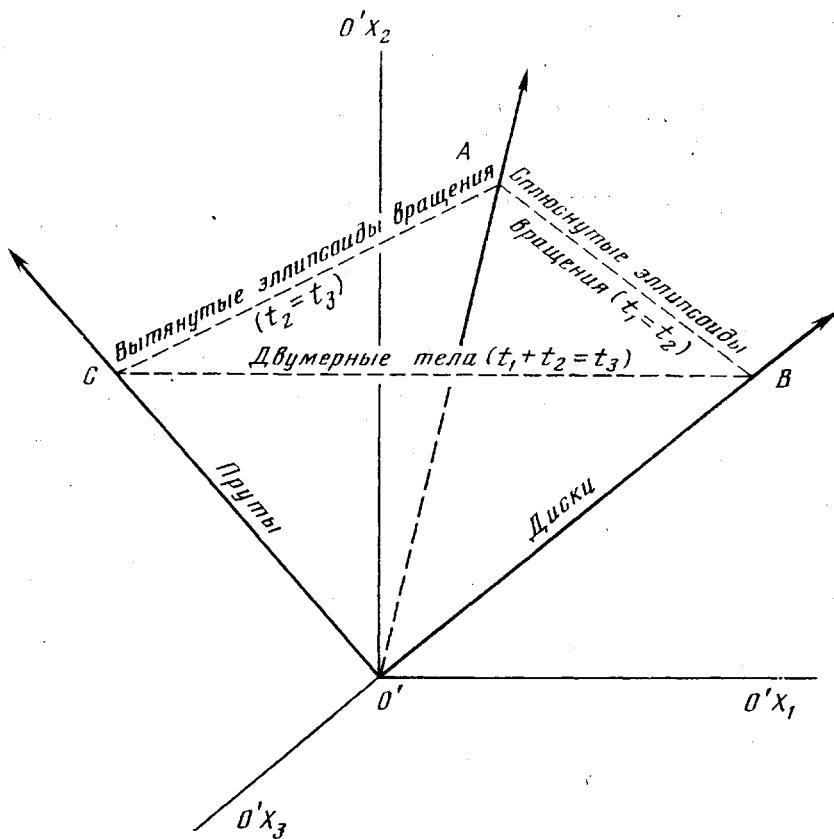


Рис. 1. Область, в которой определена функция распределения трех упорядоченных главных моментов тензора инерции

и углов внутреннего вращения (с амплитудой  $8^\circ$ ) возле положений равновесия. Все требуемые характеристики усреднялись по ансамблю из  $\sim 10^5$  независимо генерированных цепей.

Прежде всего, приняв  $\varepsilon=0$ , рассмотрим полиметиленовую цепь с запретом самопересечений. В таблице приведены результаты расчета отношений средних упорядоченных моментов тензора инерции, упорядоченных компонент квадрата радиуса инерции, величины  $\langle k_1 \rangle = \langle t_1/t_3 \rangle$  и  $\langle k_2 \rangle = \langle t_2/t_3 \rangle$ , а также отношения усредненных упорядоченных главных полуосей эквивалентного эллипса инерции, которые определяются из

$$\langle l_i \rangle = \frac{2}{5N} \left\langle [(t_j + t_k - t_i)]^{1/2} \right\rangle (i, j, k = 1, 2, 3; i \neq j \neq k)$$

Очевидно, что  $\langle l_1 \rangle : \langle l_2 \rangle : \langle l_3 \rangle = \langle s_1 \rangle : \langle s_2 \rangle : \langle s_3 \rangle$ .

Данные таблицы показывают, что средняя асимметрия формы полимерного клубка выражена в наибольшей степени для коротких и (или) жестких цепей. 21-звенная цепь при 100К (персистентная длина  $a_{100} \approx 20$  Å) представляет собой практически жесткий стержень, что соответствует точке С на рис. 2 или точкам вектора С на рис. 1. При удлинении такой

\* Использованные энергетические характеристики поворотных изомеров скелетных связей были близки к предложенным в работе [5].

цепи даже при больших  $N$  ее форма в значительной мере сохраняет черты двумерного тела, сильно вытянутого вдоль главной оси инерции  $O'X_1(\langle k_1 \rangle + \langle k_2 \rangle \approx 1)$ . Следует полагать, что подобная форма присуща боль-

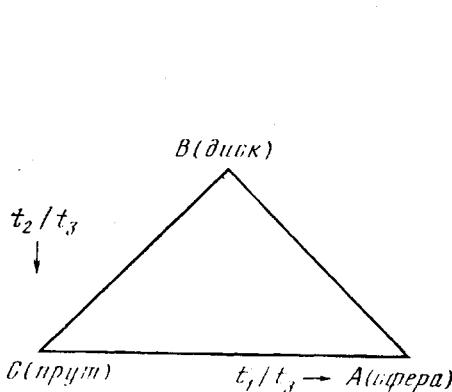


Рис. 2

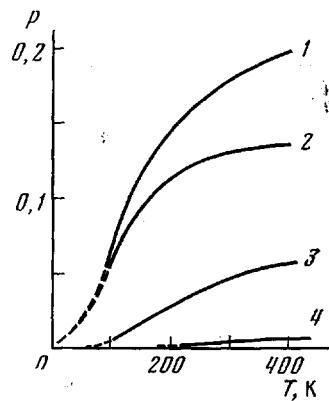


Рис. 3

Рис. 2. Проекция на плоскость  $k_1k_2$  области определения функции  $\rho(k_1, k_2)$

Рис. 3. Температурная зависимость априорных вероятностей состояний скелетных связей цепи полиметилена: 1 —  $p_{g\pm}$ , 2 —  $p_{tg\pm}$ , 3 —  $p_{g\pm g\pm}$ , 4 —  $p_{g\pm g\mp}$

шинству макромолекул жесткоцепных полимеров при условии, что их молекулярная масса не слишком велика. Причем роль объемных взаимодействий в этом случае незначительна.

С ростом числа связей или гибкости цепи асимметрия формы клубка уменьшается, однако при числе статистических сегментов в цепи  $\sim 20$  увеличение длины цепи слабо меняет среднюю форму. Так, при  $T=413\text{K}$

#### Характеристики формы полиметиленовых цепей с запретом самопересечений ( $\varepsilon=0$ )

$T, \text{K}$	$N$	$\langle t_1 \rangle : \langle t_2 \rangle : \langle t_3 \rangle$	$\langle s_3^2 \rangle : \langle s_2^2 \rangle : \langle s_1^2 \rangle$	$\langle l_3 \rangle : \langle l_2 \rangle : \langle l_1 \rangle$	$\langle k_1 \rangle$	$\langle k_2 \rangle$
100	21	1 : 14,8 : 15,6	1 : 9,00 : 147,0	1 : 2,76 : 12,2	0,075	0,943
	31	1 : 11,5 : 12,3	1 : 9,00 : 114,0	1 : 3,10 : 14,7	0,096	0,924
	41	1 : 9,41 : 10,2	1 : 8,52 : 88,6	1 : 2,94 : 9,90	0,118	0,909
	51	1 : 8,40 : 9,16	1 : 7,33 : 69,0	1 : 2,81 : 8,84	0,132	0,902
	61	1 : 7,44 : 8,15	1 : 5,90 : 50,3	1 : 2,68 : 7,95	0,148	0,893
	101	1 : 5,90 : 6,59	1 : 5,45 : 37,1	1 : 2,36 : 6,22	0,183	0,878
	201	1 : 4,69 : 5,31	1 : 4,26 : 23,7	1 : 2,06 : 4,85	0,227	0,867
300	21	1 : 6,66 : 7,33	1 : 5,06 : 39,4	1 : 2,21 : 6,34	0,158	0,896
	31	1 : 5,76 : 6,43	1 : 5,05 : 33,9	1 : 2,25 : 5,92	0,183	0,880
	41	1 : 5,24 : 5,88	1 : 4,56 : 28,1	1 : 2,17 : 5,42	0,201	0,874
	51	1 : 5,01 : 5,63	1 : 4,26 : 25,4	1 : 2,10 : 5,13	0,211	0,873
	61	1 : 4,78 : 5,39	1 : 4,13 : 23,5	1 : 2,03 : 4,86	0,221	0,871
	101	1 : 4,39 : 4,97	1 : 3,76 : 19,9	1 : 1,93 : 4,42	0,239	0,869
	201	1 : 4,04 : 4,57	1 : 3,26 : 16,2	1 : 1,82 : 4,01	0,257	0,869
413	21	1 : 6,16 : 6,82	1 : 4,88 : 35,2	1 : 2,25 : 6,43	0,170	0,890
	31	1 : 5,42 : 6,07	1 : 4,71 : 30,0	1 : 2,18 : 5,54	0,195	0,880
	41	1 : 5,09 : 5,70	1 : 4,13 : 25,1	1 : 2,11 : 5,21	0,210	0,873
	51	1 : 4,85 : 5,46	1 : 4,12 : 23,9	1 : 2,05 : 4,95	0,221	0,872
	61	1 : 4,69 : 5,28	1 : 3,88 : 21,9	1 : 1,99 : 4,71	0,223	0,872
	71	1 : 4,58 : 5,17	1 : 3,86 : 21,3	1 : 1,97 : 4,61	0,230	0,871
	81	1 : 4,52 : 5,09	1 : 3,66 : 20,0	1 : 1,94 : 4,53	0,234	0,870
	101	1 : 4,28 : 4,85	1 : 3,60 : 18,7	1 : 1,90 : 4,33	0,242	0,870
	201	1 : 4,02 : 4,54	1 : 3,17 : 15,8	1 : 1,80 : 4,00	0,261	0,869
	301	1 : 3,93 : 4,45	1 : 3,12 : 15,2	1 : 1,75 : 3,84	0,268	0,869
	351	1 : 3,87 : 4,38	1 : 3,11 : 14,9	1 : 1,74 : 3,80	0,270	0,869

( $a_{413}=6,02 \text{ \AA}$ ) асимптотика практически достигается при  $N \geq 201$ , т. е. когда число персистентных длин  $n_a$  в цепи несколько превышает 40. При  $n_a > 40$  нашли, что факторы формы  $f_i = \langle s_i^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$  составляют  $f_1 = 0,786$ ,  $f_2 = -0,162$  и  $f_3 = 0,052$ , тогда как для сферически симметричного тела  $f_1 = f_2 = f_3 = -1/3$ . Следовательно, асимметрия «внутренней» формы – характерное свойство полимерного клубка, сохраняющееся для цепей любой длины и жесткости. Отметим, что в работе [6] для модели самонепересекающейся цепи

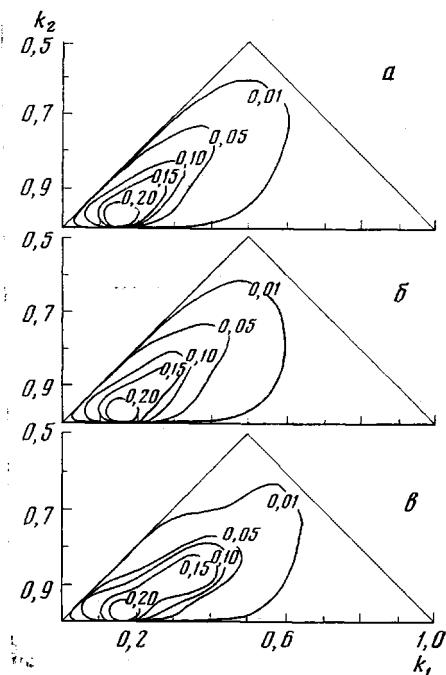


Рис. 4

Рис. 4. Проекция на плоскость  $k_1 k_2$  функций распределения  $\rho(k_1, k_2)$  для 101-звенной цепи при 413К;  $\epsilon=0$  (а), 0,08 (б), 0,18 ккал/моль (в)

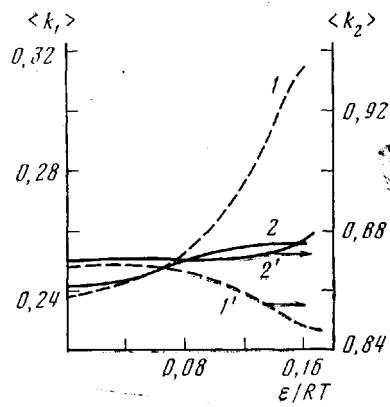


Рис. 5

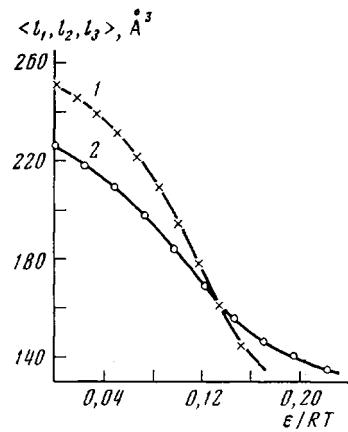


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость средних отношений упорядоченных главных моментов инерции от величины  $\epsilon/RT$  для 101-звенной цепи при 300 (1, 1') и 413К (2, 2')

Рис. 6. Зависимость среднего произведения упорядоченных главных полуосей эквивалентного эллипсоида инерции от величины  $\epsilon/RT$  для 101-звенной цепи при 300 (1) и 413К (2)

на простой кубической решетке получили те же значения  $f_i$ . Следовательно, при  $n_a \gg 1$  в хорошем растворителе средняя форма клубка не зависит от особенностей конкретной модели и является интегральной характеристикой цепной макромолекулы.

Форму клубка характеризует также соотношение между его тремя максимальными протяженностями ( $\zeta_1 \geq \zeta_2 \geq \zeta_3$ ) в трех ортогональных направлениях, фиксируемых в каждой конформации. Ранее [4] был проведен расчет средних значений  $\langle \zeta_1 \rangle$ ,  $\langle \zeta_2 \rangle$  и  $\langle \zeta_3 \rangle$  вдоль главных осей инерции полиметиленового клубка. Согласно [4], при  $n_a > 40$  и  $\epsilon=0$   $\langle \zeta_1 \rangle : \langle \zeta_2 \rangle : \langle \zeta_3 \rangle =$

$=1 : 1,61 : 3,0$ , что несколько отличается от аналогичного соотношения между упорядоченными главными полуосами эквивалентного эллипсоида инерции (таблица). Такая разница обусловлена тем, что величины  $l_i$  определяются взаимным положением всех звеньев цепи, тогда как  $\zeta_i$  – только положением соответствующих пар наиболее удаленных звеньев. Короткие участки цепи, обладающие значительной вытянутостью (таблица), вносят вклад в  $l_i$  и, таким образом, асимметрия формы, предсказываемая соотношением между  $\langle l_i \rangle$ , выражена всегда в большей степени.

Более детальную информацию о форме клубка дает двойная функция распределения  $\rho(k_1, k_2)$ , которая является мерой пространственной асимметрии индивидуальных конформаций и определяет долю от общего числа генерированных цепей (с учетом их веса) с данными отношениями:  $k_1=t_1/t_3$  и  $k_2=t_2/t_3$ . На рис. 4 показана функция  $\rho(k_1, k_2)$  (в проекции на плоскость  $k_1k_2$ ), рассчитанная при 413К для 101-звенной цепи при  $\epsilon=0$  (хороший растворитель;  $\alpha>1$ ),  $\epsilon=0,08 \text{ ккал/моль}$  ( $\theta$ -растворитель для данных  $N$  и  $T$ ;  $\alpha\approx 1$ ) и  $\epsilon=0,18 \text{ ккал/моль}$  (плохой растворитель;  $\alpha<1$ ). Из рис. 4 видно, что подавляющая доля цепей ( $\geq 50\%$ ) находится в конформациях, сильно вытянутых вдоль главной оси инерции  $O'X_1$ . Ни для одной из  $10^6$  генерированных цепей величина  $k_1$  не превышала 0,8. Напротив, имеется весьма высокая вероятность того, что  $k_2\simeq 1$ . Как указывалось выше, равенства  $k_2=1$  или  $k_1=k_2$  означают, что распределение масс в системе таково, что она может быть аппроксимирована сплошным телом, обладающим аксиальной симметрией – формой эллипсоида вращения; одновременное равенство единице величин  $k_1$  и  $k_2$  означает сферически симметричное распределение масс относительно центра инерции. Следовательно, как можно заключить из рис. 4, имеется высокая вероятность того, что форма макромолекулы соответствует вытянутому эллипсоиду вращения. Однако средняя форма, которая характеризуется, в частности, величинами  $\langle k_1 \rangle$  и  $\langle k_2 \rangle$ , отвечает трехосному эллипсоиду (таблица). Из рис. 4 следует также, что клубки, форма которых сколько-нибудь близка к сфере или к сплюснутому эллипсоиду, для которого  $k_1\approx k_2$  (рис. 2), встречаются чрезвычайно редко. «Включение» внутримолекулярного притяжения и переход к  $\theta$ -растворителю не приводят к существенным изменениям: распределение  $\rho(k_1, k_2)$  остается достаточно широким, но вместе с тем демонстрирует сильную асимметрию пространственного распределения звеньев.

На рис. 5 и 6 представлены зависимости от  $\epsilon/\bar{R}T$  величин  $\langle k_1 \rangle$  и  $\langle k_2 \rangle$  (рис. 5) и величины  $\langle l_1l_2l_3 \rangle$ , пропорциональной «объему» эквивалентного эллипсоида инерции (рис. 6), для цепей различной жесткости. Как следует из рис. 4 и 5, при переходе от хорошего к  $\theta$ -растворителю незначительная перестройка структуры цепи относится главным образом к сжатию клубка вдоль самой длинной его оси. Отметим, что распределение  $t$  наиболее растянуто в направлении максимальной вытянутости клубка. Величины  $t_2$  и  $t_3$  меняются при  $\epsilon \leq \epsilon_0$  всегда симбатно (коэффициент корреляции  $r_{23}>0$ ), в то время как величины  $t_1$  и  $t_3$  – антибатно ( $r_{13}<0$ ), т. е. укорочение клубка ведет к некоторому увеличению как его ширины, так и толщины. Однако с ростом  $N$  корреляция между величинами  $t_i$  ослабевает ( $r_{13}\approx r_{23}\rightarrow 0$ ).

Расчеты, выполненные для невозмущенной цепи, допускающей самопересечения, и для цепи с объемными взаимодействиями в условиях  $\theta$ -растворителя (при  $\epsilon=\epsilon_0$ , когда  $\alpha\simeq 1$ ) показали, что непосредственный учет объемных взаимодействий в  $\theta$ -условиях не влечет за собой заметного изменения пространственной структуры макромолекулы. Так, например, для невозмущенной 101-звенной цепи при 413К  $\langle t_1 \rangle : \langle t_2 \rangle : \langle t_3 \rangle = 1 : 4,11 : 4,66$  и  $\langle s_3^2 \rangle : \langle s_2^2 \rangle : \langle s_1^2 \rangle = 1 : 3,44 : 17,1$ , тогда как с учетом дальних взаимодействий при  $\epsilon=\epsilon_0=0,08 \text{ ккал/моль}$  те же отношения составляют  $1 : 4,14 : 4,67$  и  $1 : 3,26 : 16,7$ . Таким образом, сжатие полимерного клубка, протекающее при ухудшении качества растворителя (рис. 6), протекает в значительной мере изотропно в отношении его геометрической формы. Этот вывод соглашается с известными экспериментальными данными [7].

При сильном притяжении звеньев (когда  $\varepsilon > \varepsilon_0$ ) наблюдается значительная перестройка пространственной структуры цепи (рис. 5), выраженная в большей степени для умеренно жестких цепей. Отметим, что в работе [3] при исследовании перехода из клубообразного в глобулярное состояние гибкой и относительно короткой цепи полиметилена в переходной области было зафиксировано два устойчивых состояния, отвечающих структурам с существенно различной формой. Это связано с возможностью раз-

Рис. 7. Температурная зависимость средних отношений упорядоченных главных моментов тензора инерции полимерного клубка при  $\varepsilon=0,1$  ккал/моль и  $N=51$  (1, 1'), 101 (2, 2')

Рис. 8. Функции распределения отношений упорядоченных главных моментов тензора инерции 101-звенной полиметиленовой цепи в условиях, отвечающих термодинамически плохому растворителю ( $\varepsilon/RT = -0,15$ ) при 413 (a, a'), 300 (b, b'), 200° (c, c') и 100К (d, d')

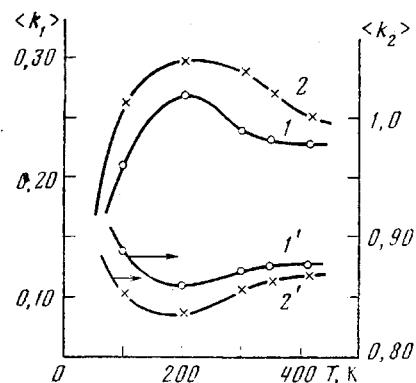


Рис. 7

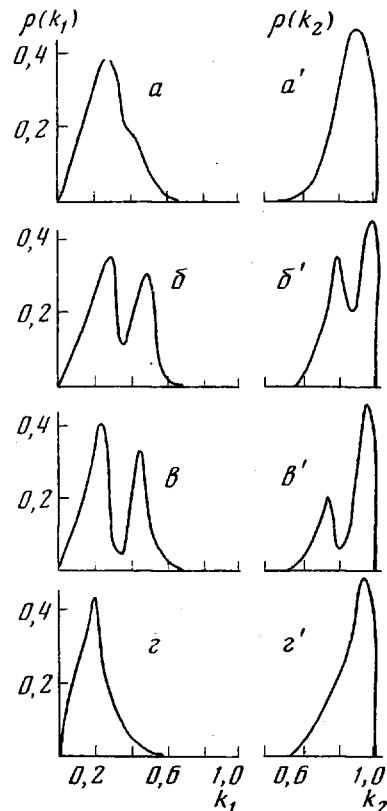


Рис. 8

кого складывания коротких гибких цепочек, причем оба состояния — клубок с высокой асимметрией формы и менее асимметричная поджатая конформация — оказываются в области перехода термодинамически стабильными. Однако, как показывает рис. 4, при достаточно большом числе звеньев в гибкой цепи функция  $\rho(k_1, k_2)$  имеет всегда один максимум. Поэтому, хотя с ростом  $N$  и наблюдается уменьшение ширины переходной области ( $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_0$ ), переход гибкой цепи из клубообразной конформации в глобулу не протекает по принципу «все или ничего».

Далее можно ожидать, что при  $n_a \gg 1$  и  $\varepsilon \gg \varepsilon_0$  конечному состоянию как гибких, так и жестких цепей будет отвечать сферически симметричная глобула. Однако необходимым условием для этого является полное исчезновение флюктуаций взаимного расположения звеньев (включая и тепловые колебания), с которыми, собственно, и связана природа асимметрии геометрической формы. Действительно, среди множества конформаций, которые принимает флюктуирующую цепь (с учетом или без учета объемных взаимодействий), доля сферически симметричных конформаций  $\rightarrow 0$ . Следовательно, при введении «внутренней» системы координат описанным выше способом средняя форма флюктуирующей цепи неизбежно должна быть асимметричной. С точки зрения количественной характеристики асим-

метрии формы бесконечной цепи важен главным образом лишь сам факт связанныности звеньев в цепь. Что касается формы конечных цепей с дальними взаимодействиями, то при достаточно сильном притяжении звеньев существенную роль должны играть эффекты внутримолекулярного ориентационного упорядочения, зависящие для исследуемой модели цепи от ее жесткости, которая в свою очередь определяется температурой.

На рис. 7 представлена температурная зависимость величин  $\langle k_1 \rangle$  и  $\langle k_2 \rangle$ ; функции распределения  $\rho(k_1)$  и  $\rho(k_2)$  показаны на рис. 8. Из рис. 7 видно, что в плохом растворителе ( $\epsilon/RT \geq 0,15$ ) наблюдается сильная температурная зависимость формы клубка. При низкой температуре (жесткая цепь) распределения величин  $k_1$  и  $k_2$  (рис. 8) узкие, а наиболее вероятные значения  $k_1$  и  $k_2$  близки к средним значениям (рис. 7). С повышением температуры первоначально происходит быстрое уменьшение средней асимметрии формы цепей (рис. 7), причем в области  $T \sim 200-300\text{K}$  функции  $\rho(k_1)$  и  $\rho(k_2)$  расширяются и становятся бимодальными (рис. 8). Анализ пространственной структуры цепей показал [8], что при  $T \simeq 200-300\text{K}$  наиболее устойчивы складчатые конформации с более или менее регулярным чередованием антипараллельных соседних в цепи участков. Средняя форма таких конформаций отличается относительно малой асимметрией. Кроме того, в указанном интервале температур также вероятны конформации, близкие по структуре и форме к статистическому клубку. С этим связано наличие двух максимумов функций  $\rho(k_1)$  и  $\rho(k_2)$ . Отметим, что при  $\epsilon/RT \geq 0,1-0,2$  и  $T \sim 200-300\text{K}$  функции  $\rho(k_1)$  и  $\rho(k_2)$  сохраняют бимодальность и для более длинных цепей. Последующий подъем температуры вызывает переход складчатых конформаций в клубкообразные, при этом асимметрия формы несколько увеличивается (рис. 7 и 8).

В условиях, отвечающих термодинамически хорошему или  $\theta$ -растворителю, для полимерного клубка характерна значительная асимметрия формы, слабо зависящая от качества растворителя и жесткости цепи (при  $N \rightarrow \infty$ ). В случае превалирования сил межзвенного притяжения ( $\epsilon/RT \geq 0,1-0,2$ ) наблюдается изотропное сжатие гибкой цепи; умеренно жесткая цепь в этих условиях может образовывать конформации с менее выраженной средней асимметрией формы за счет упорядоченной укладки участков цепи.

Калининский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
27 VI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков и др., Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
2. K. Solc, J. Chem. Phys., 55, 335, 1971; Polymer News, 4, 67, 1977.
3. П. Г. Халатур, Ж. физ. химии, 53, 1293, 1979.
4. П. Г. Халатур, Высокомолек. соед., A21, 2687, 1979.
5. A. Abe, R. L. Jernigan, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 88, 631, 1966.
6. J. Mazur, C. M. Guttman, F. L. McCrackin, Macromolecules, 6, 872, 1973.
7. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 2, 75, 1960.
8. Ю. Г. Папулов и др., Тезисы доклада II Всесоюзного совещания по органической кристаллохимии, Звенигород, 1978, стр. 119; П. Г. Халатур, А. Е. Степаньян, Ю. Г. Папулов, Тезисы Конференции по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, Баку, 1978, стр. 12; П. Г. Халатур, Ю. Г. Папулов, Тезисы докладов научно-практической конференции, Калинин, 1978, стр. 45.

#### THE EFFECT OF VOLUME INTERACTIONS ON THE SHAPE OF POLYMERIC COIL *Khalatur P. G.*

##### S u m m a r y

Using Monte Carlo method the shape parameters for a polymethylene chain have been calculated in a molecularly immovable coordinate system defined by the eigenvectors of inertia tensor taking into consideration the short- and long-range intramolecular interactions. For the chains of various length the dependence of their average shape on temperature and thermodynamical quality of solvent were studied. It was shown that by passing from the thermodynamically good solvent to  $\theta$ -solvent the coil shape is practically not varied. Under sufficiently powerful attraction of chains the effects of the intramolecular ordering which depend on chain rigidity, play a considerable role.