

УДК 541.64:536.7:532.77

**МАШИННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ**

Халатур И. Г., Плетнева С. Г.

Методом Монте-Карло изучены термодинамические свойства модельной системы, состоящей из многих безрешеточных цепей. Рассчитана температурная зависимость второго вириального коэффициента. В зависимости от концентрации c для полуразбавленного раствора ($c > c^*$, c — критическая концентрация перекрывания макромолекул) вычислены осмотическое давление Π , изотермическая сжимаемость β_T и корреляционная длина ξ . Для растворов в термодинамически хорошем растворителе при $c > c^*$ расчетные данные качественно согласуются с результатами теории скейлинга. Продемонстрирована, в частности, выполнимость соотношений $\Pi \sim c^{9/4}$, $c^2\beta_T \sim c^{-1/4}$, $\xi \sim c^{-3/4}$ и $\Pi \sim \xi^{-3}$.

Для изучения свойств полимерных растворов в последнее время широко используется метод машинного моделирования (метод «машинного эксперимента»). Обычно с помощью этого метода исследуются характеристики тех или иных моделей изолированных самонепересекающихся макромолекул, находящихся в бесконечно разбавленном растворе. Весьма детальный обзор таких результатов сделан Дащевским [1].

При анализе концентрационных эффектов рассматривается система из двух или более взаимодействующих между собой макромолекул при заданной концентрации c их мономерных звеньев. Машинное моделирование таких систем проводилось в ряде работ [2—10]. Так, в зависимости от концентрации раствора было изучено изменение средних размеров цепей [2—5], среднего числа межзвенных контактов [4, 6], степени взаимопроникновения полимерных клубков [7, 8]; рассчитывались вторые вириальные коэффициенты для цепей различной длины [9]. Окамото и Беллеман [10] рассчитали осмотическое давление Π для системы 30-звенных цепей, размещенных на тетраэдрической решетке. Результаты были сопоставлены с предсказаниями классических теорий [11]. Концентрационная зависимость Π для разбавленных атермических растворов 15- и 20-звенных цепей рассчитывалась также в работе Карро [12].

В настоящей работе с помощью метода «машинного эксперимента» проводится исследование осмотического давления и ряда других термодинамических характеристик полимерных растворов в зависимости от концентрации и термодинамического качества растворителя. В отличие от работы Окамото и Беллемана [10] нами используется безрешеточная (континуальная) модель цепи. Изучается поведение системы в двух концентрационных диапазонах: 1) в разбавленном растворе при $c \ll c^*$ и 2) в «полуразбавленном» растворе при $c > c^*$, где c^* — критическая концентрация, при которой раствор может рассматриваться как система плотноупакованных сферических полимерных клубков¹.

Основная цель работы — качественное сопоставление данных машинного расчета для полуразбавленных растворов с результатами, вытекающими из теории скейлинга [13]. Такое сопоставление позволяет оценить границы применимости этой теории (строго справедливой лишь для очень

¹ Поскольку плотность системы при регулярной плотнейшей упаковке твердых сфер равна $\pi/(3\sqrt{2}) \approx 0,741$, величина c^* может быть грубо оценена как $c^* \approx N/(\sqrt{3}2\langle r^2 \rangle^{3/2})$, где N — число мономерных звеньев в цепи, а $\langle r^2 \rangle$ — средний квадрат расстояния между концами изолированной цепи.

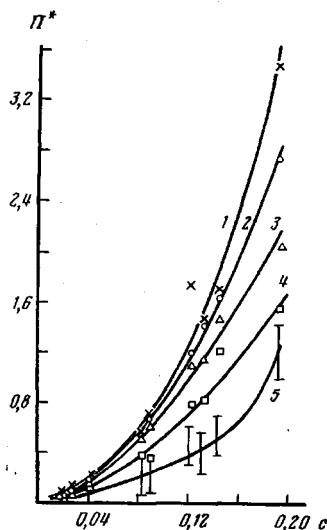


Рис. 1

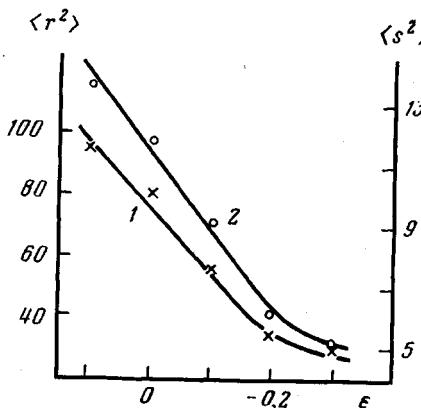


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины Π^* от c при $c > 0,02$, рассчитанная методом Монте-Карло: $\varepsilon = 0,1$ (1), 0 (2), $-0,1$ (3), $-0,2$ (4) и $-0,3$ (5). Вертикальные отрезки указывают погрешность расчета при $\varepsilon = -0,3$

Рис. 2. Зависимость среднего квадрата расстояния между концами цепи (1) и среднеквадратичного радиуса инерции (2) изолированной цепи ($N=40$, $c \sim 0$) от параметра ε

больших N) при описании реальных систем. Некоторые предварительные результаты были изложены ранее в [14].

Была рассмотрена безрешеточная модель полимерной цепи с постоянными валентными углами (90°) и незаторможенным вращением вокруг связей, длина которых принималась равной единице. Азимутальные углы φ_i , определяющие взаимное положение пар связей $i-1$ и $i+1$, с равной вероятностью могли принимать четыре фиксированных значения: 0, 90° , 180° и 270° . Мономерные звенья моделировали твердыми сферами единичного диаметра d . Цепи строили методом Монте-Карло по алгоритму Розенблютов [15] внутри выделенной ячейки (с ребром A), на грани которой накладывали периодические граничные условия. Ориентацию в пространстве одной из концевых связей каждой цепи задавали в каждой конфигурации системы случайным образом. Если какая-либо цепочка выходила через грань основной ячейки, то другую такую же цепь вводили через противоположную грань симметрично плоскости, проходящей через центр основной ячейки. Следовательно, основная ячейка воспроизводилась 27 раз путем добавления (вычитания) в координатах всех мономерных звеньев величины, кратной A . Тем самым в системе все время поддерживали постоянную заданную концентрацию мономерных звеньев $c = \pi d^3 n N / (6A^3)$, где n — число цепей, начинающихся в основной ячейке, N — число мономерных звеньев в отдельной цепи².

Полную потенциальную энергию системы U вычисляли суммированием парных потенциалов взаимодействия мономерное звено — мономерное звено $u(r_{ij})$. В качестве $u(r_{ij})$ использовали модельный потенциал типа «твёрдая сфера+прямоугольная яма»

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & \text{при } r_{ij} < d \\ -\epsilon, & \text{при } d \leq r_{ij} \leq 1,5d \\ 0, & \text{при } r_{ij} > 1,5d \end{cases} \quad (1)$$

При расчете энергии U все мономерные звенья окружали кубическим объемом $(1,5d)^3$ и учитывали взаимодействия только со звеньями (не являющимися ближайшими соседями в одной и той же цепи), находящимися в объеме $(1,5d)^3$.

Параметр ε в выражении (1) (в единицах $k_B T$) аналогично параметру χ , используемому в теории растворов Флори — Хаггинса, характеризовал термодинамическое качество растворителя. При $\varepsilon=0$ (или $1/T \rightarrow 0$) моделировали условия атермического раствора, когда теплота смешения полимера с растворителем равна нулю, а между несвязанными мономерными звеньями цепей действуют только силы отталкивания. Рост — ε соответствовал ухудшению термодинамического качества растворителя.

² Отметим, что при рассмотрении решеточных моделей макромолекул концентрация c определяется просто как $c = nN/A^3$.

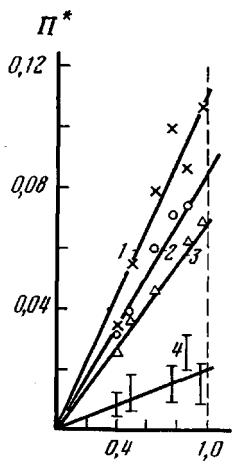
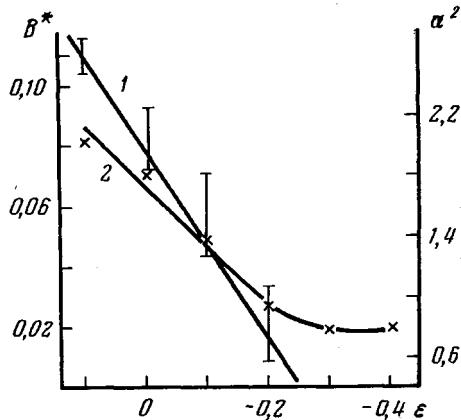


Рис. 3

Рис. 3 Зависимость Π^* от N_c при $c < c^*$: $\epsilon = 0,1$ (1), 0 (2), $-0,1$ (3) и $-0,2$ (4)

Рис. 4. Зависимость B^* (1) и α^2 (2) от параметра ϵ

Для расчета осмотического давления Π рассматриваемой здесь модельной системы может быть использовано общее соотношение [16]

$$\frac{\Pi V}{n k_B T} = 1 - \frac{1}{6 k_B T} \cdot \frac{n N^2}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 g_e(r) \frac{\delta u(r)}{\delta r} r dr, \quad (2)$$

в котором $g_e(r)$ — «межмолекулярная часть» радиальной функции распределения мономерных звеньев, V — объем системы. Соотношение (2) с учетом выражения (1) преобразуется к виду

$$\frac{\Pi V}{n k_B T} = 1 + \frac{2\pi d^3 n N^2}{3V} [g_e(d) - 1,5^3 (1-e^e) g_e(1,5d)] \quad (3)$$

Здесь $g_e(d)$ и $g_e(1,5d)$ — значения $g_e(r)$ в точке контакта и на границе действия потенциала (1). Для $g_e(r)$ имеем

$$g_e(r) = \frac{V}{4\pi r^2 n^2 N^2} \cdot \frac{2 \langle \Delta N(r) \rangle}{\Delta r}, \quad (4)$$

где $\langle \Delta N(r) \rangle$ — среднее число пар мономерных звеньев (разных цепей), лежащих в шаровом слое толщиной Δr , удаленном от данного звена на расстояние r ; угловые скобки в соотношении (4) означают усреднение по всем мономерным звеньям данной конфигурации и по ансамблю конфигураций. Величину Δr принимали в нашем расчете равной $0,15d$. Таким образом, из выражения (3) следует рабочая формула

$$\frac{\Pi V}{n k_B T} = 1 + \frac{10}{9n} [\langle \Delta N(1) \rangle - 1,5(1-e^e) \langle \Delta N(1,5) \rangle] \quad (5)$$

Требуемые средние величины вычисляли на ЭВМ М-222 и БЭСМ-6 методом Монте-Карло. Для каждого значения c с усреднением проводили по $\sim 10^3$ независимым конфигурациям. Размеры ячейки A меняли от 6 до 1000. Для N было принято постоянное значение, равное 40. В данной работе величина c не превышала 0,194 (или в терминах «решеточной концентрации» $nN/A^3 \leq 0,37$).

На рис. 1 показаны величины $\Pi^* = (\Pi V / n k_B T - 1)$, рассчитанные в зависимости от c для различных значений параметра ϵ . Представлены данные лишь при $c > 0,02$. Ошибка вычисления Π^* в большинстве случаев не превышала 10–15%.

Зависимость средних размеров изолированной цепи ($c \sim 0$) от параметра ϵ приведена на рис. 2.

При $\epsilon = 0$, согласно сказанному выше, для c^* была принята оценка $c^* \approx 0,02$. Увеличение $-\epsilon$ приводит, естественно, к некоторому росту c^* , что связано с уменьшением средних размеров цепи (рис. 2).

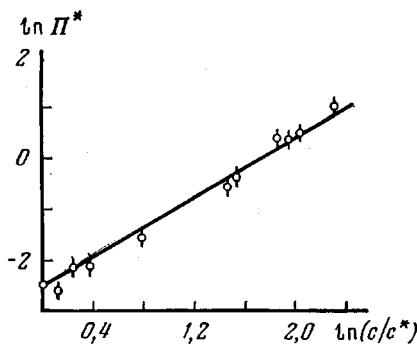


Рис. 5. Зависимость Π^* от c/c^* при $\epsilon=0$ и $c>c^*$

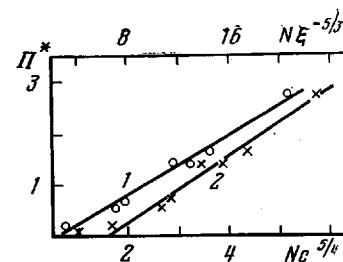


Рис. 6. Зависимость Π^* от $Nc^{5/4}$ (1) и от $N\xi^{-5/3}$ (2) при $\epsilon=0$ и $c>c^*$

Разбавленные растворы ($c < c^*$). Для разбавленных растворов зависимость осмотического давления от концентрации может быть выражена с помощью обычного вириального разложения

$$\Pi/k_B T = \frac{c}{N} + B_2 c^2 + \dots, \quad (6)$$

где B_i — i -й осмотический вириальный коэффициент. Отбрасывая в правой части выражения (6) все члены, кроме первого и второго, перепишем его в виде

$$\Pi^* = B^* N c, \quad (7)$$

где $B^* = 6B_2/\pi d^3$. Зависимость Π^* от Nc , рассчитанная методом Монте-Карло при малых значениях c , показана для различных ϵ на рис. 3. Видно, что в согласии с соотношением (7) расчетные прямые проходят через начало координат. Оцененные величины B^* показаны в функции ϵ на рис. 4. Там же представлена зависимость коэффициента набухания изолированной цепи $\alpha^2 = \langle s^2 \rangle / \langle s_\theta^2 \rangle$ ($\langle s^2 \rangle$ — среднеквадратичный радиус инерции). Поскольку $B_2 \sim (1 - T_\theta/T)$, где T_θ — θ -температура при $c \rightarrow 0$ и $T \sim 1/\epsilon$, следует ожидать, что величина B^* должна зависеть линейно от ϵ . Рис. 4 подтверждает это предположение. Кроме того, из этого же рисунка видно, что равенство $B^* \approx 0$, соответствующее условиям идеального растворителя, и равенство $\alpha \approx 1$, соответствующее переходу отдельной цепи в ненабухшее состояние, наступают приблизительно при одном и том же значении $\epsilon^0 \approx -(0,2-0,3)$. Аналогичный результат был получен ранее в работе [9] для цепей на пространственной кубической решетке, а также в работе [14] для системы коротких безрешеточных цепей. Следует отметить, что в случае конечных N величины $\epsilon_{\text{вн}}^0$ и ϵ_α^0 зависят от N . Например, для ϵ_α^0 , согласно работе [17], имеем $\epsilon_\alpha^0 \sim \text{const} (1 - 1/N)$.

Полуразбавленные растворы ($c > c^*$). Из соотношений (2) и (3) следует, что для атермической системы

$$\Pi V/nk_B T = 1 + 4Ncg(d) \quad (8)$$

Произведение $cg(d)$, очевидно, определяет локальную концентрацию мономерных звеньев или среднее число межзвенных контактов, отнесенное на одно звено c_0 . Таким образом,

$$\Pi^* \sim Nc_0 \text{ или } \Pi \sim Tcc_0 \quad (9)$$

Рассмотрим зависимость c_0 от c . Согласно современным теоретическим представлениям [13], базирующимся на гипотезе скейлинга, в качестве основного параметра, характеризующего полуразбавленный раствор, выступает корреляционная длина ξ , зависящая от температуры и концентрации, но не зависящая от молекулярной массы макромолекул. В полуразбавленном растворе цепи находятся во взаимном контакте и переплетены друг с другом. В этом случае параметр ξ эффективно определяет размер областей неоднородности в системе. Каждая же цепь при $c > c^*$

может рассматриваться как последовательность из N/N_ξ некоррелированных виртуальных субцепей («блобов»), состоящих из N_ξ мономерных звеньев и имеющих средний размер $\xi \sim N_\xi^{1/2}$. При таком рассмотрении полуразбавленный раствор эквивалентен системе плотноупакованных блобов. Следовательно, число контактов, приходящихся на цепь, пропорционально N/N_ξ , а $c_0 \sim 1/N_\xi$. Таким образом, с учетом того, что $\xi \sim c^{-1/4}$ [13], имеем

$$\Pi^* \sim N \xi^{-5/4} \sim N c^{5/4} \text{ или } \Pi \sim T \xi^{-3} \sim T c^{9/4} \quad (10)$$

Зависимость Π^* от c/c^* , рассчитанная методом Монте-Карло, представлена при $\epsilon=0$ и $c > c^*$ в двойном логарифмическом масштабе на рис. 5. Как видно, точки удовлетворительно ложатся на одну прямую. Показатель степени x в зависимости $\Pi^* \sim c^x$, определенный методом наименьших квадратов, оказался равным $1,44 \pm 0,0097$. Следовательно, согласно проведенному расчету, для Π справедливо соотношение $\Pi \sim c^{2.44}$. Проверка на наличие корреляционной связи $\Pi^* \sim c^{5/4}$ (рис. 6) с помощью t -критерия Стьюдента при $\epsilon=0$ дала $t=17,5$, что удовлетворяет 99,9%-ному уровню значимости (коэффициент линейной корреляции $k=0,989$, среднеквадратичное отклонение от линии регрессии $\sigma^2=0,0202$). При $\epsilon=0,1$ соответствующие величины равны: $t=9,42$, $k=0,963$ и $\sigma^2=0,102$.

Таким образом, полученные результаты находятся в качественном согласии с предсказаниями теории скейлинга (в соотношении (10) $x=1,25$ и $\Pi \sim c^{2.25}$). Отметим, что в приближении среднего поля [11] величина Π зависит от c как $\Pi \sim c^2$, что следует из выражений (6) и (7). Это отличие обусловлено пренебрежением эффектами корреляции. Реалистичный же учет связи мономерных звеньев в цепь изменяет зависимость. На первый взгляд различие ($\Pi \sim c^{2.25}$ и $\Pi \sim c^2$) может показаться не слишком существенным. Однако оно важно при анализе многих характеристик, связанных с флуктуациями плотности в системе. Рассмотрим, в частности, концентрационное поведение осмотической изотермической сжимаемости $\beta_t = -\frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta \Pi} \right)_{T, N, n}$, которая получается в дифракционных экспериментах. Величина β_t является мерой флуктуации числа частиц, содержащихся в данном объеме. Для определения β_t экстраполируют к нулевому углу интенсивность рассеяния, что приводит к величине структурного фактора $S(0) = k_B T c \beta_t$ при нулевом значении волнового вектора. С другой стороны,

$$S(0) = 1 + c \int_0^\infty 4\pi r^2 (g-1) dr = k_B T (\partial c / \partial \Pi)_T \quad (11)$$

Сравнение с выражением (10) показывает, что $\partial c / \partial \Pi \sim N_\xi$ и, следовательно, $c^2 \beta_t \sim c^{-1/4}$. Без учета же корреляций $c^2 \beta_t = \text{const}$. Результаты вычислений $c^2 \beta_t$ при $\epsilon=0$ даны на рис. 7. К сожалению, точность расчета β_t такова, что для показателя x из $c^2 \beta_t \sim c^x$ может быть получена лишь весьма приближенная оценка: $x=-0,3 \pm 0,2$. Тем не менее рис. 7 демонстрирует явную концентрационную зависимость произведения $c^2 \beta_t$, что согласуется с выводами скейлинговой теории [13] и не подтверждает предсказаний, основанных на приближении среднего поля.

Выше речь шла о свойствах полуразбавленного раствора в области положительных объемных эффектов. При постоянном значении c и увеличении $-\epsilon$ возможен переход в θ -область. В этом случае, если c удовлетворяет неравенству $c > c^* \sim 1 - \epsilon / \epsilon^0$, то Π зависит от c как $\Pi \sim c^3$ [13], т. е. сильнее, чем в хорошем растворителе. Как видно из рис. 1, по мере роста $-\epsilon$ действительно наблюдается некоторое усиление зависимости Π от c в области достаточно больших c . Напротив, если величина c не слишком велика ($c \lesssim N^{-1/4}$), то по мере увеличения $-\epsilon$ полимерные клубки поджимаются (рис. 2), и зависимость Π от c приобретает линейный характер $\Pi \sim c/N$ (как и в разбавленном растворе). Сказанное выше иллюстрирует диаграмма состояний полимерного раствора (рис. 8). Недостаток данных

и сравнительно низкая точность расчета не позволяют, однако, получить более детальные сведения о поведении системы в θ -области.

Вернемся к характеристикам системы вдали от θ -точки. Рассмотрим в заключение связь между величинами Π и ξ . Поскольку названные величины могут быть рассчитаны независимо друг от друга, такой анализ обеспечивает проверку соответствующих теоретических соотношений (10)³.

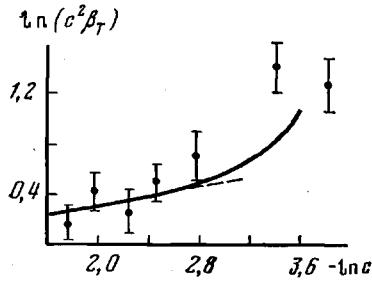


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость изотермической сжимаемости от концентрации при $\epsilon=0$ и $c>c^*$

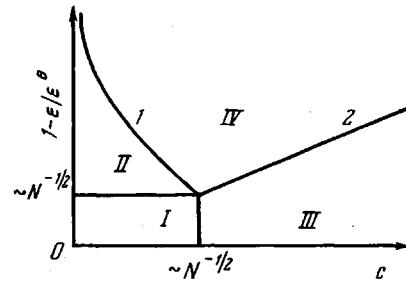


Рис. 8

Рис. 8. Диаграмма состояний полимерного раствора [13], показывающая области различной функциональной связи между осмотическим давлением и концентрацией полимерного раствора при $T>T_\theta$. I, II – $\Pi \sim c/N$; III – $\Pi \sim c^3$; IV – $\Pi \sim c^{3/4}$; I – c^* , 2 – c^{**}

Прежде всего мы исследовали, насколько хорошо результаты машинного расчета ξ удовлетворяют зависимости $\xi \sim c^{-\eta}$. Оказалось, что в интервале c от 0,02 до 0,194 при $\epsilon=0$ между ξ и $c^{-\eta}$ имеется линейная связь

$$\xi = (0,19 \pm 0,0062) \cdot c^{-\eta} + (0,92 \pm 0,062),$$

причем $k=0,996$, $\sigma^2=0,0103$ и $t=30,5$, что удовлетворяет уровню надежности 99,9%. С другой стороны, для тех же значений c и ϵ в соответствии с выражением (10) нашли

$$\Pi^* = (0,14 \pm 0,012) N \xi^{-1/3} - (0,56 \pm 0,16)$$

и $k=0,973$, $\sigma^2=0,0483$, $t=11,2$. Зависимость Π^* от $N \xi^{-1/3}$ показана на рис. 6. Таким образом, согласно проведенному расчету, $\xi \sim c^{-\eta}$ и $\Pi \sim \xi^{-3}$, как это следует из скейлинговой теории [13].

Дополнительно отметим, что зависимость $c_0 \sim c^{3/4}$ (выражения (9) и (10)) была найдена в машинном расчете, проведенном в работе [20] для системы решеточных цепей ($c^* < c < c^{**}$). Из соотношения $c_0 \sim c^{3/4}$ вытекает, что теплота смешения $\Delta H/e$ полимера с растворителем, пропорциональная среднему числу межзвеневых контактов, должна меняться при изменении c как $\Delta H/e \sim c^{3/4}$. Результаты работы [20] хорошо согласуются с нашими данными.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что общие закономерности изменения рассмотренных нами свойств модельной системы относительно коротких цепей удовлетворительно коррелируют с выводами

³ Корреляционную длину ξ вычисляли с точностью до численной постоянной способом, аналогичным описанному Скворцовыми [18]; результаты расчета ξ подробно изложены в отдельном сообщении [19]. Заметим, что в полуразбавленном растворе любая характеристическая длина (в том числе и ξ), которая не зависит от N , должна меняться с концентрацией одинаковым образом. Поэтому способ определения ξ практически не влияет на общий вид функции $\xi \sim \xi(c)$. Так, при заданной концентрации c величина ξ может быть найдена из условия равенства между c и, например, внутримолекулярной частью радиальной функции распределения мономерных звеньев (как это делалось в [18]), полной функцией $g(r)$ [13] или значением функции плотности распределения звеньев около центра масс какой-либо цепи; результаты таких вычислений приводят к одной и той же зависимости ξ от c .

теории скейлинга⁴. Следует особо подчеркнуть, что для полуразбавленного раствора сказанное относится к локальным характеристикам (Π , ξ , c_0 , свободная энергия, отнесенная на одно мономерные звено и др.), т. е. к таким характеристикам, которые не зависят от общей длины цепи, а контролируются при фиксированной T лишь концентрацией раствора. Напротив, в случае «глобальных» характеристик ($\langle r^2 \rangle$, $\langle s^2 \rangle$, ...) результаты сопоставления «машинного эксперимента» с теорией скейлинга, как отмечалось ранее в работе [5], существенно зависят от длины цепей в моделируемой системе.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Ю. Г. Паполову за плодотворное обсуждение работы и полезные замечания, а также Г. Ф. Шадрину и А. С. Павлову — за помощь в проведении расчетов на ЭВМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дащевский В. Г. В кн.: Итоги науки и техники. Органическая химия. М.: ВИНИТИ, 1975, т. 1, с. 5.
2. Curro J. G. J. Chem. Phys., 1974, v. 61, № 3, p. 1203.
3. De Vos E., Bellemans A. Macromolecules, 1974, v. 7, № 6, p. 812.
4. Сарiban A. A., Бирштейн Т. М., Скворцов А. М. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 6, с. 1404.
5. Халатур П. Г., Плетнева С. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 472.
6. Okamoto H. J. Chem. Phys., 1979, v. 70, № 4, p. 1690.
7. Халатур П. Г. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 406.
8. Халатур П. Г., Хохлов А. Р. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 6, с. 1357.
9. Janssens M., Bellemans A. Macromolecules, 1976, v. 9, № 2, p. 303.
10. Okamoto H., Bellemans A. J. Phys. Soc. Japan, 1979, v. 47, № 3, p. 955.
11. Flory P. J. Principles of polymer chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1953. 672 р.
12. Curro J. G. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, № 6, p. 2496.
13. De Gennes P.-G. Scaling concepts in polymer physics. Ithaca and London: Cornell University Press, 1979. 324 р.
14. Халатур П. Г., Хижняк С. Д. Рукопись деп. в ВИНИТИ, М., Деп. № 4257-80.
15. Rosenbluth M. N., Rosenbluth A. W. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, № 2, p. 356.
16. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. 400 с.
17. Халатур П. Г. Биофизика, 1980, т. 25, № 4, с. 729.
18. Скворцов А. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1980. 39 с.
19. Халатур П. Г., Плетнева С. Г. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 6, с. 449.
20. Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарiban A. A. Структура растворов полимеров. Скейлинг и моделирование на ЭВМ. Пущино, 1981. 24 с. (Препринт/Научный центр биологических исследований АН СССР).

Калининский государственный
университет

Поступила в редакцию
5.VI.1981

COMPUTER SIMULATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF POLYMER SOLUTIONS

Khalatur P. G., Pletneva S. G.

Summary

The thermodynamic properties of model system consisting of many non-lattice chains have been studied by Monte Carlo method. The temperature dependence of the second virial coefficient was calculated. The osmotic pressure π , isothermal compressibility β_T , and correlation length ξ were calculated as functions of the concentration c for semidilute solution ($c > c^*$, where c^* is the critical concentration of macromolecules overlapping). For solutions in thermodynamically good solvent at $c > c^*$ the calculated data are in qualitative agreement with results of scaling theory. In particular the validity of $\pi \sim c^{2/3}$, $c^2\beta_T \sim c^{-1/3}$, $\xi \sim c^{-1/3}$, $\pi \sim \xi^{-3}$ relations was shown.

⁴ Такое же заключение можно сделать на основе анализа результатов расчета П., выполненного методом Монте-Карло, в работе [12] для еще более коротких цепей (работа [12], табл. 2 и 3).