

УДК 541.64:539.199

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДА КЛУБОК — ГЛОБУЛА  
ДВУМЕРНОЙ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ  
МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО**

Бирштейн Т. М., Булдырев С. В., Ельяшевич А. М.

В работе рассмотрена двумерная модель макромолекулы без самопересечений с учетом энергии взаимодействия соседних мономеров на квадратной решетке. Одним из вариантов метода Монте-Карло вычисления зависимости среднего квадрата радиуса инерции и среднего квадрата расстояния между концами от энергии притяжения мономеров. На основе этих зависимостей исследован переход клубок — глобула, проверен его скейлинговый характер, предложен метод определения  $\theta$ -точки и критических показателей. Полученные значения соотнесены с существующими теоретическими и экспериментальными результатами.

Изучение конформаций изолированной полимерной цепи в двумерном режиме представляет интерес как в связи с исследованием полимерных монослоев, изучением проблем адсорбции и т. п., так и в чисто теоретическом аспекте.

Большое число работ [1—11] посвящено изучению коллапса двумерных молекулярных клубков при ухудшении качества растворителя (с понижением температуры). Однако имеются существенные различия между результатами разных авторов. В настоящее время общепризнанным является лишь существование в двумерном  $2d$  случае, как и в трехмерном  $3d$ ,  $\theta$ -точки, выше которой при стремлении числа звеньев в цепи к бесконечности молекулярные клубки набухают и средний квадрат расстояния между концами  $R^2$  становится пропорциональным  $N^2$ ; ниже  $\theta$ -точки клубки сжимаются в плотные глобулы, в которых  $R^2 \sim N$ , где  $N$  — число звеньев. Эти результаты вытекают из теории самосогласованного поля [12, 13].

Поведение цепей в  $\theta$ -точке, характер температурной зависимости размеров клубковых и глобулярных цепей продолжают оставаться предметом обсуждения и требуют дальнейшего исследования.

В литературе имеются результаты численных экспериментов [14—16], полученные на основе различных вариантов метода Монте-Карло. Эти данные достаточно хорошо согласуются между собой, однако их интерпретация существенно отличается в зависимости от той или иной теоретической установки авторов.

В настоящей работе проведено численное моделирование двумерных решеточных цепей с запретом самопересечений и притяжением звеньев. Цель работы — изучение поведения двумерных цепей в различных режимах, в частности вблизи  $\theta$ -точки, нахождение критических индексов. Особое внимание уделено способу обработки результатов численного эксперимента, существенным моментом которого является определение положения  $\theta$ -точки.

Модель. Применен хорошо известный розенблютовский вариант метода Монте-Карло [17]. Конформации макромолекул из  $N+1$  мономеров моделировали с помощью блужданий из  $N$ -шагов на двумерной квадратной решетке без самопересечений. Каждую цепь ансамбль строили заново из начального узла с координатами  $(0, 0)$ . Чтобы повысить вероятность возникновения конформаций с большим числом контактов, дающих основной вклад в статистическую сумму при ненулевой энергии притяжения, использовали следующий метод. Предположим, что после  $j-1$  шагов оказались в узле  $(X, Y)$ . Число соседних узлов  $\sigma_j$ , свободных для  $j$ -го шага, не мо-

жет быть  $>3$ . Припишем каждому из них номер  $k_j$  ( $k_j=1, 2, \sigma_j$ ). Допустим, что узел с номером  $k_j$  контактирует с  $\eta_{k_j}$  другими занятами узлами ( $0 \leq \eta_{k_j} \leq 3$ ) и придадим переходу в узел  $k_j$  вероятность  $P_{k_j}$ ,

$$P_{k_j} = \frac{\rho_{k_j}}{\sum_{i_j=1}^{\sigma_j} \rho_{i_j}}, \quad \rho_{k_j} = e^{-\Psi \eta_{k_j}}, \quad (1)$$

где  $\Psi$  — задаваемая положительная величина, названная пами потенциалом построения. Строились ансамбли с различными значениями  $\Psi$ . Методика выбора оптимального значения  $\Psi$  и усреднения с учетом значения  $\Psi$  описаны ниже. Очевидно,  $\sigma_j$  может оказаться равным нулю. В этом случае цепь следует оборвать и не включать в ансамбли цепей, состоящих из звеньев  $N > j-1$ . В двумерном случае это приводит к огромному отсеву цепей. Один из выходов состоит в том, чтобы просматривать ситуацию на два шага вперед, запрещая переходы в узлы с  $\eta_{k_j}=3$ , обязательно приводящие к обрыву цепи на следующем шаге. Но при этом отсев останется еще очень большим.

Указанные трудности устраняются для ансамблей, состоящих лишь из цепей, которые будем называть бесконечно продолжимыми цепями (БПЦ) (их конец не может находиться в замкнутой петле). БПЦ длины  $N$  составляют весьма бедное подмножество множества всех произвольных цепей (ПЦ) без самопересечений той же длины. По-видимому, отношение числа всех БПЦ длины  $N$  к числу всех ПЦ длины  $N$  стремится к нулю при  $N \rightarrow \infty$ . Поэтому конформационные параметры цепей, вычисленные для ансамблей ПЦ и БПЦ могут отличаться, но вряд ли это скажется на критических индексах. Сравнение с данными для ансамбля из 80 000 ПЦ (табл. 1) в области температур, близких к  $\theta$ -температуре, приведено в табл. 2. Сравнение критических показателей для БПЦ и ПЦ проведено ниже.

Алгоритм построения БПЦ основан на вычислении угла  $\alpha_j$ , на который повернулся вектор последнего  $j$ -го шага по сравнению с первым. При столкновении  $j$ -го звена с  $k$ -м рассматриваем разность  $\alpha_j - \alpha_k$ , и если она оказывается  $>0$ , то ненормированной вероятности  $\rho_{i_j}$  (формула (1)) перехода влево приписываем нулевое значение, и, наоборот, если  $\alpha_j - \alpha_k < 0$ , то запрещаем поворот вправо. Время счета для

Таблица 1  
Перечень ансамблей, по которым проводились усреднения \*

Ансамбль	$\Phi$	$M \cdot 10^{-3}$	Ф			Ансамбль	$\Phi$	$M \cdot 10^{-3}$	Ф		
			1	2	3				1	2	3
I	0,0	80	0,2-(0,1)	-0,6		V	0,4	140	0,70-(0,05)	-0,90	
II	0,1	60	0,2-(0,1)	-0,6		VI	0,6	60	0,70-(0,05)	-0,90	
III	0,25	75	0,60-(0,05)	-0,80		VII	0,3	80	0,60-(0,025)	-0,675; 0,9	
IV	0,3	60	0,60-(0,025)	-0,70							

\* I—VI — ансамбли БПЦ, VII — ансамбль ПЦ; предельная длина цепей во всех ансамблях  $N=199$ ,  $M$  — число цепей в ансамбле.

Таблица 2  
Сравнение  $R^2$ ,  $S^2$ ,  $U$  для ансамблей IV и VII ( $\Psi=0,3$ ) \*

N	Ансамбль	$R^2$ при $\Phi$			$S^2$ при $\Phi$			$U$ при $\Phi$		
		0,6	0,65	0,7	0,6	0,65	0,7	0,6	0,65	0,7
19	БПЦ	40,6	38,3	36,1	6,80	6,56	6,33	0,172	0,197	0,222
	ПЦ	40,3	38,0	35,8	6,76	6,52	6,29	0,174	0,197	0,222
99	БПЦ	310	290	230	51	46	41	0,245	0,286	0,332
	ПЦ	300	260	220	50	45	40	0,247	0,289	0,333
199	БПЦ	760	620	500	122	104	88	0,262	0,310	0,362
	ПЦ	720	580	470	120	101	86	0,263	0,311	0,362

\* Последняя цифра в значениях  $R^2$ ,  $S^2$ ,  $U$  — значащая.

БПЦ зависит от  $N$  линейно (все цепи доживают до заданного значения  $N$ ), а для обычных – экспоненциально, так как для них вероятность дожить до заданного значения пропорциональна  $e^{-\lambda N}$ .

**Методика усреднения по ансамблю.** Для правильного усреднения по ансамблю для каждого блуждания должен вводиться поправочный весовой множитель [17]  $w_q = 1/(3^{N-2}P_q)$ , где  $P_q$  – вероятность построения данного блуждания

$$P_q = \prod_{j=1}^N P_{k_{jq}} = \prod_{j=1}^N \frac{e^{\Psi \eta_{k_{jq}}}}{\sum_{i_{jq}=1}^M e^{\Psi \eta_{i_{jq}}}} \quad (2)$$

Здесь  $k_{jq}$  – номера переходов, осуществившихся на  $j$ -м шаге в  $q$ -м построении. Множитель  $3^{-N+2}$  добавляется в  $w_q$  во избежание слишком больших значений  $w_q$ .

Среднее любой величины  $v$  по ансамблю вычисляется по формуле

$$v = \frac{\sum_{q=1}^M v_q f_q}{\sum_{q=1}^M f_q}, \quad f_q = w_q e^{\Phi \eta_q} \quad (3)$$

Здесь  $v_q$  – значение усредняемой величины для  $q$ -й цепи ансамбля,  $M$  – число цепей в ансамбле,  $f_q$  – статистический вес,  $w_q$  – розенблютовский множитель  $q$ -й цепи, определенный выше,  $\Phi = -\epsilon/kT$  – энергия притяжения мономеров, находящихся в соседних узлах,  $\eta_q = \sum_{j=1}^N \eta_{k_{jq}}$  – полное число контактов в  $q$ -й цепи.

Был вычислен средний радиус инерции  $S^2$ , средний квадрат расстояния между концами  $R^2$  и средняя энергия на звено  $U$ .

Данные получены для ансамблей из 60 000–140 000 цепей длиной  $N=199$  звеньев, полученных с разными потенциалами построения  $\Psi$ . Для каждого ансамбля проводилось усреднение при пяти различных энергиях взаимодействия  $\Phi$  (табл. 1). Все величины усреднялись по мере генерирования цепей для 19, 39, … 199 звеньев.

**Выбор потенциала построения.** Важной проблемой при вычислениях методом Монте-Карло является то обстоятельство, что распределение статистических весов  $f_q$  чрезвычайно широкое, и вклад цепи с большим числом контактов может на много порядков превышать среднее значение. Это приводит к огромным значениям дисперсий усредняемых величин, даже если число цепей в ансамбле  $M \sim 10^5$ . Для оценки числа цепей, дающих оптимальный вклад в статистическую сумму, введем параметр

$$M_{\text{эфф}} = \left( \sum_{q=1}^M f_q \right) / (\max_{1 \leq q \leq M} \{f_q\}), \quad \text{названный нами эффективным числом}$$

цепей в ансамбле.

Введение потенциала построения  $\Psi$  позволяет повысить  $M_{\text{эфф}}$ . Для каждого значения энергии взаимодействия  $\Phi$  существует оптимальное значение  $\Psi = \Psi_{\text{опт}}$ , для которого  $M_{\text{эфф}}$  при данной длине цепи максимально. Наибольшие значения  $M_{\text{эфф}}$  удается достичь при  $\Phi = 0,65$ , т. е. в окрестности критической точки, при этом  $\Psi$  следует положить  $\sim 0,3$ . При  $\Phi = -0,65$ ,  $\Psi = 0,3$ ,  $M = 30\ 000$   $M_{\text{эфф}}$  составляет соответственно 8000, 1500, 500, 150 для длин цепей в 20, 100, 200, 300 звеньев. При  $M = 500\ 000$  эти значения увеличиваются до 120 000, 15 000, 3500 и 1000 цепей соответственно. Вдали от критической точки (при  $\Phi < 0,3$  и при  $\Phi > 0,8$ ) введение потенциала построения практически не сказывается.

**Определение  $\theta$ -точки.** Из имеющихся на сегодняшний день теорий, описывающих переход клубок – глобула вблизи  $\theta$ -температуры, наиболее общей является скейлинговая теория Де Жена [1]. Согласно этой тео-

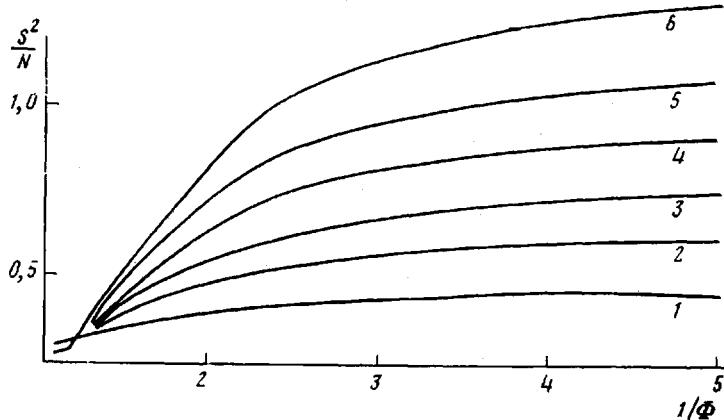


Рис. 1. Зависимость  $S^2/N$  от  $1/\Phi = kT/e$  при  $N=19$  (1), 39 (2), 59 (3), 99 (4), 139 (5) и 199 (6)

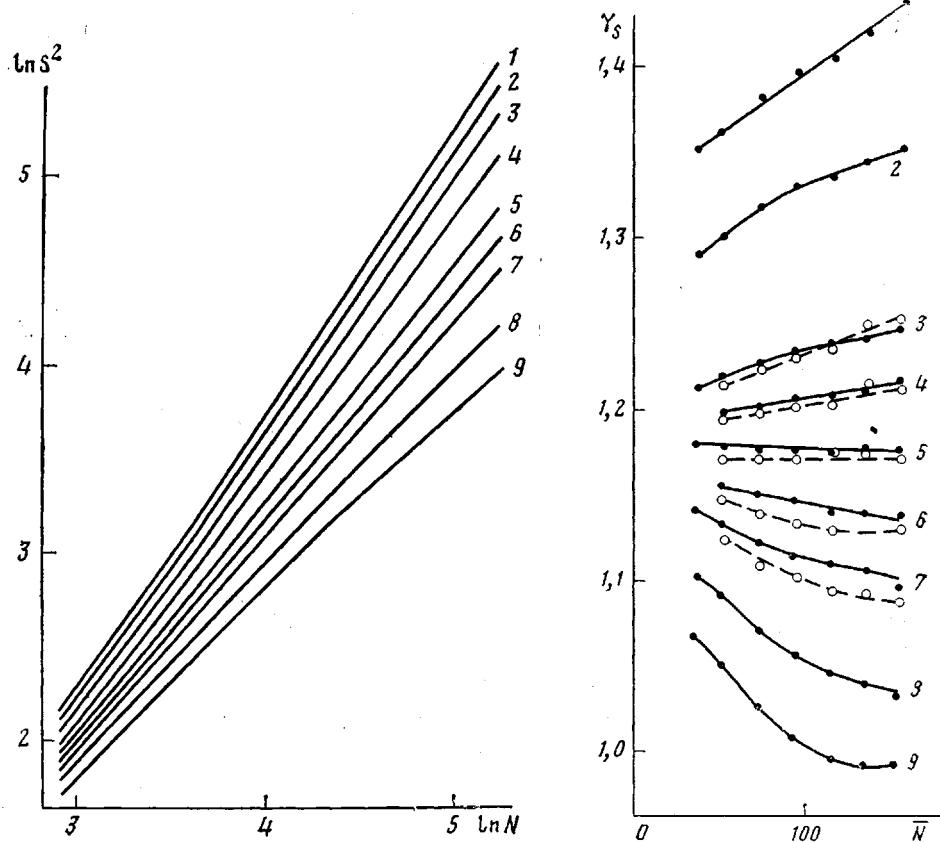


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\ln S^2$  от  $\ln N$  для  $\Phi=0,2$  (1); 0,3 (2); 0,4 (3); 0,5 (4); 0,6 (5); 0,65 (6); 0,7 (7); 0,8 (8) и 0,9 (9)

Рис. 3. Зависимость углового коэффициента  $\gamma_s(N)$  от  $N$  при  $\Phi=0,4$  (1); 0,5 (2); 0,6 (3); 0,625 (4); 0,65 (5); 0,675 (6); 0,7 (7); 0,75 (8) и 0,8 (9). Здесь и на рис. 5 сплошные линии — БПЦ, штриховые — ПЦ

рии, имеет место формула

$$S^2 \sim N^{2v_i} f(N^\varphi \tau), \quad (4)$$

где  $S^2$  — средний квадрат радиуса инерции цепи,  $\tau$  — приведенная температура  $\tau = \frac{T-\theta}{\theta}$ ,  $N$  — число звеньев в цепи,  $v_i$  — трикритический показатель

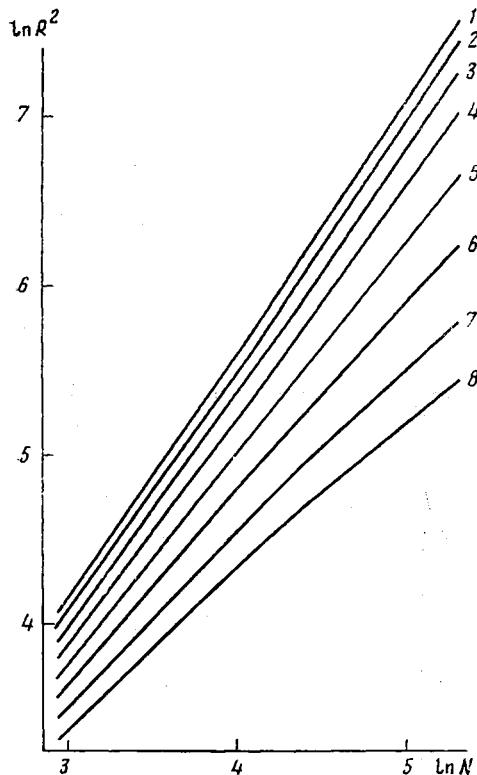


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $\ln R^2$  от  $\ln N$  при  $\Phi=0,2$  (1); 0,3 (2); 0,4 (3); 0,5 (4); 0,6 (5); 0,7 (6); 0,8 (7) и 0,9 (8)

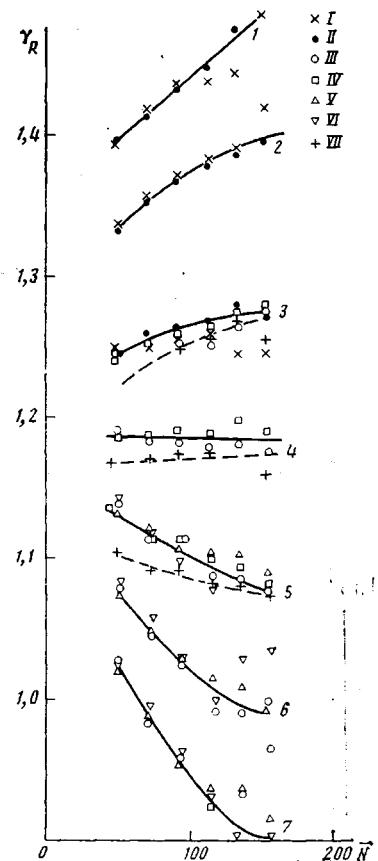


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость коэффициента  $\gamma_R(\bar{N})$  в уравнении прямой  $\ln R^2 = \gamma_R \ln N + B_R$ , построенной по пяти соседним точкам в зависимости от среднего геометрического  $\bar{N}$  значений длины цепи в этих точках при  $\Phi=0,4$  (1); 0,5 (2); 0,6 (3); 0,65 (4); 0,7 (5); 0,75 (6) и 0,8 (7). I-VII – номера ансамблей

затель,  $\varphi$  – показатель кроссовера (стыковки между различными областями),  $f$  – некоторая функция, обладающая при  $x \rightarrow \pm\infty$  следующими асимптотиками:

$$f(x) \sim \begin{cases} x^{\mu_+}, & x \rightarrow +\infty \\ |x|^{-\mu_-}, & x \rightarrow -\infty \end{cases} \quad (5)$$

Показатели  $\mu_+$  и  $\mu_-$  связаны с трикритическим показателем  $v_t$  и показателем кроссовера  $\varphi$  формулами

$$\mu_+ = (3/2 - 2v_t)/\varphi, \quad \mu_- = (2v_t - 1)/\varphi \quad (6)$$

Достаточно положить  $v_t = 2/3$  и  $\varphi = 1/3$ , чтобы получить результаты теории среднего поля [12, 13] и соответственно  $3/4$  и  $1/2$  – теории Хохлова [10].

Были попытки [3, 4] вычислить  $v_t$  и  $\varphi$  аналитически на основе  $\epsilon$ -разложения:  $v_t = 0,5055$ ,  $\varphi = 0,6364$ .

Основываясь на численных данных, полученных в настоящей работе, построена зависимость отношения  $S^2/N$  от температуры  $T$ , при различных длинах цепей  $N$ , причем в качестве параметра, определявшего температуру, служила величина  $1/\Phi = -kT/\epsilon$  (рис. 1). Кривые на рис. 1 могут быть достаточно хорошо аппроксимированы формулой (4). При этом в зависимости от выбора  $\theta$ -точки получены различные значения показателей  $v_t$  и  $\varphi$  как близкие к результатам работы [10], если положить  $\theta > 2$ , так и соответствующие данным работы [4] при  $\theta = 1,3$ . В обоих случаях  $\theta$ -точка не

Таблица значений  $\gamma_s(\bar{N})^*$ 

Значения $N$	$\bar{N}$	Значения $\gamma_s(\bar{N})$ при $\Phi$			
		0,5	0,6	0,625	0,65
19-(20)-99	51	1,300(2)	1,220(1)	1,198(2)	1,177(2)
39-(20)-119	73	1,321(4)	1,227(2)	1,201(2)	1,174(2)
59-(20)-139	95	1,331(4)	1,235(4)	1,206(5)	1,175(3)
79-(20)-159	116	1,336(6)	1,237(6)	1,208(6)	1,173(5)
99-(20)-179	137	1,344(8)	1,243(8)	1,210(6)	1,177(5)
119-(20)-199	157	1,354(10)	1,248(10)	1,216(10)	1,175(6)

Значения $N$	$\bar{N}$	Значения $\gamma_s(\bar{N})$ при $\Phi$			
		0,675	0,7	0,75	0,8
19-(20)-99	51	1,155(2)	1,132(2)	1,090(3)	1,051(4)
39-(20)-119	73	1,149(2)	1,121(2)	1,070(5)	1,024(8)
59-(20)-139	95	1,145(4)	1,113(5)	1,056(7)	1,007(10)
79-(20)-159	116	1,139(5)	1,110(7)	1,045(10)	0,993(15)
99-(20)-179	137	1,138(6)	1,104(9)	1,038(15)	0,990(20)
119-(20)-199	157	1,137(10)	1,095(10)	1,032(20)	0,990(30)

\* Значения вычислены для групп из пяти точек, отвечающих значениям  $N$ ; погрешность ( $\times 10^3$ ) указана в скобках.

выходит за границы интервала наиболее быстрого изменения обратной плотности  $S^2/N$  от  $1/\Phi$ , который отвечает переходу клубок — глобула. Предлагаем следующий метод определения  $\theta$ -точки, делающий его однозначным.

Опираясь на формулу (4), можно заключить, что при фиксированной температуре величина  $S^2(N)$  ведет себя при больших  $N$  как  $N^{\gamma_s(N)}$ , где  $\gamma_s(N)$  — некоторая функция, имеющая различный характер поведения выше и ниже  $\theta$ -точки: выше  $\theta$ -точки она монотонно возрастает, ниже — убывает. Для изучения  $\gamma_s(N)$  строятся кривые  $\ln [S^2(\ln \bar{N})] = \gamma_s(N) \ln N + B_s(N)$  (рис. 2). Для приближенного определения наклона кривых на некотором участке методом наименьших квадратов строится прямая для группы из нескольких соседних точек. Ниже приведен график  $\gamma_s(\bar{N})$  (рис. 3) для групп из трех и пяти соседних точек, где  $\bar{N}$  — среднее геометрическое значений  $N$  для каждой группы. В табл. 3 приведены значения  $\gamma_s(\bar{N})$  с указанием погрешности в определении  $\gamma_s$ . При  $\Phi=0,65$  наклон кривой на рис. 2 не изменяется в пределах погрешности, и зависимость на рис. 2 линейна. Поэтому  $\gamma_s = 2v_t = 1,176$  можно принять в качестве трикритического показателя  $2v_t$ , а  $\theta = 1/0,65 = 1,54$  — критической температуры. Поскольку были изучены лишь сравнительно короткие цепи ( $N \leq 199$ ), гарантировать существование  $\theta$ -точки можно лишь для  $0,6 \leq \Phi \leq 0,7$ ;  $1,10 \leq 2v_t \leq 1,25$ . В этот интервал укладываются данные, полученные при исследовании  $S^2(N)$  и  $R^2(N)$  как для БПЦ, так и для ПЦ. Они представлены на рис. 2—5. Сравнение показателя  $2v_t$  и энергии  $\Phi_\theta$ , полученных для  $R^2(N)$  и  $S^2(N)$  выполнено в табл. 4.

Для зависимостей  $R^2(N)$  погрешность в определении  $\gamma_R(\bar{N})$  значительно выше, чем для  $S^2(N)$ . Погрешность определяли подсчетом дисперсии значений  $\gamma_s(N)$ , вычисленных для 15 ансамблей из 15 000 цепей, входивших в ансамбли из 60 000 и 140 000 цепей, построенных при различных потенциалах построения  $\Psi$  (табл. 1).

**Показатель кроссовера.** В соответствии со скейлинговой формулой (4) построили карту уровней функции  $\ln f = \ln S^2 - 2v_t \ln N$ , принял в качестве  $2v_t$  значение 1,176 (рис. 6). По оси ординат откладывали  $\ln N$ , по оси

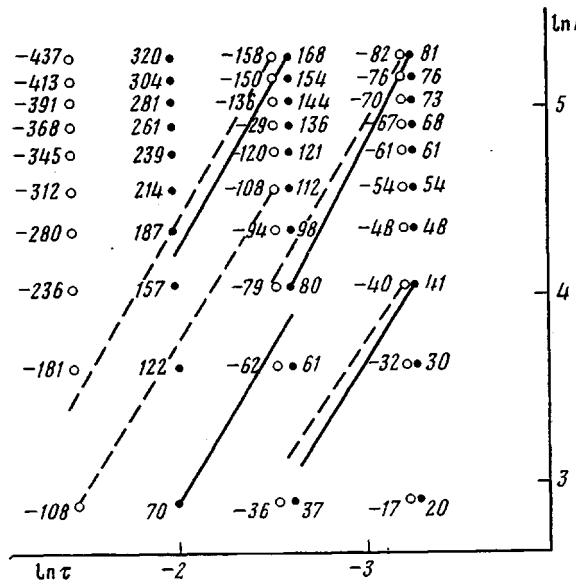


Рис. 6. Значения функции  $F = \left( \ln \frac{N^{2v_t}}{S^2} - 1,58 \right) \cdot 10^3$ , где  $2v_t = 1,176$  — трикритический индекс

абсцисс —  $\ln \tau$ , где  $\tau$  — приведенная температура, вычисляемая по формулам

$$\tau = \begin{cases} 1 - \Phi/\Phi_0 & \text{при } \Phi < \Phi_0 \\ 1 - \Phi_0/\Phi & \text{при } \Phi > \Phi_0 \end{cases}$$

при  $\Phi_0 = 0,65$ . Вертикальные ряды точек, построенных для значений  $N$  от 19 до 199 с шагом 20, отвечают (слева направо) значениям  $\Phi = 0,5; 0,6; 0,625$  (светлые точки) и  $\Phi = 0,75; 0,7; 0,675$  (темные). По точкам с одинаковым значением  $F$  (определение в подписи к рис. 6), построенных в случае необходимости с помощью линейной интерполяции, проведены прямые. При  $\Phi < \Phi_0$  эти линии (штриховые) отвечают значениям  $F = -158, -108, -80, -40$  и имеют тангенсы наклона  $-0,59, -0,65, -0,61, -0,70$  соответственно. При  $\Phi > \Phi_0$ ,  $F = 168, 80, 70$  и  $40$  (сплошные линии), наклоны  $-0,60, -0,56, -0,63, -0,66$ .

Тангенс наклона линий уровня функции  $\ln f(\ln \tau, \ln N)$  при  $\tau \rightarrow 0, N \rightarrow \infty$  должен стремиться к  $-\varphi$ . Это отвечает правому верхнему углу графика. Оказалось, что наклон линий уровня сильно зависит от принятых значений  $\Phi_0$  и  $2v_t$ . Так, при увеличении  $2v_t$  на 0,001 тангенс наклона для  $\Phi > \Phi_0$  уменьшается на 0,02, а для  $\Phi < \Phi_0$  увеличивается на 0,02. При  $\Phi_0 = 0,65$  наклоны линий в обоих случаях приблизительно совпадают. Зависимость  $\varphi$  от принимаемого значения  $2v_t$  также сильна. При увеличении  $2v_t$  на 0,001 тангенсы наклона уменьшаются для  $\Phi > \Phi_0$  и увеличиваются для  $\Phi < \Phi_0$  на разную величину в зависимости от значений  $N$ . При больших  $N$  эта величина составляет 0,006, при малых — 0,02. При выбранном значении  $2v_t = 1,176$ ,  $\varphi$  меняется от 0,7 при малых  $N$  до 0,55 при больших, причем сужить этот интервал изменением  $v_t$  не удается.

Таблица 4

Результаты определения  $\Phi_0$  и  $2v_t$  по наклону кривых  $\ln S^2 (\ln N)$  и  $\ln R^2 (\ln N)$  для БПЦ и ПЦ

Ансамбль	$\Phi_0$		$2v_t$	
	по $S^2$	по $R^2$	по $S^2$	по $R^2$
БПЦ	$0,65 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,02$	$0,175 \pm 0,005$	$1,20 \pm 0,02$
ПЦ	$0,65 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,02$	$0,170 \pm 0,005$	$1,165 \pm 0,02$

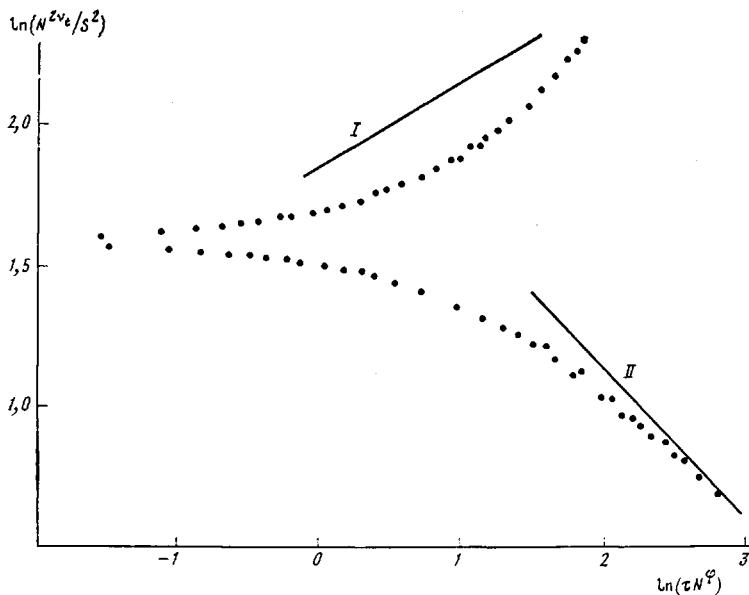


Рис. 7. Скейлинговая зависимость  $\ln(N^{2v_t}/S^2)$  от  $\ln(tN^\Phi)$ . Точки отвечают значениям  $\Phi$  от 0,2 до 0,9. Прямые I и II имеют угловые коэффициенты  $\mu_- = 0,29$  и  $\mu_+ = -0,54$ , что соответствует асимптотикам, полученным по формулам (4) – (6)

Таким образом, для рассмотренной модели критической точке соответствуют значения  $\Phi_0 = 0,65 \pm 0,05$ . Критический показатель  $2v_t$  с большой степенью достоверности заключен в пределах от 1,10 до 1,25, наиболее вероятное его значение 1,176. Оно лежит как раз посередине между значениями, предсказываемыми теорией среднего поля и теорией ренормгруппы, использующей  $\epsilon$ -разложение. Показатель кроссовера  $\varphi$  заключен в пределах от 0,5 до 0,7, что включает значение на основе  $\epsilon$ -разложения.

Полученные нами значения  $v_t = 0,588$ ,  $\varphi = 0,6$ ,  $\Phi_0 = 0,65$  позволяют наложить точки рис. 1 на плоскость  $(\ln(N^{2v_t}/S^2), \ln(tN^\Phi))$  в виде двух ветвей зависимости, описываемой формулами (4) – (6), (рис. 7). Ветвь, отвечающая  $\Phi < \Phi_0$ , хорошо ложится на прямую с тангенсом наклона  $\mu_+ = -0,54$ , где значение  $\mu_+$  определено по формулам (6). При  $\Phi > \Phi_0$  для значений  $\Phi \geq 0,8$  наклон ветви становится более крутым, чем это следует из даваемого формулой (6) значения  $\mu_- = 0,29$ . На рис. 3 и 5 этому отвечают значения  $\gamma_s$  и  $\gamma_r$ , меньшие единицы. При очень больших  $\Phi$ , когда  $t \approx 1$  и цепи приобретают предельно плотную конформацию с радиусом инерции  $S^2 = N/2\pi$  эта ветвь должна выходить на прямую  $y = \mu_- x + \ln 2\pi$  (т. е.  $y = 0,29x + 1,84$ ), изображенную на рис. 7.

Наши данные расходятся с выводами Баумгартнера [14] о том, что в  $\theta$ -точке при  $d=2$  цепи обнаруживают практически гауссово поведение и показатель  $\mu_-$  близок к нулю. Считаем, что это связано с тем, что использованный в работе [14] метод определения  $\theta$ -точки по положению максимума теплоемкости в пределе  $N \rightarrow \infty$  ненадежен. В исследованной области значений  $N$  гауссово поведение имеют цепи при  $\Phi = 0,75 - 0,80$ .

С другой стороны, наши результаты согласуются с экспериментальными данными работы [19], в которой для ПММА, адсорбированного на поверхности воды, получено значение  $v_t = 0,56$  при  $16,5^\circ$ , что близко к  $\theta$ -условиям.

После подготовки статьи к печати появилась работа [20], в которой модификация теории ренормализационной группы, основанная на разумных физических предположениях, позволила получить значения  $v_t = 0,55$  и  $\varphi = 0,8$ , укладывающиеся в интервал значений, определенных в настоящей работе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *De Gennes P. G.* J. Phys. Letters, 1975, v. 36, № 1, p. 55.
2. *De Gennes P. G.* J. Phys. Letters, 1978, v. 39, № 4, p. 299.
3. *Stephen M. J., McCauley J.* L. Phys. Letters A, 1973, v. 44, № 2, p. 89.
4. *Stephen M. J.* Phys. Letters A, 1975, v. 53, № 5, p. 363.
5. *Riedel E. K., Wegner F.* Phys. Rev. Letters, 1972, v. 29, № 2, p. 349.
6. *Derrida B.* J. Phys. A, 1981, v. 14, № 1, L5.
7. *Gassberger P.* J. Phys. B, 1982, v. 48, № 3, p. 255.
8. *Nienhuis B.* Phys. Rev. Letters, 1982, v. 49, № 15, p. 1062.
9. *Watts M. G.* J. Phys. A, 1974, v. 7, № 4, p. 489.
10. *Хохлов А. Р.* В кн.: Строение вещества и свойства молекул. М.: МГУ, 1980, с. 84.
11. *Хохлов А. Р.* Polymer, 1981, v. 22, № 4, p. 447.
12. *Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б.* В кн.: Математические методы для исследования полимеров. Пушкино: НЦБИ АН СССР, 1983, с. 3.
13. *Flory P. J.* Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1971.
14. *Baumgärtner A. J.* Phys., 1982, v. 43, № 9, p. 1407.
15. *Tobochnik J., Webman I., Legowitz J. L., Kalos M. H.* Macromolecules, 1982, v. 15, № 2, p. 549.
16. *Meirovitch H.* J. Chem. Phys., 1983, v. 79, № 1, p. 502.
17. *Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N.* J. Chem. Phys., 1955, v. 23, № 1, p. 356.
18. *Де Жен Р.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 368 с.
19. *Vilanove R., Rondelez F.* Phys. Rev. Letters, 1980, v. 45, № 8, p. 1502.
20. *Kholodenko A. L., Freed K. F.* J. Phys. A, 1984, v. 17, № 4, p. 191.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16.VII.1984

## MONTE CARLO STUDY OF THE COIL-GLOBULA TRANSITION FOR THE TWO-DIMENSIONAL LATTICE MODEL OF A MACROMOLECULE

Birshtein T. M., Buldyrev S. V., Yel'yashevich A. M.

### Summary

The two-dimensional model of a macromolecule without selfintersections with account of the energy of interaction of neighboring monomers on the square lattice has been studied. Using one of the variants of the Monte Carlo method the dependences of the mean-square radius of gyration and mean-square end to-end distance on the energy of attraction of monomers were calculated. Basing on these dependences the coil-globula transition was studied, its scaling character was checked, the method of determination of the  $\theta$ -point and critical parameters was proposed. The obtained values were compared with known theoretical and experimental results.