

УДК 541.64:532.72

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПЛОХОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

© 2002 г. Л. В. Жеренкова*, Ю. А. Криксин**, С. К. Талицких*, П. Г. Халатур*

**Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35*

***Институт математического моделирования Российской академии наук
125047 г. Москва, Миусская пл., 4а*

Поступила в редакцию 07.06.2001 г.
Принята в печать 10.12.2001 г.

На основе численного решения интегральных уравнений для бикомпонентной полиэлектролитной системы исследованы структурные свойства полиэлектролита в плохом растворителе. Рассмотрены жесткие полимерные молекулы в окружении противоположно заряженных контрионов. Наличие растворителя учитывается явно путем введения близкодействующего притяжения между полимерами. Изучены структурные изменения полиэлектролита в разбавленном и полуразбавленном растворах при изменении качества растворителя. В режимах, соответствующих слабо заряженному полиэлектролиту, наблюдается тенденция к микрофазному расслоению при ухудшении качества растворителя.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к полиэлектролитным системам обусловлен в значительной степени их важными функциями в биологических процессах. Так, полиэлектролитами являются макромолекулы ДНК и основные компоненты коацерватов. Последние, согласно некоторым теориям [1, 2], играют ключевую роль в происхождении жизни. Кроме того, полиэлектролиты имеют разнообразное практическое применение (флокулянты, гели и т.п.). В течение нескольких последних десятилетий было сделано немало успехов в изучении полиэлектролитных систем [3–5]. Однако целый ряд вопросов остается в настоящее время открытым. Основные проблемы, которые встречаются при теоретическом исследовании и компьютерном моделировании полиэлектролитов, обусловлены наличием дальнодействующего кулоновского взаимодействия и присутствием полимерной компоненты. Преодоление этих трудностей часто является невыполнимой задачей в рамках одного отдельно взятого теоретического подхода. В представленной работе для изучения жестких полиэлектролитов в

плохом растворителе применяется микроскопический подход – метод интегральных PRISM-уравнений.

Специфика полимерных заряженных систем обуславливает уникальность их поведения по сравнению с низкомолекулярными электролитами и незаряженными полимерными системами. Одним из наиболее интересных явлений, которое было впервые предсказано в работах [6, 7], является специфический для полиэлектролитов микрофазный переход, наблюдаемый в условиях, при которых для незаряженного полимера имело бы место расслоение на две макроскопические фазы с различной концентрацией полимера. При таком расслоении выигрыш в энергии близкодействующего взаимодействия звеньев полимера превышает проигрыш в энтропии из-за неоднородного распределения макромолекул в пространстве. Для заряженных полимеров такое расслоение менее выгодно. В связи с этим в определенных условиях конкуренция между близкодействующим сегрегирующим и кулоновским стабилизирующим взаимодействиями в растворах полиэлектролитов может привести к структурным фазовым переходам типа слабой суперкристаллизации. В настоящей

E-mail:d000192@tversu.ru (Талицких Сергей Константинович).

работе приводятся результаты вычислений, демонстрирующие зарождение подобной микродоменной структуры.

Эффективная конкуренция кулоновских и неэлектростатических взаимодействий является универсальным фактором для полиэлектролитных систем в плохом растворителе. Если рассматривать водные растворы полиэлектролитов, то при этом в качестве некулоновского взаимодействия выступает гидрофобное взаимодействие, т.е. эффективное притяжение между растворенными в воде неполярными органическими группами. Природа этих сил связана с балансом энергетических взаимодействий таких групп с водой и с нарушением характерной для воды сетки водородных связей. Конкуренция взаимодействия двух типов (далтондействующего кулоновского и близкодействующего гидрофобного) в ряде случаев приводит к образованию регулярныхnanoструктур различных морфологий, которые легко регулируются небольшим изменением внешних параметров.

Одна из областей применения рассматривающихся систем связана с тем, что основные биологические макромолекулы – ДНК и белки-ферменты – являются полиэлектролитами. Например, баланс кулоновских и гидрофобных взаимодействий играет важную роль в конформационных превращениях ДНК [8].

В последние годы изучению полиэлектролитов в плохом растворителе было посвящено достаточно много теоретических [6, 7, 9–16] и экспериментальных работ [8, 17–22]. Большинство экспериментальных работ проводили для полиэлектролитных гелей [17–20] в полуразбавленных растворах, когда структурный фактор изменился на основе техники малоуглового рассеяния [17, 21]. Большая часть теоретических исследований базируется на среднеполовом приближении [9–14]. Как уже упоминалось, первые теоретические предсказания микрофазного разделения были сделаны для полиэлектролитного раствора в плохом растворителе [6, 7]. Однако к настоящему времени уже известно, что явления микрофазного расслоения в полиэлектролитных системах имеют весьма общий характер, если в системе одновременно присутствует тенденция к сегрегации на малых масштабах и стабилизирующий фактор кулоновского происхождения, препятствующий образованию крупномасштабных неоднородностей. Исследовали микрофазное расслоение в смесях слабо заряженных макромолекул [15, 16], в смесях заряженного и нейтрального полимеров [10, 14], а также в смесях двух одноименно заряженных полиэлектролитов с разной долей заряженных звеньев [12].

Несмотря на несомненный успех среднеполовых теорий в объяснении многих экспериментальных наблюдений, остается много факторов, которые трудно или вовсе невозможно учесть в рамках этого подхода. Один из основных недостатков – невозможность рассчитать структуру системы исходя из заданных параметров взаимодействия компонент и конформационной структуры отдельных макромолекул.

Дальнодействующий кулоновский потенциал приводит к серьезным трудностям и при использовании методов компьютерного моделирования. Учитывая общие ограничения, свойственные этому методу исследования, становится понятна сложность решения проблемы без существенных упрощений (например, изучение поведения системы в бесконечно разбавленном растворе). В работах [23, 24] авторы предприняли попытку компьютерного моделирования полимерного коллапса заряженной макромолекулы в плохом растворителе, однако результаты предсказали непрерывный конформационный переход, что противоречит наблюдаемой в эксперименте картине при исследовании конформационных свойств молекул ДНК в растворе. Лишь недавно при изучении отдельной полиэлектролитной цепи в плохом растворителе на основе компьютерного моделирования методом Монте-Карло [25] были получены результаты, согласующиеся с общими теоретическими представлениями и опытными данными.

Метод интегральных PRISM-уравнений имеет существенные преимущества как микроскопический подход. Ранее мы использовали теорию интегральных уравнений для изучения полимерсодержащих коллоидных систем [26, 27]. При этом были получены необходимые уравнения для бикомпонентной системы, которые используются в настоящей работе при изучении бикомпонентной системы полионы-контрионы. Достаточно сложная математическая задача численного решения интегральных уравнений для системы с кулоновским взаимодействием была решена ранее [28, 29]. В работе [29] представлен алгоритм решения интегральных уравнений для полиэлектролитных систем. Следует также отметить публикацию [30], в которой представлены данные, полученные методом интегральных уравнений для полиэлектролитов в хорошем растворителе.

ТЕОРИЯ И МОДЕЛЬ

Пусть каждая молекула представляет собой совокупность из N силовых центров, взаимодействие которых характеризуется парными потенциалами $u(r)$. Под “силовым центром” можно по-

нимать атом, отдельное звено полимерной цепи или сферическую частицу. Потенциальная энергия взаимодействия двух молекул 1 и 2 представляется как

$$U(1, 2) = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N u_{\alpha\beta}(r), \quad (1)$$

где $r = |\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|$ – расстояние между двумя силовыми центрами α и β ; \mathbf{r}_α и \mathbf{r}_β – их радиусы-векторы; $u_{\alpha\beta}(r)$ – соответствующий парный потенциал. При таком описании в общем случае справедливо интегральное матричное RISM-уравнение Чандлера и Андерсена [31]

$$\begin{aligned} H(r) = & \int \int W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) C(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|) \times \\ & \times [W(\mathbf{r}'') + \rho H(\mathbf{r}'')] d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь ρ – плотность числа молекул (частиц) в единице объема; H , C и W – матрицы, составленные из полных $h(r)$, прямых $c(r)$ и внутримолекулярных $w(r)$ корреляционных функций

$$\begin{aligned} H(r) = & \begin{bmatrix} h_{11}(r) & \dots & h_{1N}(r) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{N1}(r) & \dots & h_{NN}(r) \end{bmatrix} \\ C(r) = & \begin{bmatrix} c_{11}(r) & \dots & c_{1N}(r) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{N1}(r) & \dots & c_{NN}(r) \end{bmatrix} \\ W(r) = & \begin{bmatrix} w_{11}(r) & \dots & w_{1N}(r) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ w_{N1}(r) & \dots & w_{NN}(r) \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (3)$$

где функции $h_{\alpha\beta}(r)$, $c_{\alpha\beta}(r)$ и $w_{\alpha\beta}(r)$ относятся к данной паре силовых центров α и β ($\alpha, \beta = 1, 2, \dots, N$), разделенных расстоянием r . Для системы однокентровых (сферических) частиц (при $N = 1$ и $w_{11}(r) = 1$) матричное уравнение (2) сводится к обычному уравнению Ориштейна–Цернике

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (4)$$

Данное уравнение можно рассматривать как определение прямой корреляционной функции $c(r)$. Смысл уравнения (4) состоит в том, что полная корреляция между двумя частицами $h(r)$ разлагается на прямую корреляцию этих частиц $c(r)$ и не-прямую корреляцию, возникающую из всех возможных цепей прямых корреляций и выраженную через интеграл в правой части уравнения (4). Полная корреляционная функция $h(r)$ связана с парной корреляционной функцией простым соот-

ношением $h(r) = g(r) - 1$. Если воспользоваться символом интегральной свертки $*$, то соотношение (2) может быть представлено в более удобной компактной форме

$$H(r) = W(r)C(r)W(r) + \rho W(r)C(r)H(r) \quad (5)$$

Для полимерных молекул, содержащих достаточно большое число звеньев, уравнение (5) можно свести к одномерному PRISM-уравнению [32], в котором фигурируют корреляционные функции, усредненные по различным звеньям. Используя индексы “ p ” и “ pp ” для идентификации плотности и корреляционных функций полимерной компоненты, имеем

$$\begin{aligned} h_{pp}(r) = & w_{pp}(r)c_{pp}(r)w_{pp}(r) + \\ & + \rho_p w_{pp}(r)c_{pp}(r)h_{pp}(r) \end{aligned} \quad (6)$$

($\rho_p = N\rho_m$, а ρ_m – среднечисленная плотность макромолекул).

Для двухкомпонентной полиэлектролитной системы, состоящей из заряженных полимерных цепей и одноцентровых частиц (контрионов), несущих заряд противоположного знака, справедливо матричное интегральное уравнение [26]

$$H = WC(W + DH), \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} H(r) = & \begin{bmatrix} h_{cc}(r) & h_{cp}(r) \\ h_{pc}(r) & h_{pp}(r) \end{bmatrix}, \quad C(r) = \begin{bmatrix} c_{cc}(r) & c_{cp}(r) \\ c_{pc}(r) & c_{pp}(r) \end{bmatrix} \\ W(r) = & \begin{bmatrix} w_c(r) & 0 \\ 0 & w_p(r) \end{bmatrix}, \quad D = \begin{bmatrix} \rho_c & 0 \\ 0 & \rho_p \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Здесь индекс “ p ” относится к полионам, а индекс “ c ” – к контрионам. Матрицы W и D предполагаются заданными, а H и C определяются в процессе вычислений. Все дальнейшие вычисления проводятся в обратном фурье-пространстве, в котором интегральная свертка заменяется произведением.

Моделью жесткого полиэлектролита в данной работе является стержень с равномерно распределенными по его длине N силовыми центрами (мономерами), несущими одинаковые заряды. Преобразование Фурье внутримолекулярной корреляционной функции, описывающей такое распределение, имеет вид

$$w_p(q) = 1 + \frac{2}{N} \sum_{\tau=1}^{N-1} (N-\tau) \frac{\sin(\tau lq)}{\tau lq} \quad (8)$$

(l – расстояние между соседними в цепи мономерами).

Система уравнений (7) не является замкнутой. Для решения соответствующих уравнений необходимо дополнительное соотношение, связывающее прямую $c_{\alpha\beta}(r)$ и полную $h_{\alpha\beta}(r)$ корреляционные функции, или условие замыкания (α и β здесь и далее обозначают компоненты системы). В работе [30] было показано, что для полиэлектролитных систем наиболее точным является так называемое молекулярное R-LWC-замыкание [33]

$$h_{\alpha\beta}(r) = -1, \quad r \leq \sigma_{\alpha\beta}$$

$$[WCW]_{\alpha\beta} = [W(C^{ref} - P)W]_{\alpha\beta} + h_{\alpha\beta} - h_{\alpha\beta}^{ref} - \ln \frac{g_{\alpha\beta}}{g_{\alpha\beta}^{ref}} \quad (9)$$

$$r > \sigma_{\alpha\beta},$$

где σ – диаметр частицы (полимерного звена или контриона), $g(r) = h(r) + 1$, индекс “*ref*” относится к некоторой реперной системе без притяжения частиц и кулоновских взаимодействий (см. ниже), а компоненты матрицы $P = \|p_{\alpha\beta}\|$ определяются как $p_{\alpha\beta} = U_{\alpha\beta}/kT$. Потенциал кулоновского взаимодействия $U_{\alpha\beta}(r)$ между компонентами α и β записывается следующим образом:

$$U_{\alpha\beta}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma_{\alpha\beta} \\ \frac{e_{\alpha}e_{\beta}}{\epsilon_{dielectric}r}, & r > \sigma_{\alpha\beta}, \end{cases} \quad (10)$$

где $\epsilon_{dielectric}$ – диэлектрическая проницаемость среды, e_{α} – заряд частицы, отвечающей компоненте α . Чтобы учесть близкодействующее притяжение между полионами в плохом растворителе используется потенциал Юкавы

$$U = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ -\frac{\sigma\epsilon}{r} \exp\left[-\frac{z(r-\sigma)}{\sigma}\right], & r > \sigma \end{cases} \quad (11)$$

Здесь ϵ – энергетический параметр, характеризующий притяжение звеньев макромолекул, z – параметр экранирования. Таким образом, взаимодействие между полимерными молекулами описывается суммой кулоновского потенциала и потенциала Юкавы.

Функции $h_{\alpha\beta}^{ref}(r)$ и $c_{\alpha\beta}^{ref}(r)$, являются решением системы (7) со стандартным замыканием Перку-

са–Йевика для потенциала взаимодействия “твердых сфер”:

$$\begin{aligned} h_{\alpha\beta}^{ref}(r) &= -1, \quad r \leq \sigma_{\alpha\beta} \\ c_{\alpha\beta}^{ref}(r) &= 0, \quad r > \sigma_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (12)$$

Предполагается, что выполняется условие электронейтральности при равных плотностях двух компонентов ρ , таким образом, $e_c\rho + e_p\rho = 0$, и условие симметрии $c_{cp}(r) = c_{pc}(r)$, $c_{cp}(r) = c_{pc}(r)$.

Жесткий диаметр полимерного звена σ принят равным единице. Далее все значения длины выражаются в единицах σ .

Для численного решения интегральных уравнений необходимо осуществить процедуру дискретизации, основанную на применении быстрого преобразования Фурье. Решение получалось на интервале расстояний $0 - 1024\sigma$ с числом точек разбиения 2^{12} . Относительная точность сходимости итерационной процедуры полагалась равной 10^{-5} . Если такая точность не достигалась, то считалось, что для заданных условий решение отсутствует.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Первая серия расчетов была связана с изучением поведения системы при изменении параметра ϵ , т. е. при изменении близкодействующего потенциала притяжения (11) при фиксированной температуре T или при фиксированной длине Бьеरрума $l_B = e^2/\epsilon_{dielectric}kT$. Это отвечает изменению термодинамического качества растворителя без изменения температуры (например, при добавлении в раствор осадителя или любых веществ, приводящих к изменению его качества). Остальными параметрами расчета являются среднечисленная плотность звеньев ρ , длина макромолекулы N и параметр экранирования z , который входит в выражение для потенциала Юкавы (11).

На рис. 1 показаны парциальные корреляционные функции $g_{pp}(r)$ и $S_{pp}(q)$ для полимерной компоненты при длине полигона $N = 10$. Парциальный структурный фактор $S_{pp}(q)$ определяется следующим образом:

$$S_{pp}(q) = w_p(q) + \rho h_{pp}(q),$$

где $w_p(q)$ – внутримолекулярная корреляционная функция. Плотность $\rho = 0.05$ соответствует режиму полуразбавленного раствора и превышает пороговую плотность перекрывания $\rho\sigma^3 = N^{-2}$; длина Бьееррума $l_B = 0.1$ (в единицах σ). Следует отметить, что малое значение величины l_B соответствует слабо заряженному полиэлектролиту. При малых ϵ ,

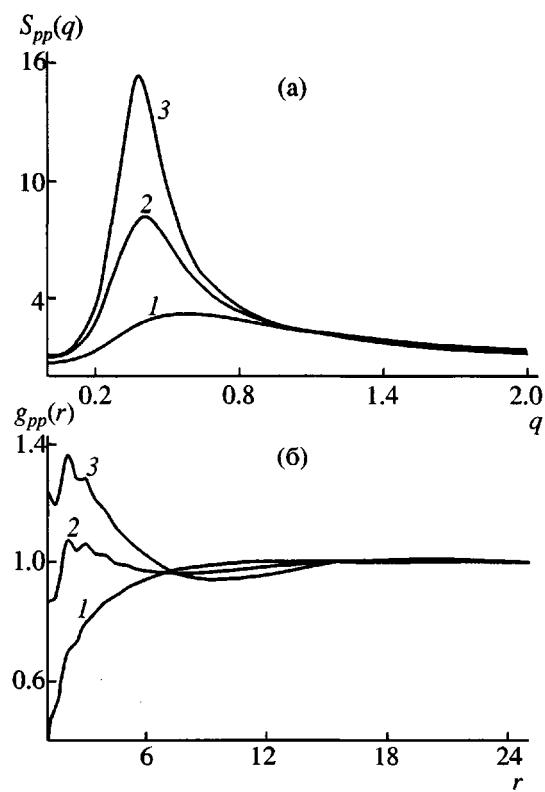


Рис. 1. Структурный фактор $S_{pp}(q)$ (а) и парная корреляционная функция $g_{pp}(r)$ (б) типа полион-полион при значениях параметра $\epsilon = 0.1$ (1), 0.2 (2) и 0.22 (3). Число звеньев в полионе $N = 10$, плотность $\rho = 0.05$, длина Бьееррума $l_B = 0.1$, $z = 0.4$. Здесь и далее расстояние r выражено в единицах σ , величина q – в единицах $1/\sigma$.

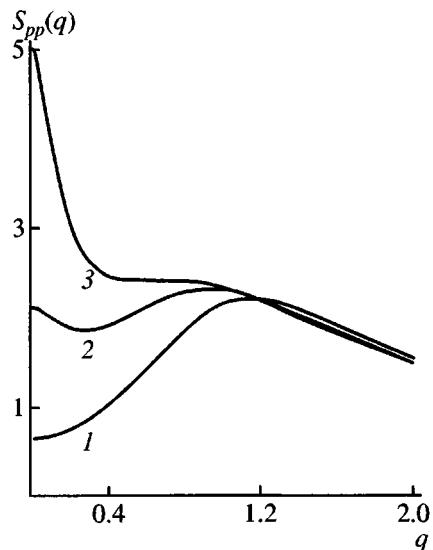


Рис. 2. Структурный фактор для полионов $S_{pp}(q)$, демонстрирующий тенденцию системы к агрегации при ухудшении качества растворителя. $\epsilon = 0.1$ (1), 0.3 (2) и 0.35 (3). $N = 10$; $\rho = 0.05$; $l_B = 0.5$; $z = 0.4$.

когда в системе доминирует кулоновское взаимодействие, парная корреляционная функция $g_{pp}(r)$ показывает так называемую корреляционную полость, типичную для полимерных систем. Структурный фактор $S_{pp}(q)$ имеет при этом слабо выраженный пик при том значении волнового числа q_{max} , который соответствует характерному масштабу системы $r^* = 2\pi/q_{max}$. При увеличении параметра ϵ наблюдается исчезновение корреляционной полости на функции $g_{pp}(r)$. При этом появляются заметно выраженные дальние корреляции, что свидетельствует о тенденции к структурированию системы. На структурном факторе $S_{pp}(q)$ наблюдается существенный рост малоуглового пика и смещение его положения в сторону меньших q . Это сопровождается незначительным увеличением приведенной изотермической сжимаемости полимерной компоненты $\chi_p^* \equiv \chi_p/\rho_p kT = \lim[S_{pp}(q)]_{q \rightarrow 0}$. Мы не приводим корреляционные функции для подсистемы контрионов, так как при данных значениях параметров они не претерпевают существенных изменений.

Для полимерного структурного фактора $S_{pp}(q)$ на рис. 2, рассчитанного при тех же условиях, но при $l_B = 0.5$, характерно иное поведение. Как видно, в этом случае отсутствует малоугловой пик, а с повышением ϵ величина сжимаемости χ_p^* начинает быстро расти. Такое поведение характерно для системы, в которой происходит агрегация частиц. Очевидно, что в данном случае притяжение доминирует над кулоновским стабилизирующим взаимодействием. Однако полученный результат не является очевидным, так как увеличение параметра l_B приводит к усилению кулоновского взаимодействия, но стабилизирующий эффект при этом не является преобладающим, а, напротив, ослабевает. На первый взгляд, факт исчезновения жидкокапельного порядка при увеличении длины Бьееррума кажется удивительным. Чтобы объяснить такое поведение, необходимо учесть, что с повышением l_B возрастает экранирование полионного взаимодействия контрионами, что и приводит к ослаблению стабилизирующего взаимодействия и исчезновению жидкостного порядка. Рассмотрение поведения системы при еще больших значениях длины Бьееррума не обнаруживает качественно новых тенденций.

Приведем еще один пример для цепей такой же длины $N = 10$, но при меньшей их плотности $\rho = 0.01$ (рис. 3). Расчеты проводились при различных l_B и параметрах z потенциала Юкавы, что и явилось определяющим фактором различного поведения систем при возрастании параметра

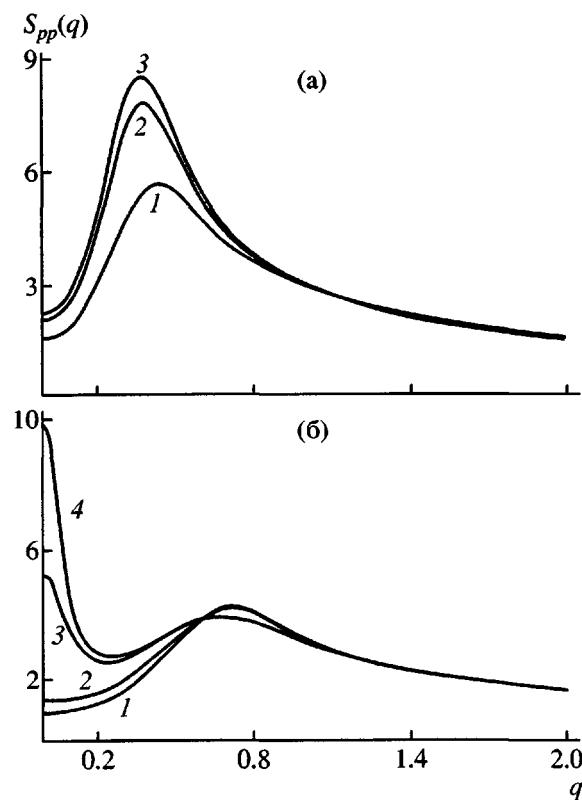


Рис. 3. Структурные факторы для полионов при $N = 10$ и различных значениях параметров l_B , z и ϵ . $\rho = 0.01$. а: $l_B = 0.5$; $z = 0.4$; $\epsilon = 0.5$ (1), 0.6 (2) и 0.61 (3); б: $l_B = 1.0$; $z = 0.2$; $\epsilon = 0$ (1), 0.1 (2), 0.25 (3) и 0.27 (4).

притяжения ϵ . Рисунок 3а демонстрирует увеличение амплитуды малоуглового пика и его смещение влево, а рис. 3б – размытие пика и резкое увеличение приведенной изотермической сжимаемости.

Рассмотрим далее поведение полиэлектролитной системы при длине полииона $N = 100$. На рис. 4 показаны парные корреляционные функции для полионов $g_{pp}(r)$ и контрионов $g_{cc}(r)$ и перекрестная корреляционная функция $g_{cp}(r)$. Плотность системы $\rho = 0.01$ существенно превышает пороговую плотность перекрывания макромолекул. На всех трех корреляционных функциях можно наблюдать существенные изменения при повышении параметра ϵ , т. е. при ухудшении качества растворителя. На рис. 5 показано поведение структурного фактора для полионов $S_{pp}(q)$ и контрионов $S_{cc}(q)$. С ростом ϵ происходит не только сильное увеличение амплитуды малоуглового пика на полимерном структурном факторе, но и появление и рост амплитуды пика на структурном факторе контрионов $S_{cc}(q)$ при значениях

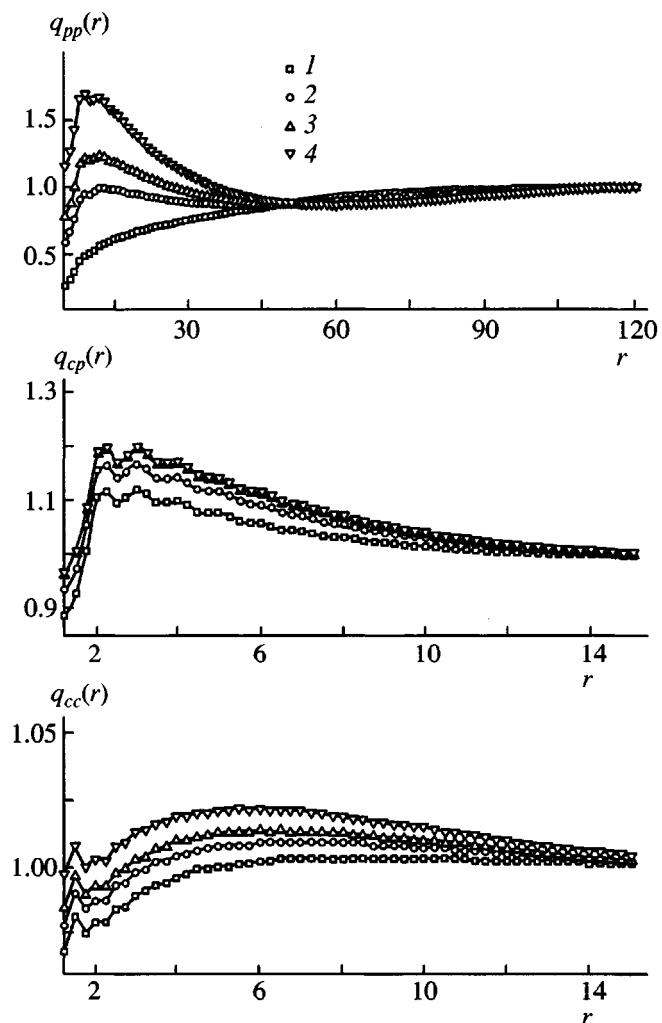


Рис. 4. Парные корреляционные функции типа полион–полион $g_{pp}(r)$, контрион–полион $g_{cp}(r)$ и контрион–контрион $g_{cc}(r)$ при длине цепи $N = 100$ и плотности $\rho = 0.01$, соответствующей режиму полуразбавленного раствора. $l_B = 0.1$; $z = 0.2$; $\epsilon = 0.1$ (1), 0.14 (2), 0.15 (3) и 0.157 (4).

волнового числа, несколько меньших, чем для полионов. При этом прослеживается тенденция к сближению позиций малоугловых пиков для обоих компонентов. Подобное поведение полиэлектролита в плохом растворителе наблюдалось ранее в экспериментальных работах и анализировалось теоретически [18, 19, 34]. Наблюдаемые закономерности свидетельствуют о начале перехода системы в состояние со слабой суперкристаллизацией или, другими словами, о зарождении микродоменной структуры. Следует подчеркнуть, что изучение распределения контрионов при этом возможно лишь в рамках микроскопической теории.

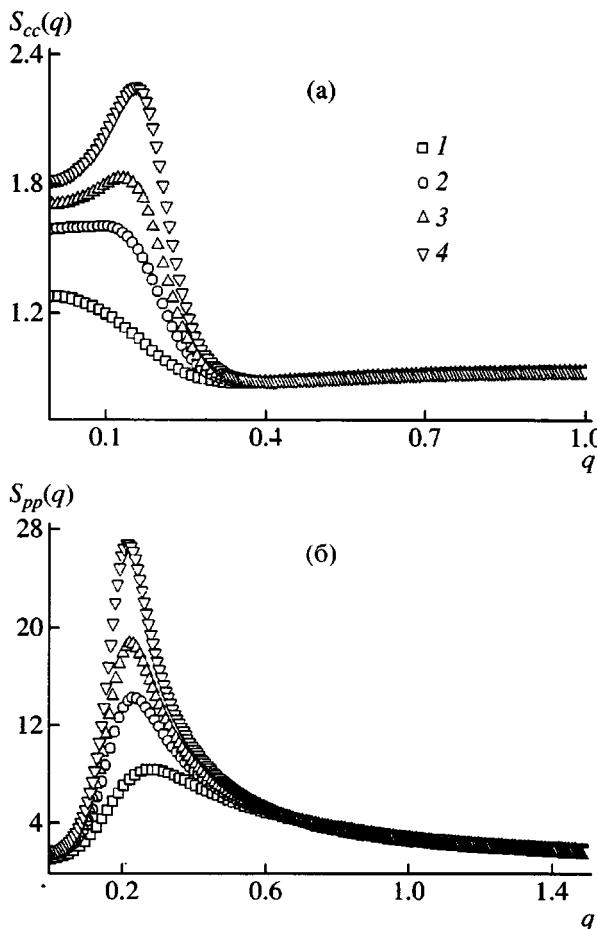


Рис. 5. Структурные факторы для контрионов (а) и полиэлектролитов (б) в режиме, соответствующем зарождению микродоменной структуры. $N = 100$, $\rho = 0.01$, $l_B = 0.1$, $z = 0.2$. $\epsilon = 0.1$ (1), 0.14 (2), 0.15 (3) и 0.157 (4).

Тенденция к микрофазному разделению с ростом ϵ сохраняется и при увеличении длины Бъер-рума в несколько раз при тех же значениях остальных параметров. Однако при дальнейшем уменьшении плотности эта тенденция ослабевает, и уже при $\rho = 0.001$ на структурном факторе не наблюдается никаких изменений положения и амплитуды пика при ухудшении качества растворителя.

Рисунок 6 показывает зависимость положения малоуглового пика от плотности при двух значениях параметра ϵ . Для системы, в которой компоненты взаимодействуют только с кулоновским потенциалом, верна скейлинговая формула [35]

$$q_{\max} \sim \rho^v,$$

где $v = 1/3$ и $1/2$ для разбавленных и полуразбавленных растворов соответственно. Как видно из рис. 6, при малом значении $\epsilon = 0.1$, когда доминирует электростатическое взаимодействие, расчет

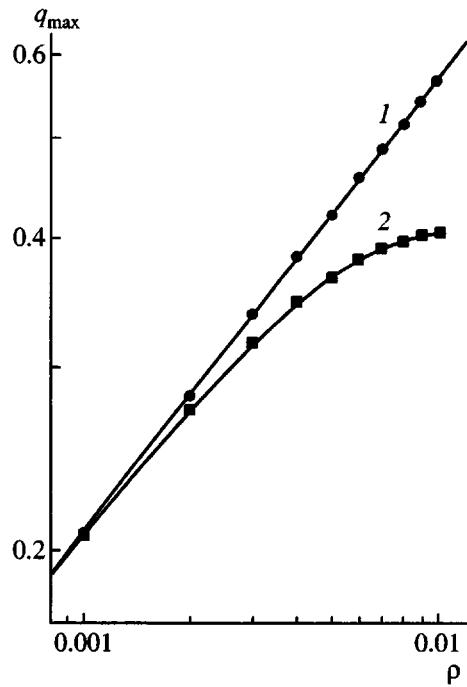


Рис. 6. Зависимость положения малоуглового пика q_{\max} полимерного структурного фактора от плотности ρ в билогарифмических координатах при $\epsilon = 0.1$ (1) и 0.5 (2). Значение $\epsilon = 0.5$ отвечает режиму, в котором наблюдается тенденция к микрофазному разделению. $N = 100$, $l_B = 0.5$, $z = 0.4$.

предсказывает именно такое скейлинговое поведение с показателем $v = 0.44$, который не слишком сильно отличается от ожидаемого теоретического значения $1/2$. Однако при $\epsilon = 0.5$ (когда уже наблюдается формирование микродоменной структуры) скейлинговое поведение принципиально отличается от описанного выше. Согласно работе [34], положение пика q_{\max} от плотности ρ в условиях формирования микродоменной структуры описывается зависимостью

$$q_{\max} \sim (\rho - a(\epsilon)\rho^{1/2})^{1/2}$$

Здесь $a(\epsilon)$ – некоторая возрастающая функция. Такая зависимость также была получена при анализе экспериментальных данных [18, 19]. Близкое скейлинговое поведение демонстрирует рассчитанная нами функция $q_{\max}(\rho)$ при тех значениях ϵ , где наблюдается микрофазное расслоение. Однако наша модель рассматривает жесткие полиэлектролиты, в то время как предсказания в работе [34] сделаны для гибкоцепных полиэлектролитов. Следовательно, возникающие незначительные расхождения в концентрационной зависимости положения пика на структурном факторе легко объясняются

отсутствием дополнительных конформационных эффектов в случае жестких полимеров. Интересно отметить, что показатель $v = 1/3$, не характерный для области полуразбавленного полиэлектролитного раствора, а также дальнейшее существенное ослабление концентрационной зависимости положения пика на структурном факторе вплоть до $v = 1/7$, обнаружено экспериментально [36] и теоретически [37] при рассмотрении полуразбавленных гибкоцепных полиэлектролитных растворов в условиях плохого растворителя. Однако слабая зависимость $q_{\max}(\rho)$, обнаруженная в этих работах, характерна для того концентрационного режима, в котором значения плотности существенно превышают традиционно относящиеся к полуразбавленному режиму.

На рис. 7 приведена зависимость q_{\max} от длины полииона N . Как видно, в области, отвечающей формированию микродоменной структуры, т. е. при $\epsilon = 0.5$, зависимость q_{\max} от N практически исчезает при $N > 20$.

Следующая серия расчетов была выполнена при фиксированном параметре ϵ и изменении температуры T . Пример такого расчета дан на рис. 8. Положение пика структурного фактора демонстрирует нетривиальное поведение при изменении температуры. Немонотонная зависимость положения малоуглового пика полимерного структурного фактора q_{\max} от T в трех различных режимах представлена на рис. 9. Сначала при уменьшении T положение пика смещается в сторону больших значений волнового числа q . Следует отметить, что зависимость при этом достаточно слабая. В данной области доминирует кулоновское взаимодействие. При дальнейшем уменьшении температуры функция меняет характер (становится возрастающей), причем зависимость q_{\max} от T является весьма сильной. К сожалению, при меньших значениях T итерационная процедура решения интегральных уравнений перестает сходиться, что типично для области вблизи фазового перехода.

Рассмотренные в настоящей работе значения длины Бьеरрума относятся к слабо и умеренно заряженным полиэлектролитам. Однако увеличение l_B приводит к интересному, но до сих пор не изученному в деталях явлению эффективного притяжения полиэлектролитов за счет образования ионных пар с контрионами. Несмотря на то, что данный вопрос выходит за рамки проблем, рассматриваемых в настоящей статье, мы приводим пример расчета, демонстрирующего изменение структурных характеристик системы с изменением длины Бьееррума при нулевом значении

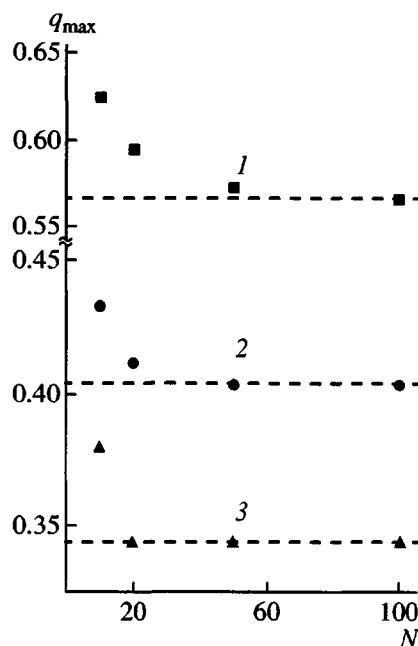


Рис. 7. Зависимость положения малоуглового пика q_{\max} полимерного структурного фактора от длины полииона N при $\epsilon = 0.1$ (1), 0.5 (2) и 0.6 (3). $\rho = 0.01$, $l_B = 0.5$, $z = 0.4$.

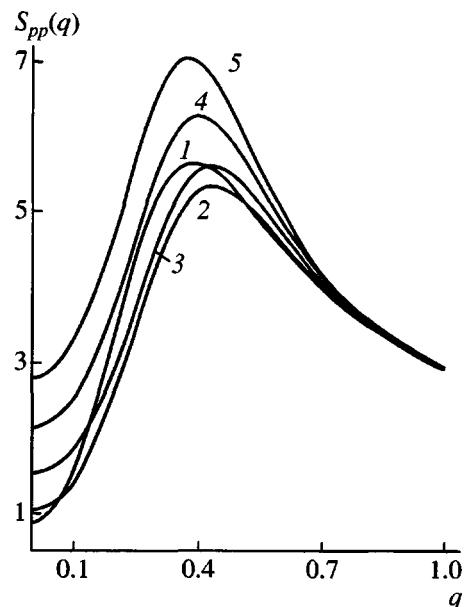


Рис. 8. Температурная зависимость структурного фактора для полиионов $S_{pp}(q)$ при $N = 10$, $\rho = 0.01$, $l_B = 0.5$, $\epsilon = 0.5$, $z = 0.4$ и $T = 5$ (1), 2 (2), 1 (3), 0.8 (4) и 0.75°C (5).

параметра притяжения ϵ . Рисунок 10а показывает изменение приведенной изотермической сжимаемости для полимерной компоненты $S_{pp}(0)$ в зависимости от длины Бьееррума. Рост сжимаемости

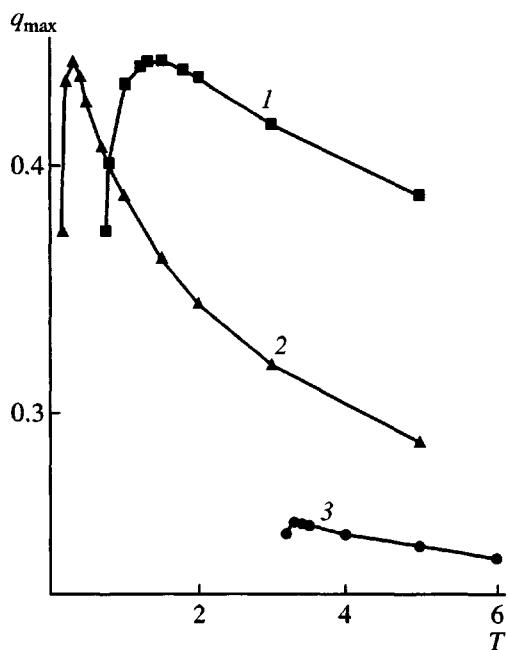


Рис. 9. Зависимость положения малоуглового пика q_{\max} полимерного структурного фактора от температуры T при $N = 10$, $\rho = 0.01$; $z = 0.4$. Расчет проводили для $l_B = 0.5$ (1) и 0.1 (2, 3); $\epsilon = 0.5$ (1, 2) и 0.1 (3).

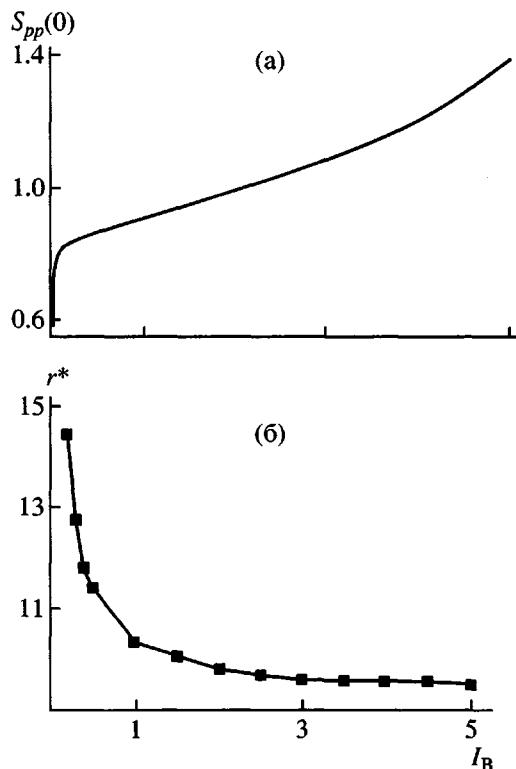


Рис. 10. Зависимость приведенной изотермической сжимаемости $S_{pp}(0)$ (а) и положения первого пика r^* (б) на парной корреляционной функции $g_{pp}(r)$ для полимерной компоненты от длины Бъеррума. $N = 10$, $\rho = 0.01$, $\epsilon = 0$.

с увеличением l_B явно указывает на возникновение и увеличение в растворе эффективного притяжения между полимерными молекулами. Изменение положения первого пика r^* на полимерной парной корреляционной функции $g_{pp}(r)$, также подтверждающее наличие эффективного притяжения между заряженными молекулами, приведено на рис. 10б. Действительно, с ростом длины Бъеррума первый максимум на парной корреляционной функции смещается в область малых расстояний, следовательно, расстояние между звеньями различных жесткоцепных полиэлектролитов значительно уменьшается. Чтобы прояснить процесс возникновения эффективного притяжения за счет формирования ионных пар, необходим более детальный анализ перекрестных парных корреляционных функций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчеты, выполненные на базе численного решения интегральных уравнений для полиэлектролитной бикомпонентной системы полионы – контрионы, показывают существенные изменения структурных свойств полиэлектролита в полуразбавленном режиме при изменении качества растворителя. Выводы делаются на основе анализа парных корреляционных функций и структурных факторов для двух компонентов. Для слабо заряженных полиэлектролитов наблюдается тенденция к микрофазному расслоению при ухудшении качества растворителя. Концентрационная зависимость положения пика на структурном факторе, полученная на основе теории интегральных уравнений для рассматриваемой полиэлектролитной системы в условиях хорошего и плохого растворителей, качественно согласуется с экспериментальными данными и предшествующими теоретическими предсказаниями. Анализ полученных данных показывает, что теория применима для исследования заряженных полимерных систем в плохом растворителе и, возможно, может быть использована для изучения более сложных полиэлектролитных систем, в том числе гибкоцепных полиэлектролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Опарин А. И. Жизнь, ее природа, происхождение и развитие. М.: Наука, 1959.

2. Biological polyelectrolytes / Ed. by Veis A. New York: Marcel Dekker , 1970.
3. Foster S., Schmidt M. // Adv. Polym. Sci. 1995. V. 120. № 5. P. 50.
4. Hara M. Polyelectrolytes: Science and Technology. New York: Marcel Dekker, 1993.
5. Finch C. A. Industrial Water Soluble Polymers. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1996.
6. Борю В. И., Ерухимович И. Я. К статистической теории растворов слабозаряженных полиэлектролитов. Препринт ИТФ АН СССР. Черноголовка, 1985.
7. Borue V. Yu., Erushimovich I. Ya. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 12. P. 3240.
8. Kidoaki S., Yoshikawa K. // Biophys. Chem. 1999. V. 76. N. 9. P. 133.
9. Ha B. -Y., Thirumalai D. // Phys. Rev. A. 1992. V. 46. № 11. P. 3102.
10. Ныркова И. А., Хохлов А. Р., Крамаренко Е. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 918.
11. Joanny J. F., Leibler L. // J. Phys. France. 1990. V. 51. N. 7. P. 545.
12. Vasilevskaya V. V., Khokhlov A. R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 3. С. 384.
13. Khokhlov A. R., Starodubtzev S. G., Vasilevskaya V. V. // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. № 2. P. 123.
14. Nyrkova I. A., Khokhlov A. R., Doi M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 8. P. 4220.
15. Добрынин А. В., Ерухимович И. Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1991. Т. 99. № 4. С. 1344.
16. Khokhlov A. R., Nyrkova I. A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 6. P. 1493.
17. Shibayama M., Tanaka T., Han C. C. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 19. P. 6842.
18. English A. E., Tanaka T., Edelman E. R. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 21. P. 10606.
19. Schossele F., Ilmain F., Candau S. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 3. P. 225
20. Moussaid A. F., Schossele F., Munch, S. J. Candau // J. Phys. II. 1993. V. 3. № 2. P. 573.
21. Essafi W., Lafuma F., Williams C. E. // J. Phys. II. 1995. V. 5. № 6. P. 1269.
22. Yamasaki Y., Yoshikawa Y. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 21. P. 10573.
23. Higgs P. G., Orland H. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 12. P. 4506.
24. Dobrynin A. V., Rubinstein M., Obukhov S. P. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 2974.
25. Shew C. -Y., Yethiraj A. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 6. P. 676.
26. Khalatur P.G., Zherenkova L.V., Khokhlov A.R. // J. Phys. II. 1997. V. 7. № 5. P. 543.
27. Khalatur P.G., Zherenkova L.V., Khokhlov A.R. // Physica A. 1997. V. 247. № 3. P. 205.
28. Криксин Ю. А., Халатур П. Г., Хохлов А. Р. // Математическое моделирование. 1998. Т. 10. № 10. С. 112.
29. Криксин Ю. А., Халатур П. Г., Хохлов А. Р. // Математическое моделирование. 2000. Т. 12. № 10. С. 110.
30. Shew C.- Y.. Yethiraj A. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 23. P. 11599.
31. Chandler D., Andersen H. C. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 6. P. 1918.
32. Curro J.G., Schweizer K.S. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 5. P. 1842.
33. Laria D., Wu D., Chandler D. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 14. P. 4444.
34. Ерухимович И. Я. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук, М.: МГУ, 1994.
35. De Gennes P.G., Pincus P., Velasco R., Brochard F. // J. Phys. Paris. 1976. V. 37. № 11. P. 1461.
36. Waigh T. A., Ober R., Williams C. E., Galin J.-C. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 6. P. 1973.
37. Dobrynin A., Rubinstein M. // Macromolecules (in press).

Application of the Integral Equation Theory to Rodlike Polyelectrolytes in a Poor Solvent

L. V. Zherenkova*, Yu. A. Kriksin**, S. K. Talitskikh*, and P. G. Khalatur*

*Tver State University,
Sadovy per. 35, Tver, 170002 Russia

**Institute of Mathematical Modeling, Russian Academy of Sciences,
Miusskaya pl. 4a, Moscow, 125047 Russia

Abstract—Structural properties of a polyelectrolyte in the poor solvent were studied on the basis of the numerical solution to integral equations for a two-component polyelectrolyte system. Rodlike polymer molecules surrounded by oppositely charged counterions were examined. The allowance for the presence of a solvent was implicitly made by taking into account the short-range attraction between polyions. Structural changes of the polyelectrolyte in a dilute and semidilute solutions caused by the solvent quality were studied. Under conditions corresponding to a weakly charged polyelectrolyte, a trend toward microphase separation is observed as the solvent quality worsens.