

УДК 541.64.532.73

## РАСТВОРЫ СИЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ: ТЕОРИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ<sup>1</sup>

© 2003 г. А. В. Березкин, П. В. Комаров, С. К. Талицких, П. Г. Халатур

Тверской государственный университет  
170002 Тверь, Садовый пер., 35

Поступила в редакцию 08.07.2002 г.  
Принята в печать 27.11.2002 г.

Методом Монте-Карло и на основе теории интегральных уравнений (в PRISM-приближении) исследованы структурные и термодинамические характеристики системы сильно заряженных жесткокцепных полиэлектролитов при явном учете одновалентных контрионов. Расчеты выполнены для режимов разбавленного и полуразбавленного растворов в широком диапазоне температур. Установлено, что при температурах ниже порога Маннинга теория интегральных уравнений не обеспечивает точного количественного согласия с результатами компьютерного моделирования. На основании расчетов, выполненных методом Монте-Карло, показано, что причиной снижения точности PRISM-приближения в области низких температур является образование локально анизотропных структур в полимерной подсистеме. В полуразбавленном растворе в условиях термодинамически хорошего растворителя процессы агрегации, обусловленные эффективным притяжением полионов, способны приводить к ЖК-упорядочению коротких стержневидных макромолекул.

В последнее время значительное внимание уделяется развитию теоретических методов, описывающих поведение полиэлектролитов – макромолекул с диссоцииирующими в растворе ионсодержащими группами. Среди подходов, демонстрирующих согласие с экспериментальными данными, прежде всего следует упомянуть скейлинговые теории, которые использовались, как при описании разбавленных растворов полиэлектролитов [1, 2], так и особенностей конформационного поведения отдельных заряженных макромолекул [3]. Для полуразбавленных растворов успешно применяются традиционные методы статистической физики. Здесь следует отметить предложенный Борю и Ерухимовичем способ описания корреляций в растворе гибкоцепного полиэлектролита в приближении случайных фаз (RPA) и на основе метода среднего поля [4, 5]. Полученное ими выражение для структурного фактора в настоящее время успешно применяется

при анализе экспериментальных кривых интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов на растворах полиэлектролитов. С использованием данной теоретической модели был проведен подробный анализ фазового поведения растворов слабозаряженных полиэлектролитов в различных режимах [4–6].

Несмотря на очевидные достижения, теоретическое описание поведения растворов полиэлектролитов не является завершенным, а интерпретация экспериментальных данных вызывает определенные трудности. В связи с этим особую роль в изучении растворов заряженных макромолекул приобрели методы прямого компьютерного моделирования. Рассчитанные методами Монте-Карло или молекулярной динамики статистические структурные факторы демонстрируют не только качественное, но в ряде случаев и количественное совпадение с результатами эксперимента. Однако возможность сравнения полученных при их использовании данных с предсказаниями теории существенно ограничена, поскольку объектом компьютерного моделирования обычно являются системы, имеющие сравнительно небольшие

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32147).

E-mail: p000110@tversu.ru (Комаров Павел Вячеславович), d000192@tversu.ru (Талицких Сергей Константинович).

линейные размеры, что не позволяет надежно судить о крупномасштабных структурных характеристиках.

Кроме перечисленных выше методов, используемых для описания равновесных свойств растворов полиэлектролитов, в этих системах хорошо себя зарекомендовали микроскопические подходы, основанные на теории интегральных уравнений жидкого состояния [7–11]. Это направление способно обеспечить качественное описание структурных особенностей, обнаруженных как в экспериментальных работах, так и с помощью методов компьютерного моделирования.

Теория интегральных уравнений имеет кроме очевидных достоинств определенные ограничения. Безусловным преимуществом этого метода является возможность изучения полионов с большими ММ, исходя лишь из заданных потенциалов взаимодействия атомов и деталей химического строения молекул. В то же время заряженные макромолекулы известны своей способностью к ЖК-упорядочению в растворах. Однако используемый в настоящее время вариант теории интегральных уравнений разработан только для описания изотропных сред и не позволяет учитывать ориентационные корреляции в системе. Поэтому определение границ применимости данного подхода при описании структурных и термодинамических характеристик растворов полиэлектролитов представляется весьма важной задачей.

В настоящей работе проводится сопоставление результатов расчетов некоторых структурных и термодинамических характеристик, выполненных для простой модельной системы жесткоцепных полионов с применением метода Монте-Карло и теории интегральных уравнений в PRISM-приближении. Подобного рода систематические сопоставления результатов, полученных двумя различными методами, ранее не проводились.

## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рассматривалась двухкомпонентная система жестких стержнеобразных полионов, представляющих собой линейные цепочки, состоящие из 10 сферических соприкасающихся одинаковых звеньев, каждое из которых имеет отрицательный единичный заряд. Полионы находятся в ок-

ружении сферических (одноцентровых) контрионов такого же диаметра, что и полимерные звенья, но с противоположным единичным зарядом. Аналогом данной системы является раствор вируса табачной мозаики (TMV), который ранее широко исследовался методами нейтронного рассеяния и светорассеяния [12, 13].

Приведенный парный потенциал взаимодействия частиц определяется как сумма двух вкладов [7–11]

$$\beta U_{ij}(r) = \beta U_{ij}^{HS}(r) + \beta U_{ij}^Q(r), \quad (1)$$

где  $\beta = 1/kT$  ( $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура). Первое слагаемое выражается через потенциал твердых сфер, характеризующий объемные эффекты,

$$\beta U_{ij}^{HS}(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma, \end{cases} \quad (2)$$

а второе отвечает кулоновскому взаимодействию зарядов

$$\beta U_{ij}^Q(r) = \begin{cases} 0, & r \leq \sigma \\ \frac{l_B z_i z_j}{r}, & r > \sigma \end{cases} \quad (3)$$

Здесь  $l_B = \beta e^2/\epsilon$  – длина Бьеरрума,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $e$  – заряд электрона,  $z_i$  и  $z_j$  – валентности ионов,  $\sigma$  – диаметр частицы (полимерного звена или контриона). Индексы  $i$  и  $j$  имеют значение “ $p$ ” для мономеров полиона и “ $c$ ” для контрионов. В расчетах были использованы приведенные величины: расстояние выражено в единицах  $\sigma$ , температура  $T$  в единицах  $\sigma/l_B$ . Заряды на полимерных звеньях и контрионах соответственно равны  $z_p = -1$  и  $z_c = 1$ . Среднечисленные плотности мономеров и контрионов  $\rho$  по условию электронейтральности ( $z_p \rho_p + z_c \rho_c = 0$ ) одинаковы. Заметим, что моделирование взаимодействия частиц потенциалом твердых сфер воспроизводит условия термодинамически хорошего растворителя.

## ТЕОРИЯ PRISM И УРАВНЕНИЕ ЗАМЫКАНИЯ

Интегральное уравнение Ориштейна–Цернике в PRISM-приближении связывает полную парную корреляционную функцию  $h(r) = g(r) - 1$  с прямой корреляционной функцией  $c(r)$  и внутримолекулярной корреляционной функцией  $w(r)$

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

Здесь  $g(r)$  – радиальная функция распределения, используемая в структурном анализе для описания пространственных корреляций в распределении пар частиц,  $\rho$  – среднечисленная плотность силовых центров в системе. Для многоатомной молекулы корреляционные функции являются усредненными по всем входящим в ее состав частичам  $\alpha$  и  $\beta$

$$h(r) = N^{-2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N h_{\alpha\beta}(r)$$

$$c(r) = N^{-2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N c_{\alpha\beta}(r),$$

где  $N$  – число силовых центров в молекуле [14, 15]. В случае многокомпонентной системы уравнение (4) записывается в матричной форме. Так, в пространстве фурье-образов имеем

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{W}} \hat{\mathbf{C}} (\hat{\mathbf{W}} + \hat{\mathbf{H}}), \quad (5)$$

где  $\hat{\mathbf{W}}$ ,  $\hat{\mathbf{H}}$  и  $\hat{\mathbf{C}}$  – симметричные матрицы (точнее, пакеты матриц в обратном  $q$ -пространстве), элементами которых являются парциальные корреляционные функции  $\hat{h}_{ij}(q)$ ,  $\hat{c}_{ij}(q)$  и  $\hat{W}_{ij}(q)$ , усредненные для каждого типа представленных в системе взаимодействий ( $p-p$ ,  $p-c$  и  $c-c$ ). Элементы матрицы  $\hat{\mathbf{W}}$  определены как  $\hat{W}_{ii}(q) = \rho_i \hat{w}_{ii}(q)$  и  $\hat{W}_{ij}(q) = \rho \hat{w}_{ij}(q)$  ( $i, j = p, c$ ). Здесь  $\rho_i$  – среднечисленная плотность компоненты  $i$ ,  $\rho = \rho_p + \rho_c$  – суммарная плотность силовых центров в системе. Знак  $\hat{}$  используется, как стандартное обозначение фурье-образов корреляционных функций

$h_{ij}(r)$ ,  $c_{ij}(r)$  и  $w_{ij}(r)$ . Значения  $\hat{w}_{ij}(q)$  в нашем случае определяются как

$$\hat{w}_{pp}(q) = 1 + \frac{2}{N} \sum_{m=1}^{N-1} (N-m) \frac{\sin mq\sigma_p}{mq\sigma_p}$$

$$\hat{w}_{pc}(q) = \hat{w}_{cp}(q) = 0, \quad \hat{w}_{cc}(q) = 1$$

Решение системы (5) требует установления дополнительных взаимосвязей между функциями  $h_{ij}(r)$ ,  $c_{ij}(r)$  и потенциалом межчастичного взаимодействия. Эти взаимосвязи определяются из так называемого уравнения замыкания. Авторами работ [7–11] проанализирована применимость известных приближений и установлено, что при использовании так называемого молекулярного замыкания Лариа–Ву–Чандлера [16] корреляционные функции демонстрируют качественное, а в отдельных случаях количественное согласие с результатами компьютерного моделирования электролитов. Условие замыкания Лариа–Ву–Чандлера задается для двухкомпонентной системы выражениями

$$h_{ij}(r) = -1, \quad r \leq \sigma$$

$$[w^* c^* w]_{ij}(r) = [w^*(c^0 - \beta U)^* w]_{ij}(r) + \\ + h_{ij}(r) - h_{ij}^0(r) - \ln \left( \frac{g_{ij}(r)}{g_{ij}^0(r)} \right) \quad (6)$$

$$r > \sigma$$

Здесь символ “звездочка” обозначает интегральную свертку двух функций  $f_1(r)^* f_2(r) \equiv \int f_1(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) f_2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$ . Индекс “0” используется для обозначения корреляционных функций, рассчитанных при той же плотности с использованием только потенциала твердых сфер (2) и замыкания Перкусса–Йевика. Итак,  $h_{ij}^0(r) = -1$  при  $r \leq \sigma$  и  $c_{ij}^0(r) = 0$  при  $r > \sigma$ . Для одноцентровых контрионов замыкание Лариа–Ву–Чандлера вырождается в стандартное гиперцепное уравнение.

Непосредственно из выражения (6) следует, что поведение прямых корреляционных функций  $c_{ij}(r)$  в асимптотическом пределе ( $r \rightarrow \infty$ ) определяется главным образом кулоновской частью эффективного потенциала взаимодействия (3). Это обстоятельство позволяет рассматривать

Дальнодействующие части прямой корреляционной функции и соответствующие оптимальные значения параметров

$c_{ij}^l(r)$	$\hat{c}_{ij}^l(q)$	Значение параметров	Литература
$l_B z_i z_j \left( \frac{1 - e^{-\xi r}}{r} - \frac{\xi^2}{2\gamma} e^{-\gamma r} \right)$	$4\pi \xi^2 l_B z_i z_j \left( \frac{1}{q^2(q^2 + \xi^2)} - \frac{1}{(q^2 + \gamma^2)^2} \right)$	$\xi = 4.5$ $\gamma = 3.0$	[17]
$\frac{l_B z_i z_j}{r} \text{erf}(\alpha r)$	$\frac{4\pi l_B z_i z_j}{q^2} \exp(-q^2/4\alpha^2)$	$\alpha = 1.08$	[17]
$\frac{l_B z_i z_j}{r} (1 - e^{-\xi r})$	$4\pi l_B z_i z_j \left( \frac{1}{q^2} - \frac{1}{(q^2 + \xi^2)} \right)$	$\xi = 15$	[18]
$c^0(r) - \beta U_{ij}(r)$	$\hat{c}^0(q) - \frac{4\pi l_B z_i z_j \cos(\sigma_{ij} q)}{q^2}$	-	[19]

корреляционные функции в виде суммы двух слагаемых

$$\begin{aligned} c_{ij}(r) &= c_{ij}^l(r) + \Delta c_{ij}(r) \\ h_{ij}(r) &= h_{ij}^l(r) + \Delta h_{ij}(r), \end{aligned}$$

где  $c_{ij}^l(r)$  и  $h_{ij}^l(r)$  представляют собой дальнодействующие части соответственно прямой и полной корреляционных функций, связанных соотношением

$$\hat{H}^l = \hat{W} \hat{C}^l (\hat{W} + \hat{H}^l)$$

Значения  $h_{ij}^l(r)$ , таким образом, могут быть рассчитаны на основе аналитически заданного теоретического выражения для асимптотического поведения функции  $c_{ij}^l(r)$  в прямом пространстве и функции  $\hat{c}_{ij}^l(q)$  в обратном пространстве. Функции  $\Delta h_{ij}(r)$  и  $\Delta c_{ij}(r)$  рассматриваются как поправки к  $h_{ij}^l(r)$  и  $c_{ij}^l(r)$ , которые определяются в результате численного решения матричного уравнения итерационным методом

$$\Delta \hat{H} = [E - \hat{W}(\hat{C}^l + \Delta \hat{C})]^{-1} [\hat{W} \Delta \hat{C} (\hat{W} + \hat{H}^l)], \quad (7)$$

совместно с условием замыкания (6). При этом удобно использовать вспомогательную итерационную матричную функцию

$$\hat{Y} = \Delta \hat{H} - \hat{W} \Delta \hat{C} \hat{W}$$

В терминах  $\Delta C$  и  $\Delta Y$  уравнение замыкания (6) записывается в виде

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho_i \rho_j} [W^* \Delta C^* W]_{ij}(r) &= \\ &= \begin{cases} -h_{ij}^l(r) - \Delta y_{ij}(r) - 1, & r \leq \sigma \\ g_{ij}^0(r) \exp\{[w^*(c^0 - \beta U(r) - c^l)*w]_{ij}(r) + \\ &+ \Delta y_{ij}(r) + h_{ij}^l(r) - h_{ij}^0(r)\} - h_{ij}^l(r) - \Delta y_{ij}(r) - 1 & r > \sigma \end{cases} \quad (8) \end{aligned}$$

Выбор способа описания дальнодействующей части прямой корреляционной функции  $c_{ij}^l(r)$  ограничивается (кроме, разумеется, адекватности асимптотическому поведению) лишь требованием существования аналитического выражения для  $\hat{c}_{ij}^l(q)$ . Использованные нами при выполнении численных расчетов известные соотношения для функций  $c_{ij}^l(r)$  и  $\hat{c}_{ij}^l(q)$  представлены в таблице. Первые три функции [17, 18] имеют простое аналитическое выражение, выбор которого диктуется асимптотическим поведением  $c_{ij}(r)$  и простотой представления их фурье-образа. Последний вариант [19] выбирается в виде разности решения  $c_{ij}^0(r)$  и кулоновской части приведенной потенциальной энергии  $\beta U_{ij}(r)$ , чтобы исключить присутствие дальнодействующей компоненты в двойной свертке в уравнении замыкания (8) (из соображения минимизации вычислительных затрат). Следует подчеркнуть, что функции  $c_{ij}^l(r)$  и  $\hat{c}_{ij}^l(q)$  определяются в полном интервале значений их аргументов.

гументов, т.е.  $r \in [0, R_{\max}]$ . Только в этом случае гарантируется правильность полученных результатов.

Как оказалось, процедура решения уравнения Ориштейна–Цернике для систем с кулоновским потенциалом очень чувствительна к выбору дальнодействующей части парных корреляционных функций. Наиболее быстрая и устойчивая сходимость итерационной процедуры решения (7), (8) относительно поправок  $\Delta h_{ij}(r)$ ,  $\Delta c_{ij}(r)$  в широком диапазоне значений параметра  $l_B$  достигается при выборе для  $c_{ij}^l(r)$  первого выражения из таблицы.

### МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО

В большинстве расчетов, выполненных методом Монте-Карло, модельная система представляла собой 25 линейных цепей по 10 звеньев каждая и 250 контрионов, помещенных в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями. Общее число силовых центров  $n$  равнялось 500. Были также рассмотрены системы, в которых суммарное число силовых центров составляло 1000 и 2000. Для рассмотренных областей концентрации и температуры основные результаты оказались слабо зависящими от числа частиц в базовой ячейке. Использовались те же потенциалы и параметры взаимодействия частиц, что и в расчетах, проводимых в рамках теории интегральных уравнений.

Последовательность микросостояний системы, отвечающих заданному каноническому ансамблю, генерировалась методом существенной выборки [20]. При этом каждую новую конфигурацию строили на основе предыдущей путем перемещения случайно выбранной макромолекулы или контриона (с равной вероятностью). Контрион смещали в случайному направлении с амплитудой  $\sigma$ . Перемещение макромолекул выполняли одним из двух равновероятных способов: 1) оба конца макромолекулы смещали в случайных направлениях с амплитудой  $\sigma$ , а затем приводили длину цепи к заданной; 2) цепь сдвигалась вдоль самой себя (“рептировала”) на случайное расстояние в пределах  $\sigma$ . Оба механизма обеспечивают постоянство длины жесткоцепных макромолекул в ходе моделирования. Дальнодействующую часть потенциальной энергии в расчетах методом Монте-Карло определяли по методу Эвальда [21].

В соответствии с методом существенной выборки вероятность возникновения новой конфигурации оценивали из условий

$$p(\Delta U) = \begin{cases} 1, & \Delta U \leq 0 \\ \exp(-\Delta U/T), & \Delta U > 0, \end{cases}$$

где  $\Delta U$  – изменение потенциальной энергии при перестройке системы. Длительность расчета для каждого из рассмотренных наборов параметров составляла от 80000n до 120000n макрошагов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты для модельного раствора жесткого линейного полиэлектролита с длиной цепи  $N = 10$  в присутствии контрионов были выполнены методом Монте-Карло и в PRISM-приближении при объемных долях полионов и контрионов в системе  $\eta_p = \eta_c = 10^{-4}, 10^{-3}$  и  $10^{-2}$  ( $\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3$ ). Таким образом, нами исследованы режимы разбавленного (для  $\eta_p = 10^{-4}$  и  $10^{-3}$ ) и полуразбавленного ( $\eta_p = 10^{-2}$ ) растворов. Диапазон изменения приведенной температуры  $T$  составлял 0.1–2.0 (что соответствует длине Бьеरрума  $l_B = 0.5$ –10.0). Сравнение результатов проводили для температурных зависимостей внутреннего давления и потенциальной энергии межчастичного взаимодействия в системе.

В расчетах методом выполненных методом Монте-Карло внутреннее давление определяли по следующей формуле [21]:

$$P = \rho T + P_{con} + P_{el}$$

Здесь  $\rho = \rho_p + \rho_c$ ;  $P_{con}$  и  $P_{el}$  – вклады, обусловленные контактными и электростатическими взаимодействиями частиц соответственно. Для  $P_{con}$  имеем

$$P_{con} = \rho T \left[ \frac{2\pi}{3} \rho g(\sigma) \right],$$

где  $g(\sigma)$  – контактное значение радиальной функции распределения всех силовых центров в системе. Для неэкранированного электростатического потенциала вклад  $P_{el}$  записывается как

$$P_{el} = \frac{W}{V} = -\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{U}{3V},$$

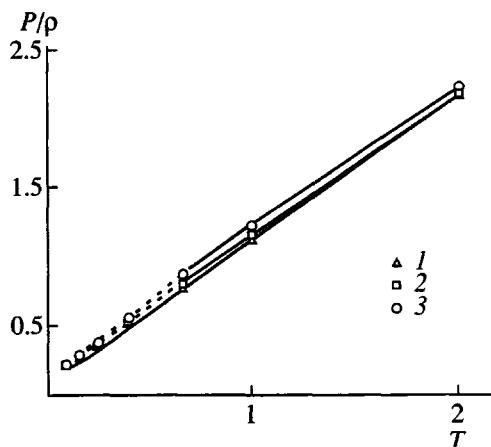


Рис. 1. Температурные зависимости внутреннего давления в системе при различных концентрациях силовых центров:  $\eta_p = \eta_c = 10^{-4}$  (1),  $10^{-3}$  (2),  $10^{-2}$  (3). Здесь и на рис. 2–5 маркерами показаны результаты, полученные методом Монте-Карло, сплошными линиями – данные расчетов в PRISM-приближении.

( $W$  – вириал,  $V$  – приведенный объем ячейки,  $U$  – приведенная электростатическая потенциальная энергия системы).

В PRISM-приближении давление и потенциальная энергия определяются без учета внутримолекулярных вкладов соответственно как

$$P = \frac{\rho}{\beta} \left[ 1 - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left( -\frac{2\pi}{3} \rho_{ij} \beta g_{ij}(\sigma) \sigma^3 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{2\pi}{3} \rho_{ij} \beta \int_{\sigma}^{R_{\max}} g_{ij}(r) \frac{dU_{ij}^0(r)}{dr} r^3 dr \right) \right]$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j 4\pi \rho_{ij} \int_0^{R_{\max}} g_{ij}(r) U_{ij}(r) r^2 dr$$

Здесь  $g_{ij}(r)$  – парциальные парные корреляционные функции,  $U_{ij}(r)$  – соответствующие двухчастичные потенциалы взаимодействия (1),  $\rho_{ij}$  – среднечисленная плотность частиц сорта  $j$  вокруг силового центра  $i$  ( $i, j = p, c$ ).

Результаты расчетов для температурных зависимостей давления, полученные методом Монте-Карло и в PRISM-приближении, показаны на рис. 1. Отметим, что в режиме разбавленного раствора для температур ниже 0.7–0.75 решение

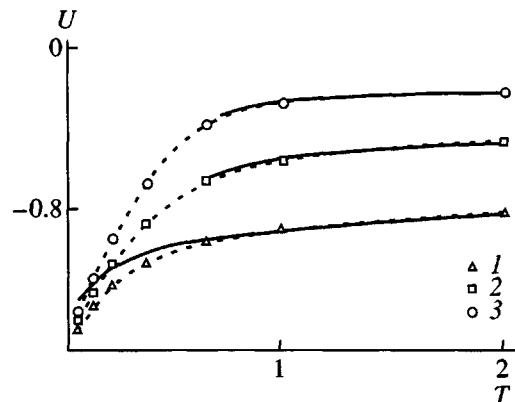


Рис. 2. Температурные зависимости потенциальной энергии системы, отнесенной на одну частицу, при различных концентрациях силовых центров:  $\eta_p = \eta_c = 10^{-4}$  (1),  $10^{-3}$  (2),  $10^{-2}$  (3). Приведены значения без учета энергии внутримолекулярных взаимодействий в полионах.

PRISM-уравнения найти не удается из-за технических проблем, связанных со сходимостью итерационной процедуры при низких плотностях. Для полуразбавленного раствора решение PRISM-уравнения было получено во всем диапазоне изменения температуры. При  $T \geq 0.7$  давления, найденные двумя различными методами, хорошо согласуются друг с другом для всех рассмотренных концентраций. При более низких температурах (для  $\eta_p = 10^{-2}$ ) значения  $P$ , рассчитанные методом Монте-Карло, немного выше полученных в PRISM-приближении.

Более удобны для сравнения используемых методик температурные зависимости потенциальной энергии системы. Представленные на рис. 2 данные демонстрируют хорошее количественное совпадение в области  $T = 1$ –2 и вполне приемлемое – вплоть до  $T \sim 0.7$ . Однако при дальнейшем понижении температуры расхождение между результатами расчетов, выполненными методом Монте-Карло и PRISM-теорией, быстро нарастает.

Очевидно, что заметные различия результатов вычислений начинаются ниже  $T = 1$ , т.е. порогового значения Маннинга [22] для конденсации контрионов на молекулах полианионов. Этот процесс играет определяющую роль в формировании структуры раствора полиэлектролита в области низких температур.

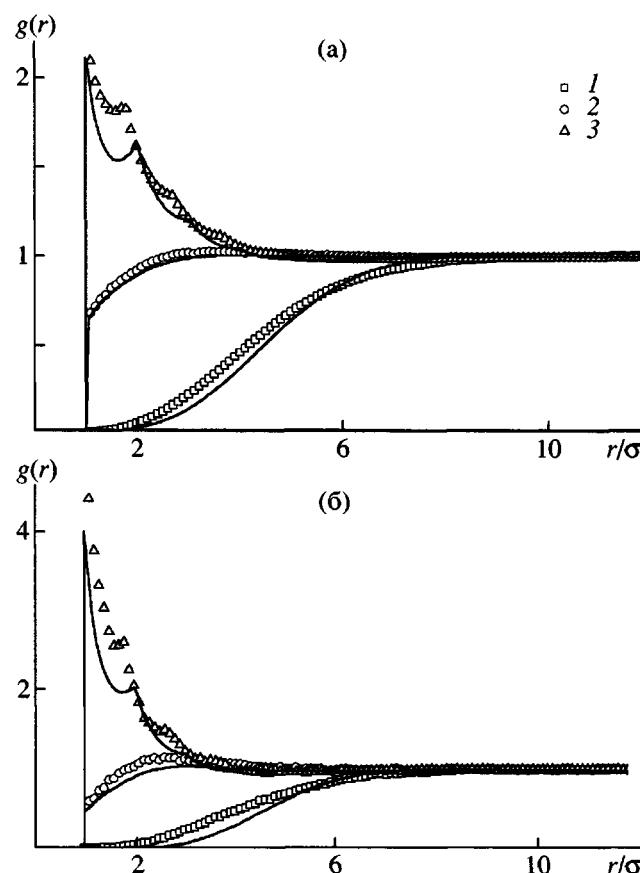


Рис. 3. Радиальные функции распределения для корреляций полион–полион (1), контрион–контрион (2), полион–контрион (3) в системе при  $\eta_p = \eta_c = 10^{-2}$ ,  $T = 1$  (а) и  $0.5$  (б).

Сравнение рассчитанных методом Монте-Карло и в PRISM-приближении структурных характеристик системы при  $\eta_p = 10^{-2}$  для  $T = 1$  и  $0.5$  приведено на рис. 3, где показаны парциальные радиальные функции распределения  $g_{pp}(r)$ ,  $g_{pc}(r)$  и  $g_{cc}(r)$ . На рис. 4 представлены статические структурные факторы  $S_{pp}(q)$  и  $S_{cc}(q)$ . Несмотря на расходжение радиальных функций распределения в области коротких расстояний при  $T = 1$  (рис. 3а) метод Монте-Карло и теория PRISM не противоречат друг другу в описании дальних корреляций в системе, о чем свидетельствует хорошее согласие структурных факторов (рис. 4а). В то же время при  $T = 0.5$  (рис. 3б) погрешности теории PRISM в описании локальной структуры системы заметно возрастают. Например, на кривой  $g_{cc}(r)$ , рассчитанной методом Монте-Карло, присутствует небольшой пик, свидетельствующий о том, что процесс конденсации контрионов приводит к

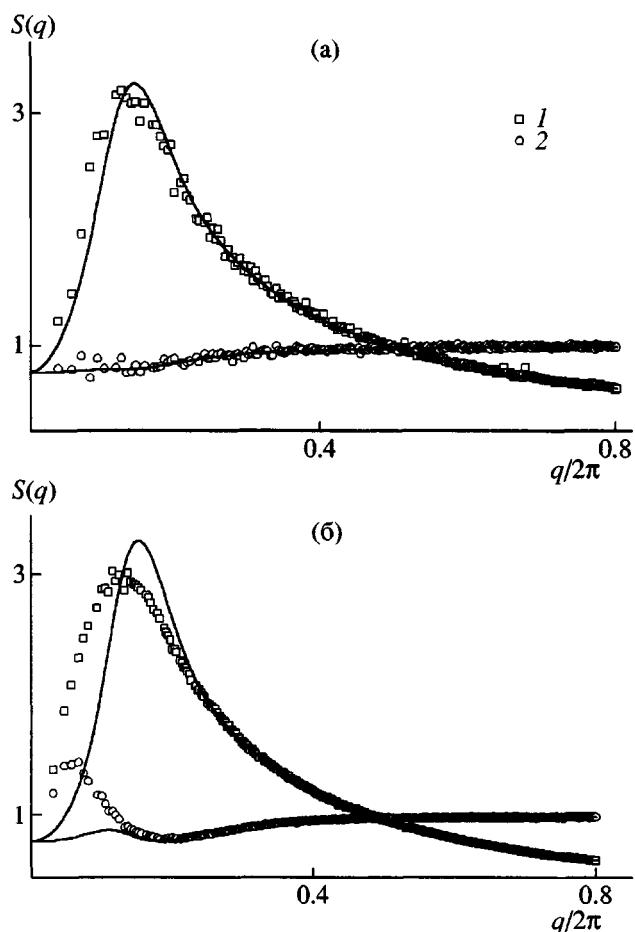


Рис. 4. Парциальные структурные факторы для корреляций контрион–контрион (1), полион–полион (2) в системе при  $\eta_p = \eta_c = 10^{-2}$ ,  $T = 1$  (а) и  $0.5$  (б).

возникновению эффективного притяжения между ними. В PRISM-расчетах аналогичный пик появляется при более низких температурах и имеет меньшую интенсивность. При  $T = 0.5$  наблюдаются заметные отличия парциальных структурных факторов (рис. 4б).

Для описания температурных зависимостей процесса конденсации контрионов введем понятие радиуса перезарядки  $R^*$ , равного среднему радиусу сферы, очерченной вокруг звена полиона и содержащей один контрион

$$4\pi\rho_c \int_0^{R^*} g_{pc}(r)r^2 dr = 1$$

В пределе низких температур ( $T \rightarrow 0$ ) все контрионы связаны с полионами и, следовательно,  $R^* = 1$ .

Зависимость  $R^*(1/T)$  приведена на рис. 5. Видно, что результаты расчета значений  $R^*$ , выполненные методом Монте-Карло, хорошо соответствуют теории PRISM при  $T \geq 1$  (что соответствует длине Бъеррума  $l_B \leq 1$ ). При понижении температуры отклонения быстро растут. В этом случае теория PRISM обеспечивает лишь хорошее качественное описание процессов, происходящих в модельной системе.

В качестве возможных причин расхождений результатов расчетов, полученных методом Монте-Карло и в рамках теории PRISM, можно назвать, во-первых, приближенный характер замыкания Лариа–Ву–Чандлера (6) и, во-вторых, возникновение частично упорядоченных (локально анизотропных) структур в подсистеме полионов в низкотемпературной области. Для анализа второго из названных факторов методом Монте-Карло мы рассчитали параметр ориентационного порядка для подсистемы полионов  $\Omega$ , определяемый следующим образом. Вводится симметрическая матрица

$$\Lambda = \begin{vmatrix} \lambda_{xx} & \lambda_{xy} & \lambda_{xz} \\ \lambda_{yx} & \lambda_{yy} & \lambda_{yz} \\ \lambda_{zx} & \lambda_{zy} & \lambda_{zz} \end{vmatrix}, \quad \lambda_{\tau v} = \frac{1}{2n_c} \sum_{i=1}^{n_c} \left[ 3 \frac{b_{i,\tau} b_{i,v}}{b_i^2} - \delta_{\tau v} \right],$$

где  $n_c$  – число цепей в ячейке;  $\tau, v = x, y, z$ ;  $b_{i,\tau}, b_{i,v}$  – проекции вектора  $i$ -й молекулы полииона на оси  $\tau$  и  $v$  соответственно;  $\delta_{\tau v}$  – символ Кронекера. Мгновенный параметр ориентационного порядка равен максимальному из элементов диагонализованной матрицы  $\Lambda$

$$\Lambda \rightarrow \text{diag}\{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3\}, \quad \Omega = \max\{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3\}$$

Результаты расчета температурных зависимостей параметра ориентационного порядка для различных концентраций раствора полиэлектролита представлены на рис. 6. Обращает на себя внимание тот факт, что ориентационное упорядочение заметно проявляется в области температур, при которых меняется угол наклона кривых температурной зависимости радиуса перезарядки  $R^*$ .

На рис. 7 приведены рассчитанные методом Монте-Карло значения функции  $g_{pp}(r)$  для раствора полиэлектролита при  $\eta_p = 10^{-2}$ . Изменения в поведении радиальных функций распределения (уменьшение размеров корреляционной полости,

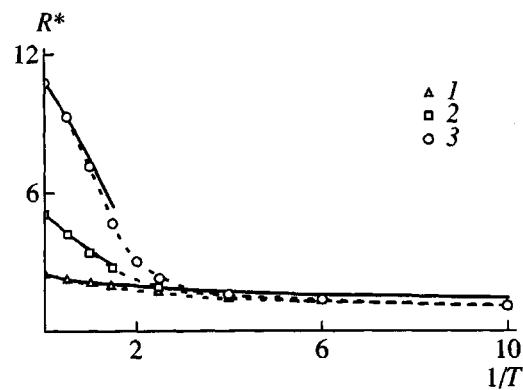


Рис. 5. Температурные зависимости радиуса перезарядки  $R^*$  при  $\eta_p = \eta_c = 10^{-4}$  (1),  $10^{-3}$  (2),  $10^{-2}$  (3).

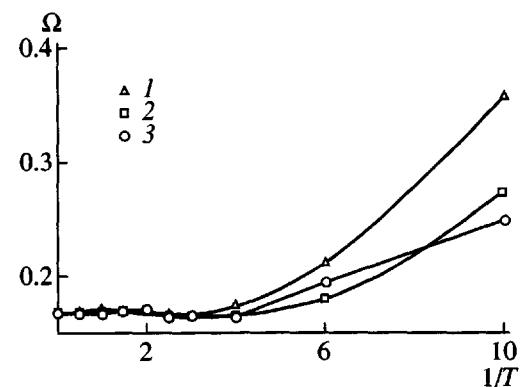


Рис. 6. Температурные зависимости параметра ориентационного порядка  $\Omega$  для полионов  $\eta_p = \eta_c = 10^{-4}$  (1),  $10^{-3}$  (2),  $10^{-2}$  (3). Результаты получены методом Монте-Карло.

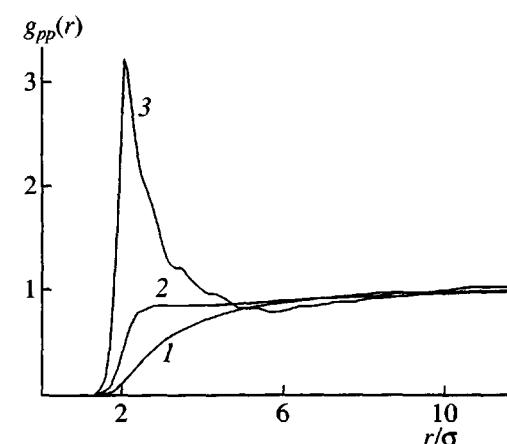


Рис. 7. Радиальные функции распределения для корреляций полион–полион при  $T = 0.25$  (1),  $0.167$  (2) и  $0.1$  (3), рассчитанные методом Монте-Карло.

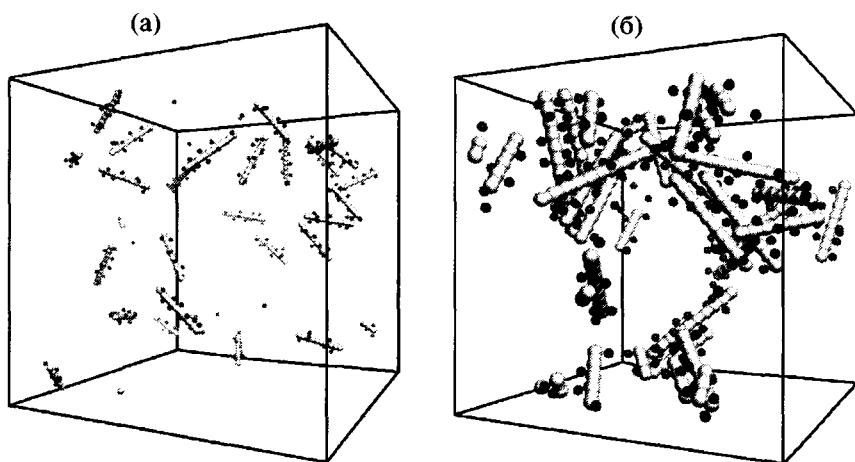


Рис. 8. Модельная система при  $T = 0.1$  и  $\eta_p = \eta_c = 10^{-2}$  (а),  $10^{-3}$  (б).

появление пика) свидетельствуют, о том что в данной области температур между полионами возникает эффективное притяжение, которое может приводить к их агрегации. "Мгновенные снимки" системы, представленные на рис. 8, демонстрируют возникновение агрегатов при переходе от разбавленного раствора к полуразбавленному. Очевидно, что ЖК-характер упорядочения полионов в пределах агрегата объясняется стерическими взаимодействиями анизометрических молекул полианионов.

В представленной работе мы не обсуждаем деталей процесса агрегации полионов, поскольку более подробно этот вопрос будет рассмотрен в отдельной публикации. Однако очевидно, что упорядочение и агрегация полионов усиливают локальную анизотропию системы и являются дополнительными источниками отклонений результатов, получаемых с помощью теории PRISM от расчетов методом Монте-Карло.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schiessel H., Pincus P. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 22. P. 7953.
2. Schiessel H. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 17. P. 5673.
3. Dobrynin A.V., Rubinstein M., Obukhov S.P. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 17. P. 2974.
4. Борю В.Ю., Ерухимович И.Я. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 6. С. 1373.
5. Borue V.Yu., Erukhimovich I.Ya. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 11. P. 3240.
6. Dormidontova E.E., Erukhimovich I.Ya., Khokhlov A.R. // Macromol. Theory Simul. 1994. V. 3. № 3. P. 661.
7. Shew Ch.-Y., Yethiraj A. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3937.
8. Yethiraj A. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 78. № 19. P. 3789.
9. Shew Ch.-Y., Yethiraj A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 13. P. 5706.
10. Shew Ch.-Y., Yethiraj A. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 11. P. 5437.
11. Shew Ch.-Y., Yethiraj A. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 23. P. 11599.
12. Maier E.E., Schulz S.F., Weber R. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1544.
13. Maier E.E., Krause R., Deggelmann M., Hagenbuechle M., Weber R., Fraden S. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 3. P. 1125.
14. Schweizer K.S., Curro J.G. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 57. № 3. P. 246.
15. Curro J.G., Schweizer K.S. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 3. P. 1842.
16. Laria D., Wu D., Chaudler D. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 6. P. 4444.
17. Ng K.-Ch. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 7. P. 2680.
18. Harnau L., Reineker P. // J. Chem. Phys. 1999. V. 112. № 1. P. 437.

19. Криксин Ю.А., Халатур П.Г., Хохлов А.Р. // Математическое моделирование. 1998. Т. 10. № 10. С. 112.
20. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.N., Teller E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 3. P. 1087.
21. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. New York: Oxford Univ. Press, 1990.
22. Manning G.S. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 3. P. 924.

## Solutions of Highly Charged Rigid Polyelectrolytes: The Integral Equation Theory and Computer Simulation

A. V. Berezkin, P. V. Komarov, S. K. Talitskikh, and P. G. Khalatur

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

**Abstract**—The structural and thermodynamic characteristics of a system of highly charged rigid-chain polyelectrolytes with the explicit incorporation of univalent counterions were studied using the Monte Carlo method and integral equation theory (in the PRISM approximation). Computations were performed for dilute and semidilute solution conditions over a wide temperature range. It was found that, at temperatures below the Manning threshold, the integral equation theory does not ensure exact quantitative agreement with the computer simulation results. On the basis of Monte Carlo calculations, it was shown that the reason for the lower accuracy of the PRISM approximation in the low-temperature region is the formation of locally anisotropic structures in the polymer subsystem. In a semidilute solution in a thermodynamically good solvent, aggregation processes due to the effective attraction of polyions can lead to LC ordering of short rodlike macromolecules.