

УДК 541.64:539.199

ЭФФЕКТЫ КОНЕЧНОГО ОБЪЕМА В РАВНОВЕСНОЙ СИСТЕМЕ ИДЕАЛЬНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ: ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ¹

© 2005 г. М. В. Тамм*, Н. Г. Лисаченко*, И. Я. Ерухимович**, В. А. Иванов*

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 02.03.2004 г.
Принята в печать 11.08.2004 г.

Методами теории и компьютерного моделирования исследованы эффекты конечного объема в системе идеальных циклических полимеров. Показано, что в системах достаточно высокой плотности возникают две существенно различные фракции циклов – микроскопические (малые по сравнению с размером системы) и макроскопические (сравнимые по пространственному размеру со всей системой). При этом если распределение коротких циклов по длине с точностью до малых поправок совпадает с известным из литературы (среднее число циклов длины n пропорционально $n^{-5/2}$), то длинные циклы характеризуются ранее не описанным аномально широким распределением по длине. Конкретный вид последнего оказывается чувствительным к тому, тождественны ли функциональные группы реагирующих мономеров.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование полимерных систем, равновесных относительно реакций обмена, образования и разрыва связей между мономерными единицами этих систем, представляет большой интерес как с точки зрения теории, так и с точки зрения компьютерного моделирования. Достаточно сказать, что, несмотря на обилие теоретических и экспериментальных данных о термодинамике образования бесконечного кластера связей в таких системах, в научном сообществе не существует единого мнения даже по поводу того, является ли возникновение такого кластера в разветвленных полимерных системах (так называемый золь-гель-переход) фазовым переходом или чисто геометрическим феноменом.

Необходимость непосредственного сравнения результатов теории и компьютерного моделирования ставит, в силу самой постановки задачи

компьютерного эксперимента, перед теоретиками задачу исследования поведения равновесных полимерных систем в полостях ограниченного объема и вблизи непроницаемых стенок. Подобные исследования, представляющие, очевидно, и самостоятельный интерес, предпринимались и ранее (см., например, работы [1–3]), но многие вопросы теории в этой области до сих пор остаются непроясненными.

Настоящая статья открывает серию работ, посвященных параллельному рассмотрению различных классов равновесных полимерных систем на основе строгого статистического анализа и компьютерного моделирования. Мы остановимся здесь на исследовании системы, в которой возможно существование лишь циклических молекул различных размеров. Примером такой системы может быть ансамбль бифункциональных молекул, функциональные группы которых способны термообратимо связываться между собой, причем константа равновесия образования таких связей настолько велика, что возникновение “висячих концов” (т.е. непрореагировавших

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32773) и фонда INTAS (грант 01-607).

E-mail: tamm@poly.phys.msu.ru (Тамм Михаил Владимирович).

функциональных групп) оказывается полностью запрещенным.

Исследование такой системы представляет, с одной стороны, методический интерес. Действительно, поскольку компьютерное моделирование неизбежно производится в системе конечного объема, сравнение результатов компьютерного эксперимента с теоретическими предсказаниями требует развития теории равновесного поведения рассматриваемых систем именно в полостях конечного объема. Таким образом, в настоящей работе на примере системы с относительно простой архитектурой мы проверяем корректность как предложенного нами компьютерного алгоритма, позволяющего моделировать системы с обратимыми насыщающимися связями, так и теоретических подходов, дающих возможность исследовать поведение равновесных полимерных систем конечного объема.

С другой стороны, полученные в настоящей работе результаты представляют и самостоятельный интерес. Действительно, как известно [4], в термодинамическом пределе плотность циклов конечного размера не может превышать некоторую конечную величину, избыточная же плотность либо содержится в линейных цепях, либо, если формирование линейных цепей полностью запрещено, “конденсируется” в цикл бесконечной длины. (Мы подробно обсудим этот эффект ниже.) Итак, в данной системе возможно образование кластера бесконечного размера – феномен, родственный золь-гель-переходу в системах с разветвленными молекулами. В то же время конкретный механизм образования больших (в термодинамическом пределе – бесконечно больших) циклов до сих пор оставался мало изучен.

В теоретических работах [4–6], где проводилось исследование равновесия в системе линейных полимеров, никогда не рассматривались эффекты конечного объема в таких системах. В свою очередь, в компьютерных экспериментах, посвященных данной проблеме [7–12], предполагалась конечность константы равновесия реакции обрыва связи, благодаря чему избыточная (превышающая критическую) плотность мономеров всегда “конденсировалась” в линейные цепи. Между тем, если полное число рассматриваемых в эксперименте частиц конечно, то неизбежно существует область достаточно малых

констант обрыва связи, в которой образование линейных молекул полностью подавлено.

Как будет показано ниже, в этой области доминирующими оказываются как раз эффекты конечного объема. Избыточная плотность при описанных условиях конденсируется в макроскопические (сравнимые по размерам со всей системой) циклы, длина которых может лежать в очень широких пределах. Область “больших” циклов отделена от области циклов конечного объема хорошо выраженным кроссовером и характеризуется существенно иным флуктуационным режимом.

Для простоты теоретического рассмотрения в настоящей работе мы ограничились случаем идеальных циклов (т.е. циклов без исключенного объема). Исследование именно идеальной системы, во-первых, не является полностью нефизичным, поскольку, как известно, полимерные системы в θ -условиях ведут себя как идеальные; во-вторых, оно позволяет сформулировать точно решаемую теоретическую модель рассматриваемой системы. Наконец, поскольку полученный нами результат (наличие в циклизованной системе большой плотности двух существенно различных фракций – больших и малых циклов) имеет чисто энтропийную природу, естественно ожидать, что он в целом сохранится и в случае, если в системе есть объемные взаимодействия.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Общие соображения

Итак, рассмотрим систему, состоящую из бифункциональных мономеров, функциональные группы которых способны к образованию термообратимых связей между собой. Будем считать, что константа равновесия реакции образования связи очень велика и, таким образом, в системе могут возникать только циклические молекулы. Для описания системы введем следующие обозначения: пусть V – объем системы, которую мы будем для простоты вычислений и моделирования считать кубической, L – длина ребра куба ($V = L^3$), N – полное число мономеров в системе, a – среднеквадратичная длина связи, $\rho = Na^3/V$ – безразмерная плотность мономеров.

Нетрудно вычислить равновесное распределение циклических молекул по длине в такой системе

ме в предположении отсутствия объемных взаимодействий. Действительно, пусть $Z(n)$ – статистическая сумма одного n -звенного цикла. Тогда статистическая сумма большого канонического ансамбля может быть записана в виде [13]

$$\Xi(z, V) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} Z(N)z^N = \exp(V\chi(z)), \quad (1)$$

где $Z(N)$ – статистическая сумма системы из N частиц, $z = \exp(\mu/T)$ – активность мономера, μ – его химический потенциал, T – температура, измеряется здесь и далее в энергетических единицах. Наконец, входящая в выражение (1) функция Майера $\chi(z)$ определяется равенством

$$\chi(z) = \frac{1}{V} \sum_{n=1}^{\infty} Z(n)z^n \quad (2)$$

Из определения (1) следует, что статистическая сумма $Z(N)$ есть коэффициент при N -й степени разложения $\Xi(z, V)$ по степеням z и может быть, следовательно, вычислена как

$$Z(N) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{\exp(V\chi(z))}{z^{N+1}} dz, \quad (3)$$

где контур интегрирования охватывает начало координат и не охватывает другие особые точки подынтегральной функции.

Далее среднее количество n -звенных циклов в системе $\langle K_n \rangle$ можно вычислить следующим образом. Предположим на время, что их концентрации не определяются условиями равновесия, а регулируются некоторыми внешне заданными химическими потенциалами $\{\mu_n\}$ и активностями $\{Y_n = \exp(\mu_n/T)\}$; со всех других точек зрения будем по-прежнему считать нашу систему находящейся в равновесии. Статистическая сумма такой системы будет вновь задаваться равенством (3), однако функция Майера перепишется в виде

$$\chi(z, \{Y_n\}) = \frac{1}{V} \sum_{n=1}^{\infty} Y_n Z(n) z^n \quad (2a)$$

Средняя плотность n -звенных циклов может быть вычислена теперь по формуле [13]

$$\langle K_n \rangle = \frac{Y_m \partial Z(N, \{Y_m\})}{Z(N, \{Y_m\}) \partial Y_m} =$$

$$= \frac{\frac{Y_m}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^{N+1}} \frac{\partial [\exp(V\chi(z, \{Y_m\}))]}{\partial Y_m}}{Z(N, \{Y_m\})} = \quad (4a)$$

$$= \frac{\frac{Y_m Z(n)}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^{N+1}} \exp(V\chi(z, \{Y_m\})) z^n}{Z(N, \{Y_m\})}$$

Заметим, что в состоянии полного термодинамического равновесия, исследованием которого мы и ограничиваемся в дальнейшем, $\{\mu_n = 0\}$. Положив в выражении (4a) $\{Y_n = 1\}$, получаем окончательно формулу для среднего количества n -звенных циклов $\langle K_n \rangle$:

$$\langle K_n \rangle = Z(n) Z(N-n) / Z(N) \quad (4b)$$

Величина $\langle K_n \rangle$ и родственное ей весовое среднее $n\langle K_n \rangle$ (среднее количество мономеров в n -звенных циклах) играют центральную роль в дальнейшем изложении. Для краткости мы будем называть обе эти величины “числами заполнения” n -звенных циклов, а их зависимость от n – распределением циклов по длине.

Наконец, вычисляя входящие в выражение (4b) интегралы методом перевала, получаем следующие уравнения:

$$V \frac{d\chi}{dz} - \frac{N+1}{z} = 0 \quad (5a)$$

для перевального значения z в знаменателе и

$$V \frac{d\chi}{dz} - \frac{N-n+1}{z} = 0 \quad (5b)$$

для перевального значения z в числителе.

Статистическая сумма n -звенного кольца

Перейдем теперь к непосредственному вычислению введенной выше статистической суммы одного n -звенного кольца $Z(n)$. Видно, что эта статистическая сумма может быть представлена в виде

$$Z(n) = \frac{1}{\alpha n} \int G_n(\mathbf{x}, \mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (6)$$

где интеграл берется по всему объему системы, а фактор $(\alpha n)^{-1}$ – индекс симметрии кольца, причем

$\alpha = 2$ в случае, если функциональные группы мономера тождественны ("симметричные" циклы), и $\alpha = 1$ в случае, если они различны ("направленные" циклы). Это различие в индексах симметрии, как мы увидим ниже, порождает довольно существенное различие в соответствующих распределениях циклов по длине, так что имеет смысл вести в дальнейшем параллельное рассмотрение обоих (и "симметричного", и "направленного") случаев.

Наконец, $G_n(x, y)$ есть статистическая сумма линейной n -звенной цепи с концами, закрепленными в точках x и y [1]:

$$G_n(x, y) = \int \dots \int \delta(x_0 - x) \delta(x_n - y) dx_0 \times \\ \times \prod_{i=1}^n g(x_{i-1} - x_i) \exp(-\phi(x_i)/T) dx_i \quad (7)$$

($\phi(x)$ – потенциальная энергия приложенного к системе внешнего поля).

Функция $g(x)$, как обычно [1–3], определяет вероятность того, что два соседних по цепи звена находятся на расстоянии x друг от друга, и удовлетворяет соотношениям

$$\int g(x) dx = 1, \quad \int g(x) x^2 dx = a^2 \quad (8)$$

Статистическая сумма (7) может быть представлена [1] в виде билинейного ряда

$$G_n(x, y) = \sum_i \Lambda_i^n \psi_i(y) \psi_i^+(x), \quad (9)$$

где Λ_i и ψ_i – i -тое собственное значение и i -тая собственная функция оператора

$$\hat{g}\psi(y) = \int \exp(-\phi(y)/T) g(x-y) \psi(x) dx, \quad (10)$$

а ψ_i^+ – i -тая собственная функция сопряженного оператора

$$\hat{g}^+\psi(x) = \int \exp(-\phi(x)/T) g(x-y) \psi(y) dy, \quad (10a)$$

равная, очевидно, $\psi_i^+(x) = \psi_i(x) \exp(\phi(x)/T)$.

В рассматриваемом нами случае нетрудно, следуя работе [1], решить соответствующее уравнение на собственные значения

$$\hat{g}\psi = \Lambda\psi \quad (11)$$

Действительно, заменяя под интегралом $g(x-y)$ на $(\delta(x-y) + (a^2/6)\Delta_{x-y}\delta(x-y))$, что приводит к выражению типа уравнения Шредингера

$$(-\phi/T - (a^2/6)\Delta)\psi = (\lambda/T)\psi \quad (11a)$$

Здесь $\lambda = -T \ln \Lambda$ и поле ϕ равно нулю внутри системы (т.е. при $0 < x, y, z < L$) и $+\infty$ за ее границами. Требование непрерывности решения уравнения (11a) на границах системы приводит к граничным условиям

$$\begin{aligned} \psi(0, y, z) &= \psi(L, y, z) = \psi(x, 0, z) = \\ &= \psi(x, L, z) = \psi(x, y, 0) = \psi(x, y, L) = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

Решая уравнение (11a) при таких условиях, получаем для собственных функций и собственных значений соответственно

$$\begin{aligned} \psi_{ijk} &= \left(\frac{2}{L}\right)^3 \sin\left(\frac{2\pi i}{L}x\right) \sin\left(\frac{2\pi j}{L}y\right) \sin\left(\frac{2\pi k}{L}z\right) \\ \lambda_{ijk} &= \frac{\pi^2 a^2 T}{6L^2} (i^2 + j^2 + k^2); \quad i, j, k = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (13)$$

Подставляя выражения (7), (9), (11a) и (13) в формулу (6) получаем окончательно для искомой статсуммы $Z(n)$ выражение

$$Z(n) = \frac{1}{\alpha n} \left[\sum_{i=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{i^2 n}{n_0}\right) \right]^3, \quad (14)$$

где параметр n_0 , имеющий смысл характерной длины цикла, при которой начинает ощущаться конечность системы, равен

$$n_0 = \frac{6}{\pi^2} \frac{V^{2/3}}{a^2} \quad (15)$$

На протяжении всего последующего изложения будем считать, что характерная длина цикла n_0 задомо намного больше единицы, что соответствует, очевидно, $L \gg a$.

Исследуем теперь асимптотическое поведение статистической суммы (14) в пределе больших и

малых n . При $n \gg n_0$ (так называемый предел доминирования основного состояния, см., например, работу [3]) большой вклад в статистическую сумму дает лишь первый член разложения (14) и она может быть записана в виде

$$Z(n) = g \exp(-3n/n_0) \quad \text{при } n \gg n_0 \quad (16)$$

Напротив, при малых n существенными являются все члены разложения и для стоящей в правой части формулы (14) суммы нетрудно получить оценку

$$\begin{aligned} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{n_0}{n}} - 1 \right) &< \int_1^\infty \exp\left(-\frac{n}{n_0} x^2\right) dx < \\ &< \sum_{i=1}^\infty \exp\left(-\frac{i^2 n}{n_0}\right) < \int_0^\infty \exp\left(-\frac{n}{n_0} x^2\right) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{n_0}{n}} \end{aligned} \quad (17)$$

Таким образом, при малых n/n_0 выполняется асимптотическое равенство

$$\sum_{i=1}^\infty \exp\left(-\frac{i^2 n}{n_0}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{n_0}{n}} + O(1), \quad (18a)$$

а для самой статистической суммы (14) справедливо выражение

$$\begin{aligned} Z(n) &= \frac{\pi \sqrt{\pi}}{8 \alpha} n^{-1} \left(\frac{n_0}{n}\right)^{3/2} + n^{-1} O\left(\frac{n_0}{n}\right) = \\ &= \frac{V}{\alpha a^3} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} n^{-5/2} + n^{-1} O\left(\frac{n_0}{n}\right) \quad \text{при } n \ll n_0 \end{aligned} \quad (18b)$$

Следовательно, для малых циклов $Z(n) \sim n^{-5/2}$ в полном соответствии с классическим результатом Джекобсона и Штокмайера [4].

Явное выражение для функции Майера $\chi(z)$ получается теперь подстановкой выражения (14) в формулу (2):

$$\begin{aligned} \chi(z) &= \frac{1}{V} \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{\alpha n} \left[\sum_{i=1}^\infty \exp\left(-\frac{i^2 n}{n_0}\right) \right]^3 = \\ &= \frac{1}{\alpha V} \sum_{i_1, i_2, i_3=1}^\infty \ln \left[1 - z \exp\left(-\frac{i_1^2 + i_2^2 + i_3^2}{n_0}\right) \right] = \\ &= -\frac{1}{\alpha V} \ln(1 - z \exp(-3/n_0)) - \end{aligned} \quad (19)$$

$$-\frac{3\sqrt{6}}{\alpha \pi^2} a^{-3} \int_{\sqrt{6/n_0}}^\infty x^2 \ln(1 - z \exp(-x^2)) dx$$

В последнем равенстве мы для перехода от суммы к интегралу воспользовались тем, что $n_0 \gg 1$, и выделили расходящийся член. Заметим, что второй член в выражении для $\chi(z)$ не зависит от объема и намного превышает первый (поскольку $V \gg a^3$), если только z не близко к $\exp(3/n_0)$.

Распределение циклов по длине

Исследование уравнений перевала (5). Подставляя выражение (19) для функции Майера в уравнения (5a) и (5b), получаем для перевальных значений активности уравнение

$$\begin{aligned} Vz \frac{d\chi}{dz} &= \frac{z}{\alpha} (\exp(3/n_0) - z)^{-1} + \\ &+ \frac{\pi}{2\alpha} n_0^{3/2} z \int_{\sqrt{6/n_0}}^\infty \frac{x^2 dx}{\exp(x^2) - z} = M, \end{aligned} \quad (20)$$

где $M = N + 1$ и $N - n + 1$ соответственно. Заметим еще раз, что в средней части выражения (20) первый член становится сравним со вторым лишь при $z \rightarrow \exp(3/n_0)$.

Итак, в случае, если активность z достаточно мала

$$z \sim \frac{\alpha \pi^2}{3\sqrt{6}} \left[\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\exp(x^2) - z} \right]^{-1} \rho \quad (21)$$

Здесь $\rho = Ma^3/V$ имеет смысл приведенной плотности мономеров, а интеграл порядка единицы и слабо зависит от z . Нетрудно видеть, что состояниям с $z < 1$ (это условие обеспечивает малость расходящегося члена в уравнении (20)) соответствует плотность частиц ρ , не превышающая

$$\begin{aligned} \rho_{crit} &\sim \frac{3\sqrt{6}}{\alpha \pi^2} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\exp(x^2) - 1} \approx \\ &\approx \begin{cases} 0.43 & \text{для симметричных циклов} \\ 0.86 & \text{для направленных циклов} \end{cases} \end{aligned} \quad (22)$$

На рис. 1 показаны задаваемые уравнением (20) зависимости активности z от приведенной плотности ρ при различных значениях объема (и соответственно n_0) для случая симметричных циклов. Видно, что эти зависимости имеют две характерные асимптотики: упомянутый выше линейный рост (21) при $\rho < \rho_{crit}$ и стремление к пределу $z \rightarrow \exp(3/n_0)$ при $\rho > \rho_{crit}$.

Зависимость z от ρ в последней области может быть представлена так:

$$z(\rho) = \exp(3/n_0)(1 - \beta(\rho)), \quad \beta(\rho) \ll 1 \quad (23)$$

Асимптотическое выражение для малой функции $\beta(\rho)$ получается подстановкой выражения (23) в уравнение (20) и имеет вид

$$\beta(M) = \frac{a^3}{2V}(\rho - \tilde{\rho})^{-1} \left(1 + O\left(\frac{a^3}{V} \frac{\rho}{(\rho - \tilde{\rho})^2}\right) \right), \quad (24)$$

где

$$\tilde{\rho} = \frac{3\sqrt{6}}{\alpha\pi^2} \exp(3/n_0) \int_{\sqrt{6}/n_0}^{\infty} \frac{x^2 dx}{\exp(x^2) - \exp(3/n_0)} \quad (25)$$

Подсчет распределения мономеров по циклам различной длины при $\rho > \rho_{crit}$. Исследуем теперь подробнее распределение мономеров по циклам различной длины в случае, когда полная плотность мономеров в системе ρ заметно превышает критическую плотность ρ_{crit} , заданную уравнением (22). Вычисляя интегралы (4) методом перевала (см., например, работу [14]), получаем следующее асимптотическое выражение для искомого среднего числа мономеров в n -звенных циклах:

$$n\langle K_n \rangle = nZ(n) \frac{\exp[V\chi(z_2) - (N-n+1)\ln z_2]}{\exp[V\chi(z_1) - (N+1)\ln z_1]} \times \\ \times \left(\frac{V\chi''(z_1) + (N+1)/z_1^2}{V\chi''(z_2) + (N-n+1)/z_2^2} \right)^{1/2} \left(1 + O\left(\frac{a^3}{V}\right) \right), \quad (26)$$

где $z_{1,2}$ – решения уравнения (20) при $M = N+1$ и $M = N-n+1$ соответственно.

Заметим, что z_1 не зависит от n и для него в си-лу (23), (24) и того, что $\rho > \rho_{crit} \sim \tilde{\rho}$, верна оценка

$$z_1 \approx \exp(3/n_0) \left(1 - \frac{a^3}{2V} - (\rho - \tilde{\rho})^{-1} \right)$$

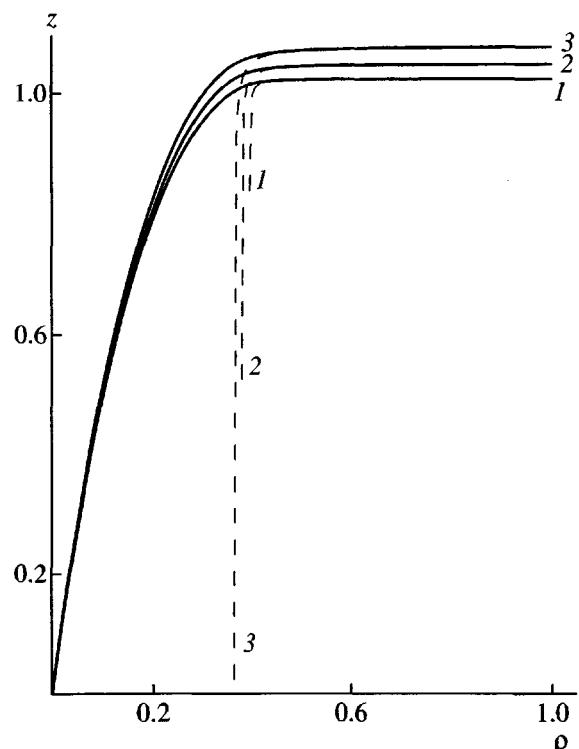


Рис. 1. Зависимость активности z от плотности ρ в равновесной системе циклических молекул. Полужирные линии соответствуют решению уравнения (20) с $N = V\rho/a^3$, штриховые – зависимости, задаваемой приближенными формулами (23), (24). $L/a = (V/a^3)^{1/3} = 14$ (1), 10 (2) и 8 (3).

Для более подробного анализа функции (26) удобно ввести обозначения $\tilde{z}_{1,2} = z_{1,2}\exp(-3/n_0)$ и переписать главный член формулы (26) в виде произведения

$$n\langle K_n \rangle = A(n)B(n)C(n), \quad (26a)$$

где

$$A(n) = nZ(n)\exp(3n/n_0)$$

$$B(n) = \exp[V\chi(z_2) - \chi(z_1)] - (N-n+1)\ln\tilde{z}_2 + (N+1)\ln\tilde{z}_1] \quad (26b)$$

$$C(n) = \left(\frac{V\chi''(z_1) + (N+1)/z_1^2}{V\chi''(z_2) + (N-n+1)/z_2^2} \right)^{1/2}$$

Исследуем теперь по отдельности зависимость каждого из этих множителей от n . Множитель

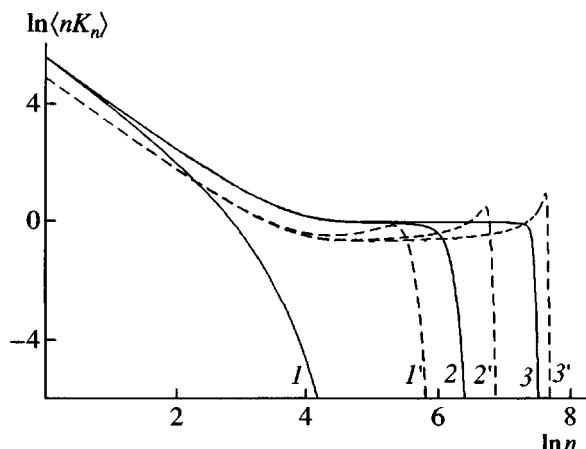


Рис. 2. Распределение циклов $n\langle K_n \rangle$ по числу мономерных единиц в них n . $L/a = 10$; $\rho = 0.6$ (I, I'), 1.2 ($2, 2'$) и 2.4 ($3, 3'$). Сплошные линии соответствуют направленным циклам, штриховые – симметричным.

$A(n)$ в формуле (26а) сильно зависит от n лишь при $n \leq n_0$. Действительно, в противном случае для $Z(n)$ справедлива оценка (16) и $A(n) = \alpha^{-1}$ (т.е. $A(n) = 1$ для направленных циклов и $A(n) = 0.5$ – для симметричных). Далее, если $n < \left(N - \frac{V\rho_{crit}}{a^3}\right)$, множитель $B(n)$ в выражении (26а) почти в точности равен единице (в силу равенства $z_1 \approx z_2 \approx \exp(3/n_0)$); если же n превышает $N - \frac{V\rho_{crit}}{a^3}$ и приближается к N , этот множитель быстро стремится к нулю. Наконец, множитель $C(n)$ при малых n также близок к единице (числитель и знаменатель практически совпадают). В то же время при $n \rightarrow N$, как показывает непосредственный расчет, этот множитель проходит через максимум, величина которого существенно зависит как от значений n_0 и ρ , так и от значения α , что и приводит к существенному различию вида исследуемой функции (26) в зависимости от того, являются рассматриваемые циклы направленными или симметричными.

На рис. 2 приведены определяемые формулой (26) зависимости чисел заполнения от n для приведенного объема $V/a^3 = 10^3$ (т.е. $L/a = 10$) при различных значениях полной плотности мономеров ρ . Таким образом, при $\rho \gg \rho_{crit}$ имеют место две следующие характерные области на зависимости

концентрации мономеров в n -звенных циклах от n . При $n < n_0$, в силу асимптотики (18б)

$$n\langle K_n \rangle = \frac{V}{\alpha a^3} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} n^{-3/2} \exp(3n/n_0), \quad (27)$$

где экспоненциальный множитель может рассматриваться лишь как вызванная конечностью объема системы малая поправка к известной степенной зависимости [4].

При $n > n_0$ множитель $A(n)$ в формуле (26а) не зависит от n и оказывается равным α^{-1} . Следовательно, концентрация “длинных” циклов определяется произведением двух последних множителей (26а), которое оказывается существенно зависящим от того, рассматриваем мы направленные или симметричные циклы.

Для направленных циклов, как видно из рис. 2, характерно отсутствие какой-либо выделенной длины цикла. Доля мономеров в n -звенных циклах является константой, равной единице, вплоть до длины циклов порядка $n \sim N - V\rho_{crit}/a^3$ (т.е. до таких циклов, при образовании которых плотность остатка мономерного материала оказывается докритической), после чего их концентрация быстро становится исчезающей малой за счет быстрого убывания множителя $B(n)$ в формуле (26а).

В случае симметричных циклов зависимость имеет несколько более сложный характер в связи с тем, что произведение последних двух множителей в формуле (26а) оказывается немонотонным. Это произведение близко к единице при малых n , с увеличением n оно растет, проходит через максимум, после чего быстро спадает при $n \rightarrow N$.

Следует отметить, что поскольку для больших циклов числа заполнения весьма малы ($\langle K_n \rangle \leq n^{-1}$ при $n > n_0$ независимо от значений N и V), их флуктуации в любой реальной системе должны быть чрезвычайно велики, и соответственно измерение распределения циклов по длине требует усреднения по весьма большому ансамблю систем (либо по большому времени наблюдения). Этот вывод, как будет показано ниже, полностью подтверждается результатами компьютерного моделирования.

В следующих двух разделах мы приводим результаты компьютерного моделирования описанной выше равновесной системы циклов и

проводим сравнение вида экспериментальной зависимости средних чисел заполнения $\langle nK_n \rangle$ от длины циклов n с вычисленным нами результатом (26а).

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Моделирование системы кольцевых молекул проводили методом Монте-Карло на простой кубической решетке в ячейке с жесткими (отражающими) стенками. Кольцевые молекулы (циклы) подвижны и способны как сливаться друг с другом, образовывая циклы большего размера, так и распадаться на более мелкие. Минимально возможная в системе длина цикла равна трем. В результате локальных движений мономерных звеньев цепей, слияний и разделений (переключений) система приходит к равновесному распределению циклов по числу мономерных единиц в них (по длине).

Мономерные звенья находятся в узлах кубической решетки в базовой ячейке с длиной ребра L . Они объединены в фантомные цепи без исключенного объема и объемных взаимодействий. Для осуществления движений мы воспользовались известной моделью цепи с флюктуирующей длиной связи [15, 16], изменив набор разрешенных векторов связи и убрав условие запрета на многократное занятие узла. Два соседних по цепи мономерных звена связаны между собой вектором связи, разрешенные значения которого ле-

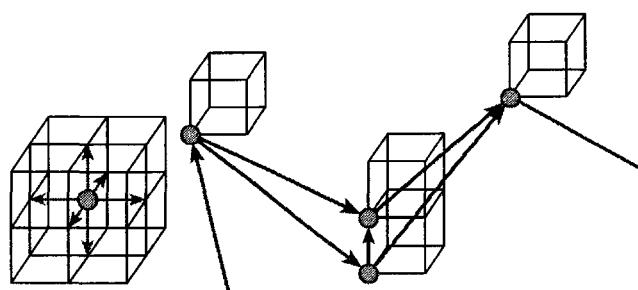
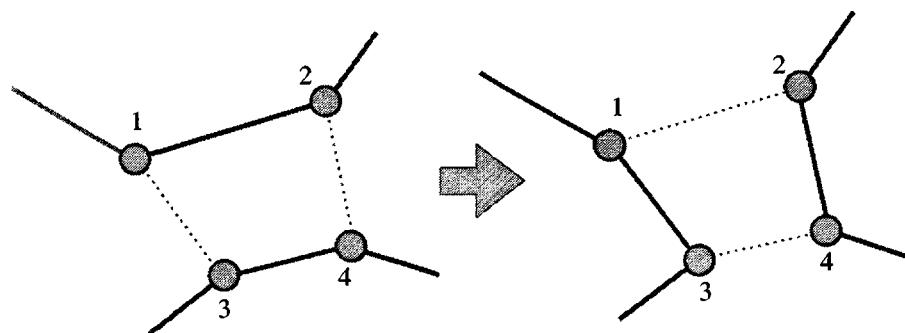


Рис. 3. Модель цепи с флюктуирующей длиной связи на простой кубической решетке: элементарные шаги смещения мономеров в пространстве.

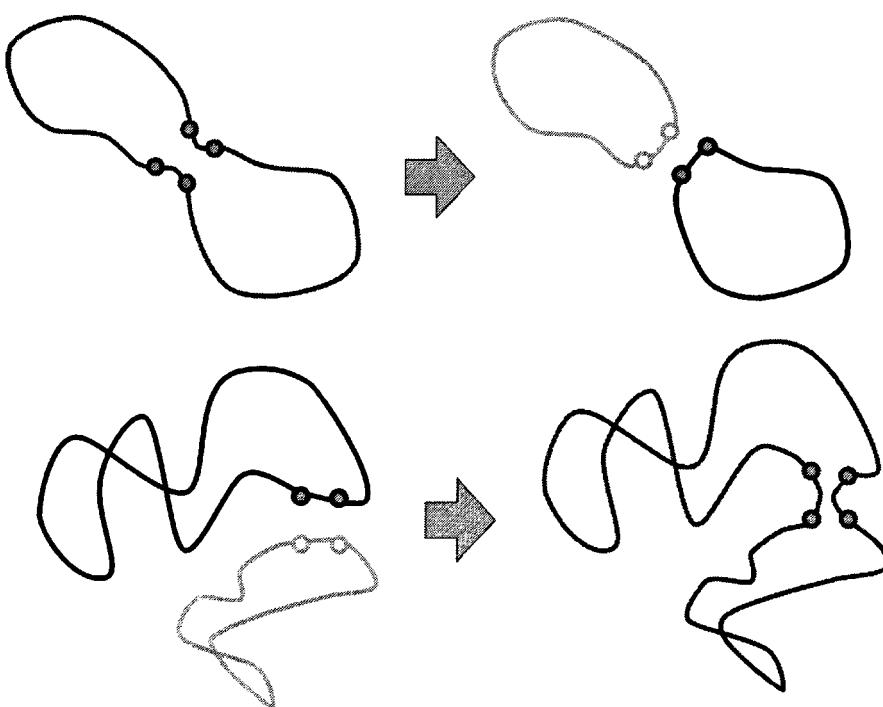
жат в определенном интервале длины $[a_{\min}, a_{\max}]$; набор векторов связи определяет среднюю длину связи a . Мономерные звенья подвижны. Смещение случайно выбранного мономерного звена в одном из шести направлений (выбранном случайно) происходит, если новообразовавшиеся векторы связи лежат в интервале разрешенных длин (рис. 3) и если мономерное звено не выходит за пределы базовой ячейки.

Слияние и разделение циклов осуществляются по-разному в зависимости от того, являются циклы симметричными или направленными. В случае симметричных циклов “переключения” связей производятся в соответствии с алгоритмом, иллюстрируемым схемой



Случайно выбранная связь 1–2 между мономерными звеньями 1 и 2 и связь 3–4 рвутся; вместо них образуются новые связи 1–3 и 2–4. Мономерное звено 3 случайно выбирается из всех мономерных звеньев, с которыми звено 1 может образовать связь разрешенной длины, а звено 4 выбирается (также случайно) из двух соседей третьего звена по цепи. Успех попытки переключения зависит от того, будет ли разрешена

связь между звеньями 2 и 4 (т.е. будет ли расстояние между этими звеньями лежать в интервале $[a_{\min}, a_{\max}]$ и не образуется ли в результате переключения цикл длины менее трех). Если до описанного переключения обе пары мономерных звеньев принадлежали одной цепи, то в результате этого переключения из одного цикла образовалось два, в противном случае два цикла слились в один:



В случае направленных циклов связи имеют начало и конец, т.е. представляют собой векторы, направленные до переключения от мономерного звена 1 к звену 2 и от звена 4 к звену 3, а после переключения – от звена 1 к звену 3 и от звена 4 к звену 2. Различие с описанным выше алгоритмом для ненаправленных циклов состоит в том, что звенья 2 и 4 не выбираются случайно из двух возможностей, а являются последующим по цепи по отношению к звену 1 и предыдущим по отношению к звену 3 соответственно.

После установления в системе равновесия мы изучали распределение циклов по длине. Для накопления статистики проводили большое (порядка 10^5) число измерений. Между двумя последующими измерениями проходило несколько (в среднем по пять) серий движений и переключений. Серия движений включала в себя столько попыток сдвинуть мономерное звено, сколько необходимо для смещения центров масс циклов на расстояние, примерно равное средней длине вектора связи. Серия переключений позволяла в среднем каждому звену хотя бы один раз принять участие в переключении.

В результате моделирования были получены весовые распределения циклов по длине, обсуждению которых посвящен следующий раздел.

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В этом разделе мы представляем результаты компьютерного моделирования равновесной системы циклов в ячейке с жесткими стенками. Как следует из приведенного выше описания компьютерной модели, каждая конкретная моделируемая система задается тремя внешними параметрами – полным числом мономерных звеньев в системе N , размером ячейки моделирования L (в единицах шага решетки) и средней длиной вектора связи a . Однако следует иметь в виду, что не все три рассматриваемых параметра оказывают существенное влияние на поведение системы. Действительно (см. выражение (15) для n_0 и далее), во все результаты, полученные в разделе “Теоретическое рассмотрение”, входит лишь безразмерное отношение размера ячейки к средней длине связи L/a , но не каждая из этих величин по отдельности.

Нами (рис. 4) была проведена проверка того, что пропорциональное (не меняющее их отношения) изменение параметров L и a при фиксированном значении полного числа мономеров N не меняет результирующего распределения циклов по длине. Для определенности мы рассмотрели здесь систему направленных циклов с отношением

$L/a = 10$ и обезразмеренной плотностью $\rho = 0.6$. Значения параметра a были положены равными 4, 7 и 10. На рис. 4а приведены полученные результаты для “чисел заполнения” $n\langle K_n \rangle$. Для большей наглядности на рис. 4б показаны отношения $X_a = n\langle K_n \rangle_a/n\langle K_n \rangle_{10}$ экспериментальных чисел заполнения при $a = 4, 7$ к экспериментальным числам заполнения при $a = 10$, которые в соответствии с теорией должны быть равны единице. Видно, что теоретическое предсказание почти точно выполняется для коротких циклов ($n < 40$), удовлетворительно – для длинных ($40 < n < 300$) и плохо – для сверхдлинных ($n > 300$). Такой результат подтверждает то, что, как было указано выше, фракция макроскопических циклов характеризуется относительно более сильными флуктуациями, в результате чего накопление статистики на “хвосте” распределения требует значительно большего числа измерений.

Таким образом, можно полагать, что распределение циклов по длине в действительности зависит лишь от отношения L/a , и, не ограничивая общность рассмотрения, можно зафиксировать в дальнейшем значение средней длины связи a . Мы выбрали это значение равным 10.

Итак, двумя независимыми параметрами, определяющими распределение циклов в системе по длине, являются отношение размера ячейки к средней длине связи $L/a = \frac{\pi}{\sqrt{6}}n_0^{1/2}$ и безразмер-

ная плотность мономеров $\rho = Na^3/L^3$. На рис. 5 и 6 представлены результаты исследования зависимости распределения циклов по длине от этих двух параметров.

На рис. 5а в двойных логарифмических координатах приведены результаты компьютерного эксперимента для распределения направленных циклов по длине при различных значениях приведенной плотности ρ и фиксированном значении приведенного размера ячейки $L/a = 10$. Видно, что при значениях плотности, не превышающих некоторую критическую величину ($\rho \leq \rho_{crit} \approx 0.4 \pm 0.05$, этим значениям плотности соответствуют кривые 1 и 2) практически весь мономерный материал сосредоточен в “коротких” циклах, длина которых не более $n_0 = (6/\pi^2)(L/a)^2 \approx 60$. При значениях плотности, превышающих ρ_{crit} (кривые 3–5),

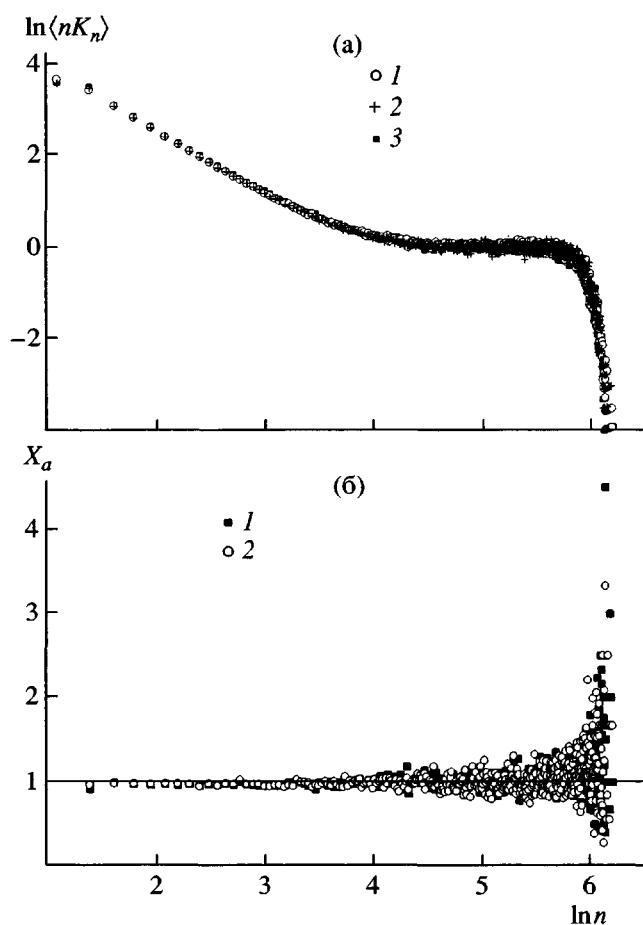


Рис. 4. Весовые распределения циклов по длине $n\langle K_n \rangle(n)$ для системы с направленными циклами (а) и отношения X_a “чисел заполнения” (б), полученные в компьютерном эксперименте. а: $\rho = 0.6$; $L = 40$ (1), 70 (2) и 100 (3); $a = 4$ (1), 7 (2) и 10 (3). б: $a = 4$ (1) и 7 (2) к “числам заполнения” при $a = 10$; $\rho = 0.6$; $L/a = 10$.

избыточный мономерный материал, в соответствии с предсказанием теории, конденсируется в длинные циклы, и на распределении циклов по длине появляется характерное плато, простирающееся от $n \sim n_0$ до $n \sim (L/a)^3(\rho - \rho_{crit})$.

Таким образом, результаты компьютерного эксперимента согласуются с теоретическими предсказаниями во всем, за исключением численного значения критической плотности, которое отличается от теоретического (формула (22)) более чем в 2 раза. Это расхождение объясняется в первую очередь запретом на образование циклов длины 1 и 2 в компьютерном эксперименте, что приводит к уменьшению “емкости” фракции коротких циклов по сравнению с теоретическим результатом. Данный эффект можно компенсиро-

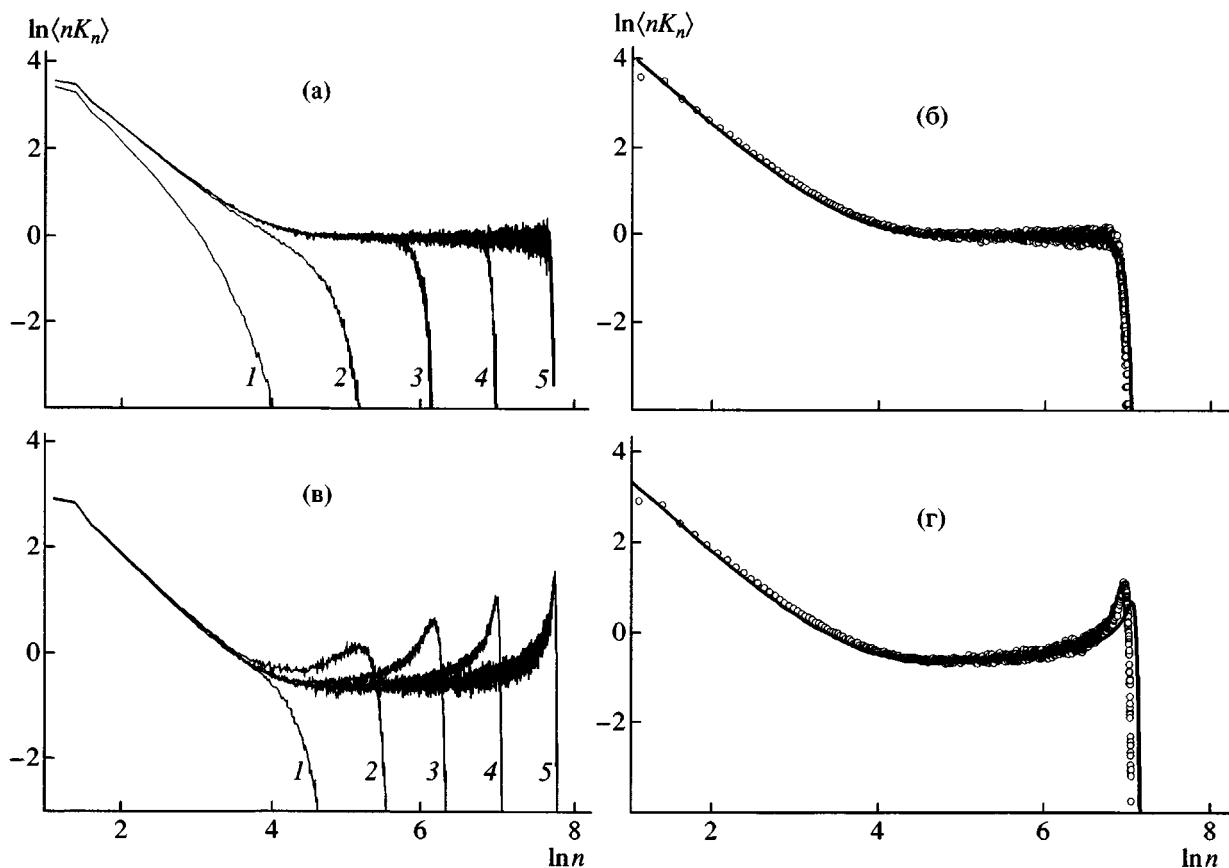


Рис. 5. Полученное в компьютерном эксперименте весовое распределение циклов $n\langle K_n \rangle$ по числу мономеров в них n для системы с направленными (а) и симметричными (в) циклами, а также экспериментальная зависимость $n\langle K_n \rangle$ от n для $L/a = 10$, $\rho = 1.2$ (точки) и соответствующая теоретическая кривая (полужирная линия), задаваемая формулой (26), значение N в которой определялось из условия равенства площадей под кривыми, для направленных (б) и симметричных (г) циклов. а, в: $L = 100$; $a = 10$; $\rho = 0.15$ (1), 0.3 (2), 0.6 (3), 1.2 (4) и 2.4 (5).

вать следующим образом. Будем рассматривать полное число частиц N в формуле (26) как свободную переменную и подберем его таким образом,

чтобы выполнялось условие

$$N_0 = \sum_{n=3}^N n\langle K_{n,N} \rangle_{\text{теор}} \quad (28)$$

(N_0 – реальное экспериментальное число частиц). Если приведенное объяснение верно, возникающая при этом в закритической области невязка $N - N_0$ должна не зависеть от N_0 и равняться полученному в теории результату для концентрации мономеров в одно- и двузвенных циклах:

$$N - N_0 \approx \frac{V}{a^3} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \left(1 + \frac{1}{2^{3/2}} \right) \approx 450, \quad (29)$$

где использована формула (27).

Мы провели описанную выше процедуру “подгонки” затравочного числа частиц N по формуле (28) и получили следующие результаты. Невязка

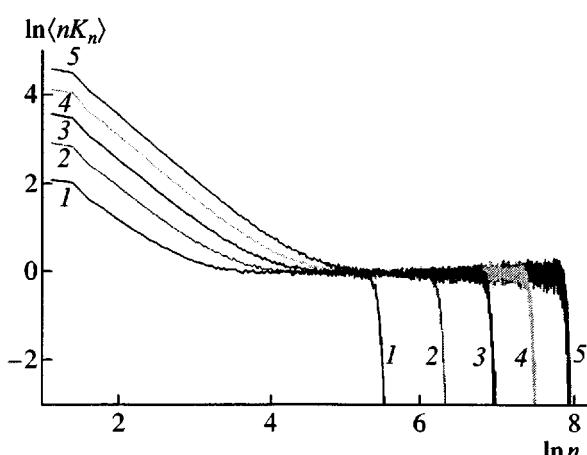


Рис. 6. Весовое распределение циклов $n\langle K_n \rangle$ по числу мономеров в них n . $\rho = 1.2$; $a = 10$; $N = 260$ (1), 616 (2), 1200 (3), 2074 (4) и 3292 (5); $L = 60$ (1), 80 (2), 100 (3), 120 (4) и 140 (5).

числа частиц $N - N_0$ очень слабо зависит от N_0 при $\rho > \rho_{crit}$ и примерно равна $N - N_0 \approx 560 \pm 30$. Видно, что эффект неучета одно- и двузвенных циклов в эксперименте действительно вносит наибольший вклад в расхождение теории с экспериментом. Избыточная невязка объясняется, с одной стороны, тем, что для коротких циклов используемая нами компьютерная модель цепи с флюктуирующими длиной связей не является гауссовой (в особенности для $n = 3$, рис. 5б), и, с другой стороны, приближением теории, связанным с заменой суммы на интеграл в формуле (19). На рис. 5б приведены экспериментальный и теоретический (после "подгонки") графики зависимости чисел заполнения от n для $L/a = 10$ и $\rho = 1.2$. Видно, что согласие теории с экспериментом является в данном случае очень хорошим.

На рис. 5в, 5г представлены аналогичные графики для симметричных (ненаправленных) циклов. На рис. 5в показаны экспериментальные результаты для зависимости $n\langle K_n \rangle$ от n . Характерной особенностью этой системы в полном соответствии с предсказаниями теории является возникновение в закритической области максимума плотности, соответствующего сверхдлинным циклам. Кроме того, видно, что значение критической плотности для симметричных циклов меньше, чем для направленных. Этот результат также согласуется с теоретическими расчетами. Для указанной системы мы также провели "подгонку" теории к эксперименту по формуле (28). На рис. 5г приведены соответствующие экспериментальные кривые для $L/a = 10$ и $\rho = 1.2$. В этом случае согласие теории с экспериментом несколько хуже, чем для направленных циклов. Так, имеется заметная неточность как в определении положения максимума (на 10–20%), соответствующего сверхдлинным циклам, так и в его абсолютной величине (на ~30%).

На рис. 6 в двойных логарифмических координатах представлены результаты компьютерного эксперимента для распределения направленных циклов по длине при приведенной плотности $\rho = 1.2 > \rho_{crit}$ и различных значениях приведенного размера ячейки L/a . Видно, что в области малых циклов наклон кривых практически совпадает. Это соответствует выводу о том, что множитель $\exp(3n/n_0)$ в распределении циклов по длине в этой области (формула (27)) явля-

ется лишь малой поправкой. Отметим также, что по мере увеличения размера ячейки значение n , при которых наблюдается переход от "коротких" циклов к "длинным" и от "длинных" к "сверхдлинным", возрастают.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Итак, в настоящей работе проведен анализ термодинамического равновесия в системе идеальных полимерных циклов и исследованы эффекты конечного объема в такой системе. Показано, что в случае, если плотность конечной системы превышает некоторую фиксированную величину ρ_{crit} , в ней образуются две существенно различные по своим свойствам фракции: фракция коротких (микроскопических) циклов и фракция длинных (макроскопических) циклов, причем характерный размер последних порядка размера всей системы. Установлено также, что распределение длинных циклов по размерам является чрезвычайно широким, т.е. характеризуется аномально большой дисперсией. Более того, в системе направленных циклов вообще нет какого-либо выделенного размера цикла – "большие" циклы разной длины образуются с равной вероятностью. При этом следует отметить, что в то время как предсказания относительно общего вида распределения циклов по длине и кроссоверного размера цикла n_0 хорошо подтверждаются компьютерным экспериментом, значение критической плотности в системе оказывается сильно зависящим от микроскопических особенностей используемых моделей.

В проведенном рассмотрении мы допустили два чрезвычайно существенных упрощения: во-первых, рассматривали идеальную систему, т.е. пренебрегли наличием в системе объемных взаимодействий; во-вторых, ввели полный запрет на обрыв связей и образование в системе линейных молекул. Полезно обсудить, насколько изменяются описанные выше результаты при снятии таких упрощений.

Прежде всего заметим, что в реальных равновесных системах, как правило, константа равновесия реакции образования связи k конечна (пусть даже и очень велика). В термодинамическом пределе (в отсутствие эффектов конечного объема) отно-

шение статистических сумм линейного и циклического полимеров длины n равно, очевидно,

$$Z_{cyc}(n)/Z_{lin}(n) \sim n^{-1} k n^{-3/2}, \quad (30)$$

где множитель k соответствует образованию одной лишней связи при зациклении, множитель n^{-1} – повышению симметрии при образовании связи и, наконец, множитель $n^{-3/2}$ – потере конформационной энтропии цепи за счет того, что ее концы соединены между собой и вынуждены все время находиться вблизи друг друга. Линейные цепи длины n в заметном количестве образуются в системе при $Z_{cyc}(n) \leq Z_{lin}(n)$, т.е. при $n \geq k^{2/5}$.

Вернемся теперь к рассмотрению конечной системы. Напомним, что проведенный выше анализ показывает, что статистические суммы коротких циклов, длина которых меньше кроссоверного значения $n_0 \sim (L/a)^2$, нечувствительны к конечности объема системы. Следовательно, в случае, если константа образования связи k не превышает $(L/a)^5$, линейные цепи начнут доминировать раньше, чем в системе проявятся какие-либо эффекты конечного объема. В противном случае в достаточно плотных системах будет наблюдаться конкуренция длинных циклов и длинных же линейных цепей. Статистические суммы этих двух фракций отличаются множителем $n^{-1}k$ (исчезновение фактора $n^{-3/2}$ связано с тем, что концы линейной цепи независимы друг от друга). Таким образом, естественно ожидать, что макроциклы будут доминировать над линейными макроцепями вплоть до степени полимеризации $n \sim k$.

Что касается учета объемных взаимодействий, то он приведет к изменению скейлинговой зависимости статистической суммы цепи от n лишь для “микроциклов”, для макроскопических циклов $Z(n)$ будет по-прежнему пропорциональна n^{-1} . Поэтому можно ожидать изменения зависимости $n\langle K_n \rangle$ от n при малых значениях n и, следовательно, изменения значения критического размера цикла n_0 при сохранении характерного плато на распределении.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны проф. А. Милчеву (Болгария) и проф. J.-F. Joanny (Франция) за обсужде-

ние результатов, представленных в настоящей работе.

Работа была закончена во время пребывания И.Я. Ерухимовича в Университете г. Майнц. И.Я. Ерухимович благодарит фонд Гумбольдта за поддержку этого визита и проф. К. Биндера за гостеприимство.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лифшиц И.М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1968. Т. 55. № 6. С. 2408.
- Лифшиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
- Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
- Jacobson H., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 12. P. 1600, 1607.
- Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
- Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в статистической химии полимеров. М.: Химия, 1978.
- Wittmer J.P., Milchev A., Cates M.E. // Europhys. Lett. 1998. V. 41. № 3. С. 291.
- Wittmer J.P., Milchev A., Cates M.E. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 2. С. 834.
- Milchev A., Wittmer J.P., Landau D.P. // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. № 3. С. 2959.
- Wittmer J.P., van der Schoot P., Milchev A., Barrat J.L. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 16. С. 6992.
- Ballone P., Jones R.O. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 8. С. 3895.
- Ballone P., Jones R.O. // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. № 17. С. 7724.
- Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965.
- Де Брайн Н.Г. Асимптотические методы в анализе. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
- Carmesin I., Kremer K. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 2819.
- Deutsch H.P., Binder K. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 3. P. 2294.

Finite Volume Effects in the Equilibrium System of Ideal Cyclic Polymers: Theory and Computer Modeling

M. V. Tamm*, N. G. Lisachenko*, I. Ya. Erukhimovich**, and V. A. Ivanov*

**Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

***Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Finite volume effects in the system of ideal cyclic polymers were studied by theoretical methods and computer modeling. In systems with a sufficiently high density, two essentially different fractions of cycles are developed: microscopic (with short lengths as compared with the size of the system) and macroscopic cycles (with their lengths comparable to the size of the whole system). In this case, when the length distribution of short cycles coincides with that known the literature within an accuracy to small corrections (the mean number of cycles with length n is proportional to $n^{-5/2}$), long cycles are characterized by the earlier unknown and abnormally wide length distribution. The profile of the length distribution of long cycles appears to be sensitive to the types of functional groups of reacting monomers.