

УДК 541(64+13):539.2:532.77

ЭФФЕКТИВНЫЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЛАБО ЗАРЯЖЕННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАХ: СВЯЗЬ СО СТРУКТУРНЫМ ПОВЕДЕНИЕМ РАСТВОРА¹

© 2006 г. Л. В. Жеренкова, П. В. Комаров, П. Г. Халатур

Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35

Поступила в редакцию 12.12.2005 г.
Принята в печать 01.03.2006 г.

Для исследования полиэлектролитного раствора использована самосогласованная теория интегральных уравнений в виде комбинированной вычислительной схемы Монте-Карло/PRISM. Изучены статические конформационные и структурные свойства полионов различной жесткости в хорошем растворителе с явным учетом контрионов в широком диапазоне концентраций. Анализ рассчитанных эффективных потенциалов и корреляционных функций подтверждает наличие эффективного притяжения между звеньями заряженного полимера в полуразбавленном и концентрированном растворе, которое при определенных условиях приводит к коллапсу полионов. Показано, что причиной эффективного притяжения является диполь–дипольное взаимодействие ионных пар. Для области перехода полиэлектролита из режима полуразбавленного раствора в концентрированный полученные результаты качественно соответствуют экспериментальным данным и теоретическим предсказаниям. Представлены визуальные изображения конформаций в исследуемой области параметров.

ВВЕДЕНИЕ

Полиэлектролиты остаются одним из наиболее привлекательных объектов научного исследования в течение последних десятилетий в силу их большой значимости в современных технологиях и молекулярной биологии [1, 2]. Возрастающий интерес к конформационному поведению полиэлектролитов обусловлен попыткой теоретического описания сложных явлений в различных биологических процессах [3–5] (например, переход молекулы ДНК в компактное состояние в живой клетке).

В теории полиэлектролитов наибольшее развитие получило изучение одиночной заряженной молекулы или случай предельно разбавленных растворов, в то время как большая часть экспериментальных данных имеется для полуразбавленных и концентрированных растворов, где статистические и динамические структурные факторы из-

меряются методом малоуглового рассеяния [6–10]. В настоящей работе изложены результаты изучения поведения полиэлектролитного раствора в широком диапазоне концентраций. Стимулом к началу этого исследования послужил ряд новых экспериментальных данных по изучению полиэлектролитов при высоких концентрациях, а также мнение о том, что исследование плотных систем внесет определенный вклад в построение строгой теории глобулярного состояния заряженной макромолекулы.

К настоящему времени развито несколько теоретических подходов, описывающих поведение полиэлектролитов в условиях хорошего и плохого растворителей при ненулевой концентрации макромолекул. К ним относятся среднеполевые теории [11], методы, основанные на идеях скейлинга [12, 13] и приближении случайных фаз [14–16]. Предсказания большинства работ [14–18] качественно соответствуют результатам компьютерного моделирования и различных экспериментальных исследований. Однако до сих пор отсутствует строгая количественная теория, не требующая большого числа упрощений и позволяющая учитывать индивидуальное химическое

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32952).

E-mail: zherenkova@mail.ru (Жеренкова Любовь Витальевна).

строение конкретных молекул. В то же время хорошо известно, что свойства полиэлектролитного раствора чувствительны к деталям структуры отдельных макромолекул. Однако скейлинговые и среднеполевые теории не способны одновременно рассматривать дальнодействующий кулоновский потенциал и химическое строение полимерной молекулы.

За последние несколько лет были выполнены исследования, основанные на методиках компьютерного моделирования, которые посвящены изучению свойств полиэлектролитов при ненулевой концентрации [19–23]. Однако компьютерное моделирование встречает серьезные трудности при рассмотрении полиэлектролитного раствора в режиме высокой плотности. В результате приходилось ограничиваться моделированием малого объема раствора с небольшим количеством цепей, что в общем случае может приводить к неправильной оценке свойств макроскопической системы.

Одним из теоретических способов изучения полиэлектролитного раствора, в значительной степени лишенных перечисленных выше недостатков, является микроскопический подход, основанный на обобщении теории интегральных уравнений жидкого состояния на полимерный случай – так называемое PRISM-приближение (Polymer Reference Interaction Site Model). В данной работе воспользуемся гибридным самосогласованным методом, развитым ранее на базе PRISM-приближения и моделирования Монте-Карло (MC/PRISM-метод). Он позволяет получать информацию непосредственно как о статической структуре раствора, так и о конформационном поведении макромолекул, включая визуальную картину наиболее вероятной конформации цепи при заданных условиях.

Равновесные свойства полиэлектролитов в хорошем растворителе изучали как на основе стандартной PRISM-теории [24–29], так и посредством самосогласованного метода MC/PRISM [30–34]. Полученные результаты нашли подтверждение при сравнении с данными прямого компьютерного моделирования и с экспериментальными исследованиями. Однако в работах [30, 31], где применялся комбинированный MC/PRISM-метод, контрионы учитывались неявно. В настоящей работе расчеты основаны на явном учете контрионов.

Кроме этого, мы рассматривали более широкий диапазон плотностей, уделяя особенное внимание наименее изученной области концентраций – полуразбавленным и концентрированным растворам.

Гибридная вычислительная схема MC/PRISM была использована ранее и при изучении энтропийно обусловленного коллапса полимерной молекулы в окружении коллоидных частиц [35]. Необходимость использования такого подхода при изучении гибких и полугибких полимеров объясняется следующим образом. В случае гибких молекул внутримолекулярная и межмолекулярная корреляционные функции являются функционалами друг друга. В стандартной PRISM-теории внутримолекулярная корреляционная функция $w(r)$, которая определяет положения атомов в молекуле, задана априори и не меняется в зависимости от внешних условий. Следовательно, данная теория в строгом смысле применима только к жестким макромолекулам, конформация которых не зависит от температуры, плотности и других параметров [36]. В остальных случаях требуется обоснование, позволяющее не учитывать возможные изменения внутренней структуры молекул полимера. Однако корректный подход к изучению конформационного поведения гибких и полугибких молекул требует самосогласованного определения внутренней структуры индивидуальной молекулы и структуры всего раствора.

В рамках MC/PRISM-теории межмолекулярные корреляционные функции определяются с помощью PRISM-приближения. Затем они используются для вычисления эффективного (индущенного средой) потенциала $\psi(r)$ между звеньями полимерной молекулы. В свою очередь, $\psi(r)$ позволяет определить новую внутримолекулярную корреляционную функцию с помощью моделирования методом Монте-Карло. Соответственно следующий расчет по методу PRISM будет использовать уже перенормированную среднюю внутримолекулярную корреляционную функцию. Многократное повторение этой процедуры приводит к самосогласованному определению структурных и конформационных свойств раствора. В данной работе внутримолекулярная корреляционная функция рассчитывается именно на основе данных компьютерного моделирования.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рассматривается полиэлектролитная система полионы + противоположно заряженные контрионы. Наличие растворителя учитывается неявно, через диэлектрическую проницаемость среды $\epsilon_{dielectric}$. Моделью полииона в данной работе является линейная молекула с равномерно распределенными по ее длине N силовыми центрами диаметром σ_p и длиной жесткой связи $l = \sigma_p$. Контрионы рассматриваются как сферические частицы с $\sigma_c = \sigma_p/3$. Индексы p и c обозначают полионы и контрионы соответственно. Далее диаметр полимерного звена $\sigma \equiv \sigma_p$, используется в качестве единицы длины. Жесткость полимерной молекулы характеризуется персистентной длиной \tilde{l} .

Заряд контриона q_c равен $z_c e$ (e – элементарный заряд, а $|z_\alpha|$ – валентность соответствующей компоненты раствора). Предполагается, что полион является равномерно заряжен, так что каждое звено несет на себе заряд q_p , равный $z_p e f$, где f – доля заряженных звеньев, не зависящая от среднечисленной плотности силовых центров полимера ρ_p , и качества растворителя. В реальной полиэлектролитной цепи с одновалентными диссоциирующими группами этой модели соответствует цепь со средним расстоянием $1/f$ звеньев между соседними зарядами величины $z_p e$. В работе [25] было показано, что такая модель с хорошей степенью точности описывает поведение умеренно заряженных полиэлектролитов. Выбор фиксированной величины f предполагает, что степень диссоциации полиэлектролита постоянна (распределение зарядов в макромолекуле заморожено).

Используемая в работе приведенная плотность мономеров ρ^* определяется как $\rho^* = \sigma_p^{-3} \rho_p$. При этом среднечисленные плотности компонент раствора связаны между собой условием электронейтральности $\rho_p q_p + \rho_c q_c = 0$.

Полный парный потенциал взаимодействия $U_{\alpha\beta}$ между двумя произвольными силовыми центрами α и β ($\alpha, \beta = p, c$) записывается как сумма двух слагаемых

$$U_{\alpha\beta}(r) = u_{\alpha\beta}^{ref}(r) + u_{\alpha\beta}^C(r) \quad (1)$$

Первое включается на малых относительных расстояниях

$$u_{\alpha\beta}^{ref}(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leq (\sigma_\alpha + \sigma_\beta)/2 \\ 0, & r > (\sigma_\alpha + \sigma_\beta)/2 \end{cases} \quad (2)$$

Это слагаемое учитывает исключенный объем и выражается через потенциал твердых сфер. Второе, дальнодействующее, представляет собой кулоновский потенциал

$$u_{\alpha\beta}^C(r) = \begin{cases} 0, & r \leq (\sigma_\alpha + \sigma_\beta)/2 \\ \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{dielectric}r}, & r > (\sigma_\alpha + \sigma_\beta)/2 \end{cases} \quad (3)$$

Приведенные в данной работе расчеты проводили для цепей с количеством звеньев $N=64$. Исследуемая область концентраций отвечает разбавленному, полуразбавленному и концентрированному бессолевому раствору. Мы пренебрегаем возможной зависимостью диэлектрической постоянной от локальной концентрации зарядов и ограничиваемся рассмотрением одновалентных контрионов и полионов (т.е. $z_p = -1$ и $z_c = 1$). Величина f изменялась в диапазоне от 0.1 до 0.4, что соответствует слабо и умеренно заряженным полиэлектролитам.

Поскольку основной целью работы было исследование конформационных свойств полионов, в рассматриваемой модели длина Бъеррума ($l_B = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_{dielectric}k_B T$) фиксирована и выбрана равной 1.16 Å. Это значение взято из двух соображений. Во-первых, исходя из требования устойчивости и хорошей сходимости расчетной схемы во всем диапазоне изучаемых концентраций. Во-вторых, при больших длинах Бъеррума (случай низких температур) теория интегральных уравнений не обеспечивает точного количественного согласия с результатами компьютерного моделирования [36]. Заметим, что для водных растворов при комнатной температуре значение $l_B \sim 7.14$ Å, т.е. энергия электростатического взаимодействия двух зарядов, находящихся на расстоянии 7.14 Å, равна kT .

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ

Поскольку самосогласованный MC/PRISM-подход был подробно описан ранее [35], кратко остановимся на основных его моментах. В основе данного метода лежит микроскопическая PRISM-теория Карро и Швейцера [37], которая хорошо себя зарекомендовала при расчетах равновесных свойств различных полимерных растворов и расплавов. В рамках PRISM-приближения однокомпонентная полимерная система описывается нелинейным интегральным уравнением Орнштейна–Цернике:

$$\begin{aligned} h(r) &= \\ &= \iint_{\mathbf{r}' \mathbf{r}''} w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|) [w(\mathbf{r}') + \rho h(\mathbf{r}'')] d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'', \quad (4) \end{aligned}$$

которое связывает полную корреляционную функцию $h(r)$ ($h(r) = g(r) - 1$, где $g(r)$ – двухчастичная радиальная функция распределения) с прямой корреляционной функцией $c(r)$ и внутримолекулярной корреляционной функцией $w(r)$; ρ – среднечисленная плотность мономеров. Для многоатомных молекул корреляционные функции являются усреднениями по всем входящим в ее состав частицам. В случае двухкомпонентной системы, к которой относится модель, описанная в предыдущем разделе, уравнение (4) можно переписать в матричной форме

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

где

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \begin{bmatrix} \rho_p^2 h_{pp}(r) & \rho_p \rho_c h_{pc}(r) \\ \rho_p \rho_c h_{pc}(r) & \rho_c^2 h_{cc}(r) \end{bmatrix}, \\ \mathbf{C} &= \begin{bmatrix} c_{pp}(r) & c_{pc}(r) \\ c_{pc}(r) & c_{cc}(r) \end{bmatrix}, \quad \mathbf{W} = \begin{bmatrix} \rho_p w_p(r) & 0 \\ 0 & \rho_c w_c(r) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (6)$$

– квадратные симметричные матрицы. Они строятся из плотностей ρ_α , полных $h_{\alpha\beta}(r)$, прямых $c_{\alpha\beta}(r)$ и внутримолекулярных корреляционных функций $w_\alpha(r)$. Символ * обозначает интегральную свертку двух функций $f(r)*g(r) = \int f(|r - r'|)g(r')dr'$.

Матричная функция \mathbf{W} задана, а \mathbf{H} и \mathbf{C} определяются из уравнения (5). Эта система уравнений

содержит две неизвестные матричные функции. Поэтому для ее решения необходимо задать дополнительные взаимосвязи между $c_{\alpha\beta}(r)$, $h_{\alpha\beta}(r)$ и потенциалом межчастичного взаимодействия (1) или, другими словами, уравнение замыкания. В работе [30] было показано, что для полиэлектролитных систем наиболее точным является так называемое молекулярное замыкание Лариа–Бу–Чандлера [38]

$$\begin{aligned} h_{\alpha\beta}(r) &= -1, \quad r \leq \sigma_{\alpha\beta} \\ [\mathbf{W}^* \mathbf{C}^* \mathbf{W}]_{\alpha\beta} &= [\mathbf{W}^*(C^{(ref)} - \mathbf{P})^* \mathbf{W}]_{\alpha\beta} + \\ &+ h_{\alpha\beta}(r) - h_{\alpha\beta}^{(ref)}(r) - \ln \frac{g_{\alpha\beta}(r)}{g_{\alpha\beta}^{(ref)}(r)}, \quad (7) \\ &r > \sigma_{\alpha\beta} \end{aligned}$$

Компоненты матрицы \mathbf{P} определяются как $p_{\alpha\beta} = u_{\alpha\beta}^{(ref)}(r)/kT$. Индекс “ref” обозначает решение уравнения (5), полученное при тех же плотностях, но с использованием потенциала твердых сфер (2) и замыканием Перкуса–Йевика

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

Зная \mathbf{C} и \mathbf{W} , можно вычислить парциальные статические структурные факторы $\hat{S}_{\alpha\beta}(q)$:

$$\hat{S}_{\alpha\beta}(q) = (\mathbf{E} - \hat{\mathbf{W}} \hat{\mathbf{C}})^{-1} \hat{\mathbf{W}}_{\alpha\beta}(q),$$

которые пропорциональны интерференционной (структурной) части интенсивности рассеяния, наблюданной в эксперименте, символ “ $\hat{\cdot}$ ” используется как стандартное обозначение фурье-образов соответствующих функций, а \mathbf{E} – единичная матрица.

В PRISM-теории функция \mathbf{W} задает строение молекул. Для одноцентровых контрионов $\hat{w}_c(q) = 1$. Для полииона, который в нашем случае представляет собой гибкую цепь и следовательно обладает большим числом степеней свободы, точное построение $w_p(r)$ представляет отдельную и трудную проблему. Ее сложность усугубляется тем фактом, что конформация отдельной цепи зависит от окружающих ее соседей. Поскольку рассматривается равновесное состояние раствора, каждому полииону можно сопоставить некую усредненную конформацию и получить ее методом

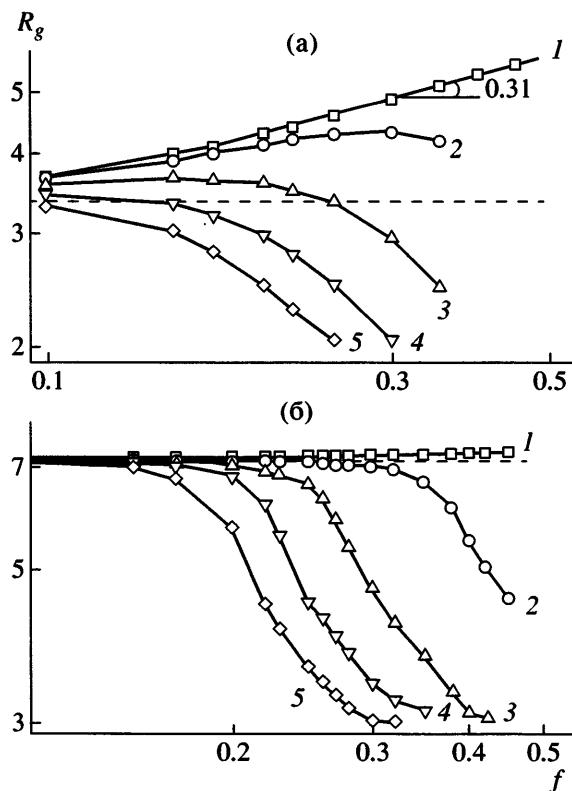


Рис. 1. Зависимость радиуса инерции R_g от доли заряженных звеньев f , построенная в биологарифмических координатах. $\rho^* = 0.0001$ (1), 0.01 (2), 0.04 (3), 0.1 (4) и 0.2 (5); $\tilde{l} = 2.5\sigma$ (а) и 60σ (б). $N = 64$, $l_B = 1.16$.

Монте-Карло посредством численного моделирования гибкой заряженной цепи в приближении бесконечно разбавленного раствора в перенормированном средой эффективном потенциале

$$\Psi_p(r) = -\rho_p k T c_{pp}(r) * S_{pp}(r) * c_{pp}(r)$$

Входящие в этот потенциал значения структурного фактора и прямой корреляционной функции можно взять из решения системы уравнений (5) с замыканием (7).

Перечислим основные шаги используемой самосогласованной MC/PRISM-модели. На первом этапе вычислений генерируется начальное расположение звеньев молекулы полимера с учетом его химической структуры и моделируется наиболее вероятная равновесная конформация. При этом между отдельными звеньями молекулы действует только потенциал жестких сфер, т.е. $\Psi_p(r) = 0$. На основе полученной информации о координатах звеньев можно рассчитать началь-

ную внутримолекулярную корреляционную функцию $w_p(r)$

$$\hat{w}_p(q) = \frac{1}{N} \sum_{p_{i,j}=1}^{N_p} \frac{\sin q l_{ij}}{q l_{ij}},$$

где $l_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ – расстояния между отдельными атомами полимерной цепи. Затем решается система матричных уравнений (5), (7) (численная модель решения аналогична работам [35, 36]) относительно неизвестных функций $c_{\alpha\beta}(r)$ и $h_{\alpha\beta}(r)$ и строятся парциальные структурные факторы $\hat{S}_{cc}(q)$ и $\hat{S}_{pp}(q)$. На основе последнего рассчитывается эффективный потенциал $\Psi_p(r)$. Далее моделируется новая конформация цепи и строится новая внутримолекулярная функция распределения $w_p(r)$. Следующее значение $\Psi_p(r)$ получается методом интегральных уравнений, и вся процедура повторяется до сходимости. Требуемое количество таких итераций обычно колеблется от 2–3 для жестких цепей до 5–6 – для гибких.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана зависимость радиуса инерции R_g полимерной молекулы от доли заряженных звеньев f при различных плотностях ρ^* для гибких ($\tilde{l} = 2.5\sigma$ (рис. 1а)) и полугибких ($\tilde{l} = 60\sigma$ (рис. 1б)) молекул. Штриховые линии отвечают значению радиуса инерции одиночной молекулы R_{g0} в отсутствие кулоновского взаимодействия. В разбавленном растворе ($\rho^* = 0.0001$) гибких полионов (рис. 1а) увеличение доли заряженных звеньев приводит к увеличению размера клубка по закону $R_g \sim f^{0.31}$ в диапазоне $f = 0.2–0.45$. Более слабая (чем предсказанная скейлинговой теорией с показателем 2/3) зависимость объясняется небольшой длиной цепи, выбранной для расчетов ($N = 64$).

Отталкивание одноименно заряженных звеньев молекулы приводит к набуханию клубка. Для полугибкого полиэлектролита (рис. 1б) в разбавленном растворе увеличение f практически не влияет на размер молекулы, что является следствием значительно большей жесткости полиона, чем в случае гибкого полиэлектролита (рис. 1а). Однако в полуразбавленном и концентрированном растворах наблюдается противоположная тенденция – уменьшение размера молекулы с

ростом доли заряженных звеньев. Сначала можно наблюдать немонотонность функции $R_g(f)$ при $\rho^* = 0.01$ и 0.04 (рис. 1а), затем при больших плотностях функция становится убывающей. Для полугибких полимеров (рис. 1б) это происходит уже при $\rho^* = 0.01$. Для гибких полионов значения радиуса инерции лежат ниже R_{g0} для всех f при $\rho^* = 0.2$, для полугибких – при всех $\rho^* > 0.01$. Можно говорить об эффективном ухудшении растворителя, хотя никакие гидрофобные взаимодействия в вычислениях не рассматриваются. На первый взгляд, этот факт кажется парадоксальным, поскольку увеличение числа заряженных звеньев должно увеличивать отталкивание между ними и приводить к набуханию клубка. Вместе с тем наличие эффективного внутримолекулярного притяжения между звеньями полионов в полуразбавленном растворе уже было отмечено в ряде работ [20, 22, 39]. Чтобы подробнее обсудить возможные причины такого нетривиального поведения полизелектролита в полуразбавленном растворе, а именно переход молекулы в глобулярное состояние с ростом заряда на ней, рассмотрим другие характеристики системы.

На рис. 2 представлены эффективные потенциалы $\Psi_p(r)$ для полионов при различных значениях доли заряженных звеньев f для молекул с персистентной длиной $\tilde{l} = 2.5\sigma$ при $\rho^* = 0.0001$ (рис. 2а) и $\rho^* = 0.04$ (рис. 2б). В случае разбавленного раствора эффективный потенциал положителен при всех r для любого значения f , что, очевидно, приводит к набуханию молекулы. С увеличением доли заряженных звеньев существенно возрастают значения эффективного потенциала в области контакта звеньев и при малых расстояниях между звеньями полиона. Однако уже при $r > 30$ значения потенциалов почти не различаются. Иную картину можно видеть для полуразбавленного раствора при $\rho^* = 0.04$. Значения эффективного потенциала $\Psi_p(r)$ положительны только при совсем малых расстояниях для $f = 0.1$, а при больших значениях доли заряженных звеньев эффективный потенциал отрицателен во всем диапазоне межзвенных расстояний. Увеличение f приводит к значительному усилению эффективного притяжения между звеньями полимера, причем не только на малых расстояниях, но и при довольно больших r .

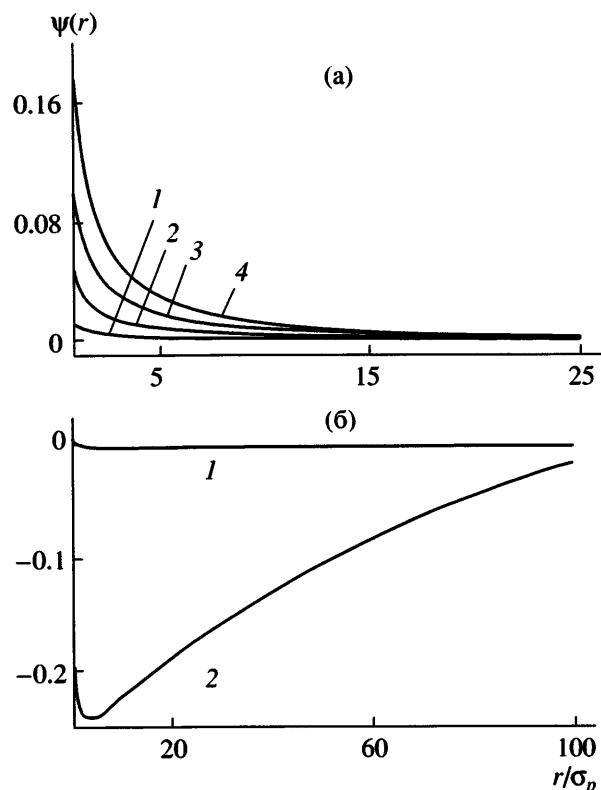


Рис. 2. Эффективные потенциалы при $f = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4) и $\rho^* = 0.0001$ (а), 0.04 (б). $N = 64$, $\tilde{l} = 2.5\sigma$, $l_B = 1.16$.

Одной из возможных причин возникновения эффективного внутримолекулярного притяжения является образование ионных пар, когда контрионы “конденсируются” на контрионах полимерной цепи. Понятие ионных пар применимо для слабо заряженных систем, когда можно считать, что ассоциируют именно точечные заряды. Образующаяся полимерная молекула с редко расположеннымми вдоль цепи ионными парами называется иономером [40]. В сильно заряженной цепи реализуется другой режим, называемый конденсацией контрионов. Следует отметить, что в данной работе рассматривается набор параметров, исключающий режим конденсации контрионов на полионах. Увеличение суммарного заряда на полионе приводит к увеличению концентрации контрионов вблизи полимерной молекулы и к образованию ионных пар. Ионные пары взаимодействуют по типу диполь–диполь. Это взаимодействие отвечает притяжению, когда у диполей есть возможность обрести нужную взаимную ориентацию [41]. Например, в расплаве иономерных

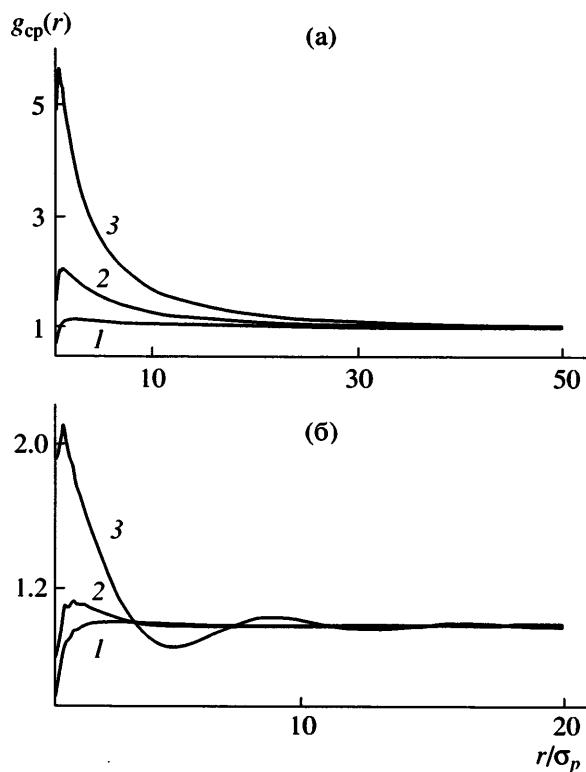


Рис. 3. Парные корреляционные функции контрион–полион $g_{cp}(r)$ при $f = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3) и $\rho^* = 0.0001$ (а), 0.1 (б). $N = 64$, $\tilde{l} = 2.5\sigma$.

молекул возникает мультиплетная структура, когда ионные пары образуют агрегаты.

Появление ионных пар хорошо видно из анализа перекрестной корреляционной функции. На рис. 3 показаны парные корреляционные функции контрион–полион $g_{cp}(r)$ для двух значений приведенной плотности $\rho^* = 0.0001$ (эффективный потенциал положительный) и 0.1 (случай отрицательного эффективного потенциала) при различных суммарных зарядах на полимере. Как в разбавленном, так и в полуразбавленном режимах наблюдается увеличение значений функции $g_{cp}(r)$ в области контакта контриона и полимерного звена и при малых расстояниях. В полуразбавленном растворе (рис. 3б) при $f = 0.3$ появляются дальние корреляции, что свидетельствует о значительном росте взаимной упорядоченности полионов и контрионов. Из рис. 3 явно следует, что образование ионных пар характерно как для разбавленного, так и для полуразбавленного растворов, в то время как эффективное внутримолекулярное притяжение возникает только в полуразбавленном и концентрированном растворах. Этот

факт можно объяснить следующим образом. Образование диполей идет интенсивней при $\rho^* = 0.1$, поскольку в этом случае число контрионов вблизи полиона существенно больше, чем при $\rho^* = 0.0001$. Действительно, число контрионов, находящихся в некотором заданном интервале расстояний $[\sigma_{cp}, R]$ от полиона, можно примерно оценить по формуле

$$n = \rho^* \int_{\sigma_{cp}}^R 4\pi r^2 g_{cp}(r) dr$$

Это число, очевидно, существенно больше для $\rho^* = 0.1$, следовательно, число образовавшихся ионных пар также больше для полуразбавленного, чем для разбавленного раствора. В случае разбавленного раствора (рис. 3а) формирующиеся ионные пары находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга. Поскольку диполь–дипольное взаимодействие является короткодействующим, эффективного притяжения между звеньями полимера не возникает. В этом случае доминирует кулоновское отталкивание между одноименно заряженными мономерами полиона.

Иная ситуация возникает в полуразбавленном растворе. Количество сформировавшихся ионных пар становится достаточным для того, чтобы диполь–дипольное взаимодействие оказалось доминирующим и привело к сильному сжатию полимера. С другой стороны, следует учитывать и взаимодействие между ионными парами, принадлежащими различным полионам. Это взаимодействие может приводить к возникновению эффективного межмолекулярного притяжения, или к процессу агрегации ионных пар по типу микрофазного разделения в блок-сополимерах. Однако этого следует ожидать при очень высоких плотностях, значительно превышающих концентрации полуразбавленных растворов (для тех значений f , которые рассматриваются в данной работе). Ниже этот вопрос будет обсужден более подробно. Пока же отметим, что при достаточно больших значениях доли заряженных звеньев $f > 0.3$ (рис. 1б) наблюдается значительное ослабление зависимости $R_g(f)$ в области больших плотностей. Возможная причина такого конформационного поведения полионов состоит в усилении межмолекулярного эффективного притяжения вследствие диполь–дипольного взаимодействия между ионными парами различных полимеров.

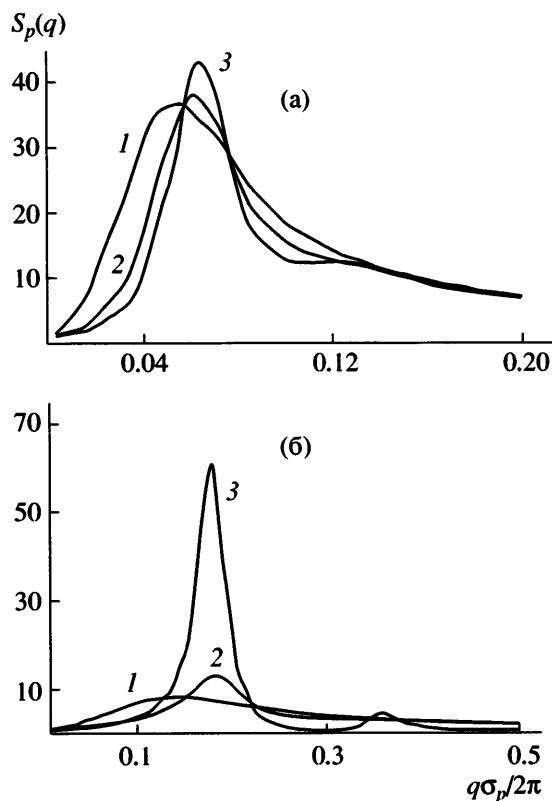


Рис. 4. Полимерные структурные факторы $\hat{S}_{pp}(q)$ при $f = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3) и $\rho^* = 0.01$ (а), 0.2 (б). $N = 64$, $\tilde{l} = 2.5\sigma$, $l_B = 1.16$.

Статистическая структура полиэлектролитного раствора характеризуется поведением парциальных структурных факторов (выражения (6)). На рис. 4 представлены полимерные структурные факторы $\hat{S}_{pp}(q)$ при различных значениях доли заряженных звеньев f для гибких молекул ($\tilde{l} = 2.5\sigma$) в полуразбавленном растворе при $\rho^* = 0.01$ (рис. 4а) и 0.2 (рис. 4б). Заметим, что плотность $\rho^* = 0.2$ отвечает верхней области режима полуразбавленного раствора для рассматриваемой длины полимера. Однако корректный критерий для определения границы полуразбавленного и концентрированного режимов определим ниже. Полимерный структурный фактор $\hat{S}_{pp}(q)$ при $\rho^* = 0.01$ демонстрирует хорошо известную тенденцию в поведении при увеличении суммарного заряда на цепи. Положение “малоуглового пика” пика q^* смещается в сторону больших значений волнового числа q с ростом доли заряженных звеньев. Такое поведение структурного фактора неоднократно обсуждалось в ряде

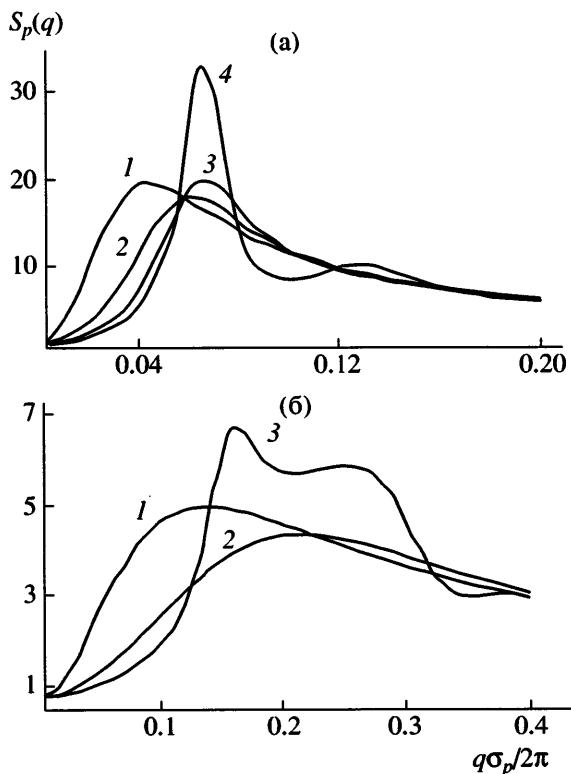


Рис. 5. Полимерные структурные факторы $\hat{S}_{pp}(q)$ при $f = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4) и $\rho^* = 0.01$ (а), 0.2 (б). $N = 64$, $\tilde{l} = 60\sigma$, $l_B = 1.16$.

работ [24, 25] и является универсальным в области разбавленных и полуразбавленных растворов. Иную тенденцию можно наблюдать при $\rho^* = 0.2$. Сначала положение пика на структурном факторе смещается в сторону больших значений q , а затем при $f = 0.3$ наблюдается резкое увеличение интенсивности с незначительным смещением пика в область меньших q . Также при $f = 0.3$ появляется четко выраженный второй пик небольшой интенсивности. Это свидетельствует о том, что степень упорядоченности в растворе растет. Характерный масштаб системы, определяемый как $r^* = 2\pi/q^*$, равен примерно $6\sigma_p$, т.е. в одной корреляционной полости находится одна глобула. Возможно, что рост упорядоченности в системе при данной плотности происходит за счет увеличения числа ионных пар, стабилизирующих глобулярное состояние полимера.

Рассмотрим особенности полимерного структурного фактора для полугибких молекул с persistentной длиной $\tilde{l} = 60\sigma$. На рис. 5 представле-

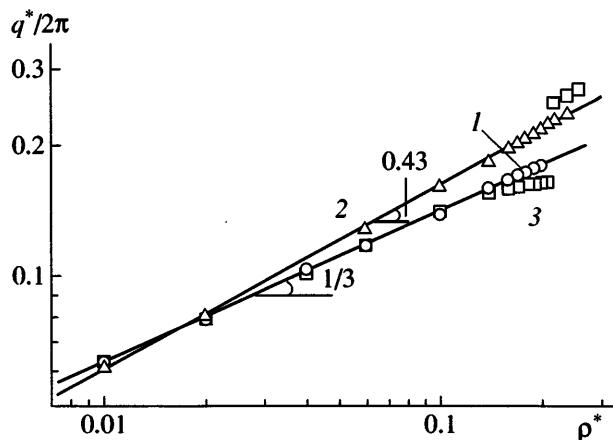


Рис. 6. Зависимость положения первого пика q^* на полимерном структурном факторе $\hat{S}_{pp}(q)$ от плотности ρ^* , построенная в билогарифмических координатах: $\tilde{l} = 2.5\sigma$ (1), 60σ (2, 3) и $f = 0.3$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3). $N = 64$, $l_B = 1.16$.

ны полимерные структурные факторы $\hat{S}_{pp}(q)$ при различных значениях доли заряженных звеньев f для $\rho^* = 0.01$ (рис. 5а) и 0.2 (рис. 5б). В случае полугибких молекул нехарактерная особенность структурного поведения полиэлектролитного раствора проявляется уже при $\rho^* = 0.01$. Здесь наблюдается та же тенденция, что и в случае гибких полионов при $\rho^* = 0.2$. При достижении определенного значения f пик перестает смещаться в сторону больших значений волнового числа. При этом наблюдается резкое увеличение амплитуды и незначительный сдвиг положения пика в область меньших q . Одновременно появляется второй пик структурного фактора $\hat{S}_{pp}(q)$ с небольшой амплитудой. Этот эффект еще сильнее виден при $\rho^* = 0.2$ (рис. 5б). Очевидно, что с ростом суммарного заряда на полимере происходят существенные структурные изменения в полиэлектролитном растворе. Чтобы проанализировать эти изменения, полезно одновременное исследование структурных факторов и конформационного поведения молекул.

Рассмотрим, как для полугибких молекул ($\rho^* = 0.2$) изменения структурной характеристики раствора с ростом f (рис. 5б) связаны с изменением радиуса инерции молекул R_g (рис. 1б). При тех значениях f , когда первый (и в большинстве случаев единственный) пик структурного фактора смещается в область больших значений волно-

вого числа, размер молекулы уменьшается незначительно. Понижение упорядоченности в системе происходит благодаря экранировке кулоновского взаимодействия между полионами. При $f = 0.3$, когда первый пик смешен в область меньших q и одновременно появляется второй пик, размер полимерной молекулы значительно уменьшается, и клубок переходит в глобулярное состояние. Концентрация заряда (частично скомпенсированного контрионами, находящимися внутри глобулы) в существенно меньшем объеме, приводит к тому, что усиливаются дальние взаимодействия между глобулами, что ведет в свою очередь к повышению порядка в растворе и смещению первого пика в сторону меньших q .

Рассмотрим концентрационную зависимость статической структуры раствора на примере зависимости положения первого пика q^* на структурном факторе $\hat{S}_{pp}(q)$ от плотности ρ^* . Рисунок 6 демонстрирует поведение функции $q^*(\rho^*)$ при двух значениях доли заряженных звеньев $f = 0.2$ и 0.3 для полугибкой цепи и при $f = 0.3$ для гибкой цепи. Для полиэлектролитной системы в условиях хорошего растворителя верна следующая скейлинговая формула [42]: $q^* \sim \rho^v$, где $v = 1/3$ и $1/2$ для разбавленных и полуразбавленных растворов соответственно. Однако на рис. 6 представлены результаты для плотностей, более высоких, чем рассмотренные в работе [42].

Для гибких цепей при $f = 0.3$ расчеты дают зависимость $q^* \sim \rho^{1/3}$, что является типичным скейлинговым поведением полуразбавленных полиэлектролитов в плохом растворителе. В нашем случае при рассмотрении умеренно заряженного полиэлектролита при высоких концентрациях полуразбавленного режима фактически реализуются условия эффективно плохого растворителя, как было показано ранее. Поэтому полученное скейлинговое соотношение не является неожиданным и совпадает с достаточно распространенным пониманием поведения полуразбавленных растворов в условиях плохого растворителя. Для полугибких молекул ($\tilde{l} = 60\sigma$) при $f = 0.2$ также наблюдается монотонное возрастание функции $q^*(\rho^*)$ по закону $q^* \sim \rho^{0.43}$. Заметим, что в этом случае при рассмотренных значениях плотности качество растворителя эффективно ухудшается весьма незначительно (рис. 1б). Показатель $v = 0.4 - 0.44$ был неоднократно получен в экспе-

риментальных работах для полуразбавленного полиэлектролитного раствора в условиях хорошего растворителя [10]. И теоретические и экспериментальные работы предсказывают для гибких полиэлектролитов в хорошем растворителе монотонное скейлинговое поведение функции $q^*(\rho^*)$ по закону $q^* \sim \rho^v$ без каких-либо сингулярностей во всем диапазоне концентраций. Наши расчеты для двух наборов параметров, рассмотренных выше, качественно соответствуют известным соотношениям. Иное поведение предсказывает зависимость $q^*(\rho^*)$ для полугибких молекул при $f = 0.3$. Из рис. 1б следует, что в этом случае реализуются условия эффективно плохого растворителя (напомним, что качество растворителя при рассматриваемых условиях не связано с наличием гидрофобных взаимодействий). Этот нетривиальный результат требует более детального обсуждения в силу своей новизны.

Показатель $v = 1/3$, нехарактерный для области полуразбавленного раствора, а также дальнейшее ослабление концентрационной зависимости положения первого пика на $\hat{S}_{pp}(q)$ до $v = 1/7$ с последующим резким скачком в область концентраций (где показатель $v = 1/4$) обнаружены экспериментально [10] и теоретически [43] при рассмотрении полуразбавленных и концентрированных гибкоцепных полиэлектролитных растворов в плохом растворителе. Иными словами, поведение функции $q^*(\rho^*)$ в случае умеренно заряженного полугибкого полиэлектролита в эффективно плохом растворителе (при достаточно большой плотности) аналогично поведению этой функции для гибкоцепного сильнозаряженного полиэлектролита с гидрофобными взаимодействиями. Для гибких полиэлектролитов в плохом растворителе, согласно работам [10, 43], резкий переход от слабой зависимости $q^*(\rho^*)$ в область больших q^* с отличным степенным законом (аналогичный переходу на рис. 6) связан с переходом к концентрированному (или гелеподобному) раствору. В гелеподобном режиме пик на структурном факторе имеет отличную от полуразбавленного раствора физическую природу. Ниже по аналогичному критерию будут разделяться режимы полуразбавленного и концентрированного растворов. При этом согласно расчетам, будем считать, что область значений $\rho^* > 0.22$ соответствует концентрированному режиму (при рассматриваемой длине полимера). Как и в предыдущих случаях,

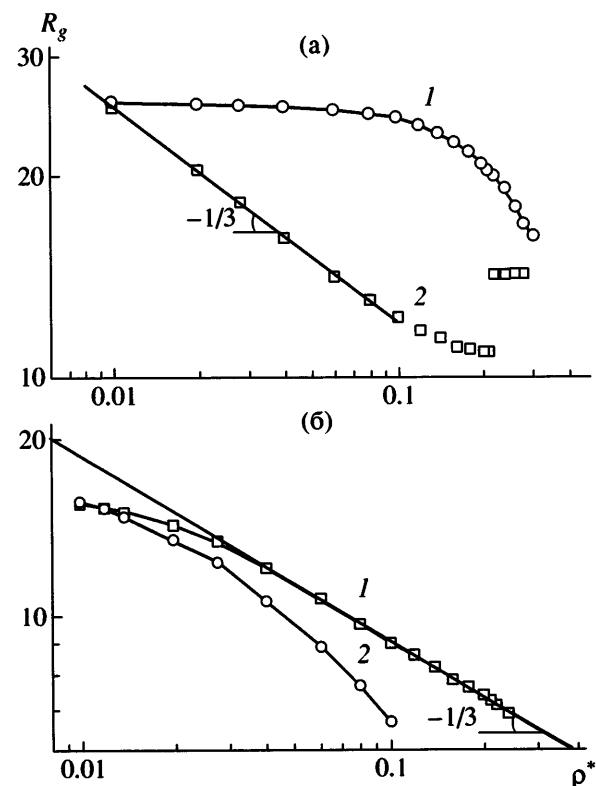


Рис. 7. Зависимость радиуса инерции R_g от плотности ρ^* , построенная в билогарифмических координатах. а: $\tilde{l} = 60\sigma$, $f = 0.2$ (1) и 0.3 (2); б: $\tilde{l} = 2.5\sigma$, $f = 0.25$ (1) и 0.3 (2). $N = 64$, $l_B = 1.16$.

рассмотрим структурные изменения в растворе на фоне конформационных изменений полионов.

На рис. 7а показана зависимость радиуса инерции R_g от плотности ρ^* при двух значениях доли заряженных звеньев f для полугибких полимеров ($\tilde{l} = 60\sigma$). Нетривиальность поведения функции $R_g(\rho^*)$ при $f = 0.3$ связана, очевидно, с особенностями функции $q^*(\rho^*)$ при тех же параметрах. Размер макромолекулы сначала уменьшается с ростом плотности по закону $R_g \sim \rho^{-1/3}$, затем наблюдается постепенное ослабление зависимости $R_g(\rho^*)$ и скачкообразное увеличение R_g при достижении области концентраций, где зависимость размера цепи от плотности отсутствует. Этот эффект имеет место при плотности $\rho^* = 0.22$, соответствующей переходу к концентрированному раствору. Аналогичное поведение было предсказано для гибких полиэлектролитов в плохом растворителе [43] на основе скейлинговой теории. Однако в от-

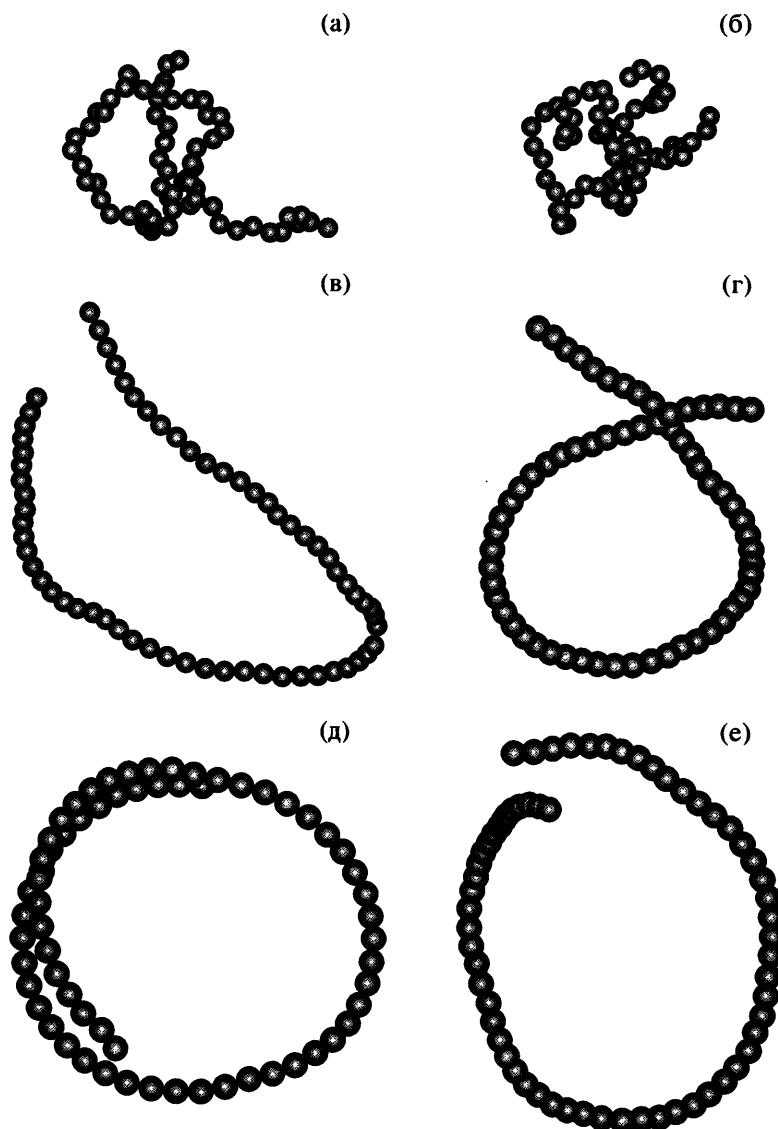


Рис. 8. Конформации полионов при $\tilde{l} = 2.5\sigma$ (а, б), 60σ (в–е) и $\rho^* = 0.04$ (а, в), 0.1 (г), 0.2 (д) и 0.24 (б, е).

личие от результатов работы [43], проведенные расчеты показывают, что размер полионов в концентрированном режиме остается существенно меньшим, чем размер одиночной молекулы, звенья которой взаимодействуют только с потенциалом жестких сфер. Следует, однако, заметить, что рассматривается система, которая физически во многом отличается от изучаемой в работе [43]. Следовательно, можно говорить только о качественном соответствии тенденций и особенностей рассматриваемых полиэлектролитных растворов.

Таким образом, переход в концентрированный режим для полугибкого полиэлектролита при

$f = 0.3$ связан с качественными структурными перестройками в растворе, о чем свидетельствует скачок функции $q^*(\rho^*)$, и с резкими конформационными изменениями, что следует из зависимости $R_g(\rho^*)$. Попытаемся объяснить полученный результат на основе принятого предположения о доминирующей роли взаимодействия ионных пар по типу диполь–дипольного взаимодействия. С ростом плотности концентрация контрионов вблизи полиона возрастает, что способствует росту числа ионных пар. Диполь–дипольное взаимодействие между ионными парами, принадлежащими одному и тому же полиону, усиливается, что приводит к уменьшению размера полиона и к ослаблению зависимости положения “малоуг-

лового" пика на структурном факторе от плотности. Однако при достаточно большой плотности, близкой к концентрации гелеподобного режима, становятся существенными диполь-дипольные взаимодействия между ионными парами различных молекул, которые в этом случае располагаются на достаточно близком расстоянии друг от друга. При этом начинается процесс формирования ионных кластеров и появляется физически отличный от характерного для полуразбавленного режима пик на структурном факторе при больших волновых числах.

Процесс зарождения ионных кластеров также сопровождается скачкообразным увеличением размера полииона. Для подробного исследования этого интересного явления требуются более детальные расчеты, относящиеся к области концентрированных растворов. Что касается полугибких полиэлектролитов с меньшим числом заряженных звеньев, то зависимость $R_g(\rho^*)$ – монотонно убывающая (рис. 7а для $f = 0.2$). На рис. 7б показана функция $R_g(\rho^*)$ для гибких полионов при двух значениях доли заряженных звеньев $f = 0.25$ и 0.3 . При $f = 0.25$ в диапазоне плотностей $\rho^* = 0.03–0.25$ радиус инерции убывает с ростом плотности по закону $R_g \sim \rho^{-1/3}$; при $f = 0.3$ зависимость оказывается более сложной. Но в обоих случаях кривые носят монотонно убывающий характер и не имеют скачков во всем диапазоне исследуемых значений плотности, так же как и зависимость $q^*(\rho^*)$ при тех же условиях.

Используемый в данной работе гибридный метод MC/PRISM позволяет получить визуальное изображение наиболее вероятных конформаций полионов при данных параметрах. Рассмотрим, как меняется конформация полимерной молекулы при изменении плотности для гибких ($\tilde{l} = 2.5\sigma$) и полугибких ($\tilde{l} = 60\sigma$) полиэлектролитов при $f = 0.3$. Сконцентрируем внимание на конформационном поведении полугибких полимеров в области перехода полуразбавленный–концентрированный раствор. На рис. 8 показаны конформации гибкого полииона при $\rho^* = 0.04$ (рис. 8а) и 0.24 (рис. 8б). Как видно, в глобулярном состоянии гибкий полион принимает почти сферическую форму, практически неизменную во всем диапазоне значений плотности, в котором молекула остается глобулой. Следующие четыре изображения соответствуют полугибким полимерам при

различных величинах плотности. При $\rho^* = 0.2$, вблизи перехода в концентрированный режим, глобула принимает тороидальную конформацию. В концентрированном режиме при $\rho^* = 0.24$ наиболее вероятной конфигурацией полииона является форма незамкнутого эллипса. Тороидальные конформации типичны для жестких и полугибких молекул в условиях плохого растворителя. Поскольку при больших значениях плотности растворитель эффективно становится плохим, образование тороидальных конформаций не является неожиданным в случае полугибких полионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем анализа различных корреляционных функций, рассчитанных на основе самосогласованного варианта теории интегральных уравнений, изучены статические структурные свойства полиэлектролита в хорошем растворителе в широком диапазоне значений плотности от разбавленного до концентрированного растворов. Изменения структурных характеристик раствора сопоставлялись с конформационным поведением полионов при тех же условиях.

Конформационные характеристики были получены на основе расчета радиусов инерции полимерных молекул и путем визуального изображения наиболее вероятных конформаций полионов. Детальные расчеты обнаружили наличие эффективного притяжения между звеньями заряженного полимера в полуразбавленном и концентрированном растворах. Нетривиальное поведение полиэлектролита в этих режимах заключается в переходе молекулы в глобулярное состояние с ростом заряда на ней. Поскольку наличие гидрофобных взаимодействий и достижение режима конденсации контрионов на полионах не рассматривались в данной работе, наиболее вероятная причина эффективного притяжения между одновременно заряженными звеньями цепи состоит в диполь-дипольном взаимодействии ионных пар. Поведение структурного фактора полимерной компоненты подтверждает процесс образования ионных кластеров.

Изучены особенности перехода полиэлектролита из режима полуразбавленного раствора в концентрированный. Обоснован критерий, позволяющий разделять эти состояния на основе ка-

чественных изменений в структуре полимерного раствора и во внутримолекулярной структуре полионов.

При высокой концентрации, когда растворитель может оказаться эффективно плохим, несмотря на отсутствие гидрофобных взаимодействий, структурное и конформационное поведение умеренно заряженных полиэлектролитов аналогично поведению сильнозаряженных в плохом растворителе. В частности, в данной работе обнаружены тороидальные конформации полугибких полионов, характерные для полиэлектролитов в плохих растворителях.

В настоящей работе мы ограничились рассмотрением слабо и умеренно заряженных молекул, в то время как случай сильнозаряженных полиэлектролитов также представляет большой интерес, особенно при изучении свойств биологических макромолекул, таких как ДНК. Эти системы будут объектом наших дальнейших исследований, выполненных на основе методов компьютерного моделирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hara M.* Polyelectrolytes: Science and Technology. New York: Marcel Dekker, 1993.
2. *Oosawa F.* Polyelectrolytes. New York: Marcel Dekker, 1971.
3. *Волькенштейн М.В.* Молекулярная биофизика. М.: Наука, 1981.
4. *Mandel M.* // Polyelectrolytes. Dordrecht: Riedel, 1993.
5. Biological Polyelectrolytes / Ed. by Veis A. New York: Marcel Dekker, 1970.
6. *Ermil B.D., Amis E.J.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 22. P. 6937.
7. *Shibayama M., Tanaka T.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 23. P. 9392.
8. *Moussaid A., Schosseler F., Munch J.P., Candau S.J.* // J. phys. II. France. 1993. V. 3. P. 573.
9. *English A.E., Tanaka T., Edelman E.R.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 23. P. 10606.
10. *Waigh T.A., Ober R., Williams C.E., Galin J.-C.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 6. P. 1973.
11. *Muthukumar M.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. № 12. P. 7230.
12. *Dobrynin A.V., Colby R.H., Rubinstein M.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 1859.
13. *Dobrynin A.V., Rubinstein M., Obukhov S.P.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 2974.
14. *Donley J.P., Rudnik J., Liu A.J.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 4. P. 1188.
15. *Borue V.Yu., Erukhimovich I.Ya.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 12. P. 3240.
16. *Ерухимович И.Я.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1994.
17. *Yethiraj A.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 3. P. 1184.
18. *Gonzales-Mozuelos P., Olvera de la Cruz M.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 8. P. 3145.
19. *Stevens M.J., Kremer K.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 17. P. 4717.
20. *Stevens M.J., Kremer K.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 4. P. 1669.
21. *Schafer H., Seidel C.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 28. P. 6658.
22. *Chu J.C., Mak C.H.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 5. P. 2669.
23. *Miska U., Holm C., Kremer K.* // Langmuir. 1999. V. 15. № 12. P. 4033.
24. *Shew C.-Y., Yethiraj A.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 1. P. 676.
25. *Shew C.-Y., Yethiraj A.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 13. P. 5706.
26. *Dymitrowska M., Belloni L.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 11. P. 4659.
27. *Криксин Ю.А., Халатур П.Г., Хохлов А.Р.* // Математическое моделирование. 2000. Т. 12. № 10. С. 110.
28. *Жеренкова Л.В., Криксин Ю.А., Талицких С.К., Халатур П.Г.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1240.
29. *Hofmann T., Winkler R. G., Reineker P.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 22. P. 10181.
30. *Shew C.-Y., Yethiraj A.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 11. P. 5437.
31. *Yethiraj A.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 19. P. 3789.
32. *Shew C.-Y., Yethiraj A.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 19. P. 8841.
33. *Shew C.-Y., Yethiraj A.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 6. P. 2830.

34. Zherenkova L.V., Khalatur P.G., Yoshikawa K. // Macromol. Theory Simul. 2003. V. 12. № 5. P. 339.
35. Khalatur P.G., Zherenkova L.V., Khokhlov A.R. // Europhys. J. B. 1998. V. 5. № 5. P. 881.
36. Березкин А.В., Комаров П.В., Талицких С.К., Халатур П.Г. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 804.
37. Curro J.G., Shweizer K.S. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 3. P. 1842.
38. Laria D., Wu D., Chandler D. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 14. P. 4444.
39. Dymitrowska M., Belloni L. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 25. P. 6633.
40. Ionomers: Characterization, Theory and Application / Ed. by Schlick S. New York: CRC Press, 1996.
41. Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 2. С. 113.
42. De Gennes P.G., Pincus P., Velasco R., Brochard F. // J. phys. Paris. 1976. V. 37. № 9. P. 1461.
43. Dobrynin A.V., Rubinstein M. // Macromolecules. 2001. V. 36. № 3. P. 1964.

Effective Intramolecular Interactions in Weakly Charged Polyelectrolytes: Relation to Structural Behavior of Solution

L. V. Zherenkova, P. V. Komarov, and P. G. Khalatur

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

Abstract—A self-consistent integral equation theory in the form of a hybrid Monte Carlo/PRISM computation scheme was used to study a polyelectrolyte solution. The static conformational and structural properties of polyions of different rigidities in a good solvent were studied with explicit allowance for counterions over a wide concentration range. An analysis of the calculated effective potentials and correlation functions confirms the presence of effective attraction between units of the charged polymer in semidilute and concentrated solutions, this attraction leads to the collapse of polyions under certain conditions. It was shown that the cause of effective attraction is the dipole–dipole interaction of ion pairs. For the region of polyelectrolyte transition from the semidilute to the concentrated state of solution, the results qualitatively agree with experimental data and theoretical predictions. Visualized images of conformations in the test range of parameters are given.