

УДК 678.01:5

**ВЫЧИСЛЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ В ЛИНЕЙНЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО**

A. K. Крон, O. B. Птицын

Проблема влияния объемных эффектов взаимодействий (дальнего порядка) на конфигурационные свойства макромолекул имеет первостепенное значение для понимания свойств молекул полимеров в хороших растворителях и в особенности для понимания свойств молекул полиэлектролитов. Наряду со строгой статистической теорией объемных эффектов [1—4], применимой в случае, когда эти эффекты малы, и приближенными теориями [5—7], развитыми для произвольных объемных эффектов, за последние годы был предпринят ряд попыток прямого расчета влияния объемных эффектов на конфигурации макромолекул при помощи метода Монте-Карло (см. [8—10]). Этот метод состоит, как известно, в определении усредненных характеристик статистической системы путем случайной выборки большого числа различных возможных состояний этой системы и вычислении усредненных по этим состояниям величин.

В цитированных работах, выполненных методом Монте-Карло, получен целый ряд интересных результатов, однако использованные в них варианты метода либо учитывают только силы отталкивания (а не силы притяжения) между сегментами цепи [8, 9], либо вынуждены ограничиваться рассмотрением сравнительно коротких цепей (с числом звеньев $N = 50$) [10, 11]. В настоящей работе предлагается вариант метода, использующий представления об эффективном исключенным объеме сегмента и позволяющий на этой основе провести расчеты для цепей с существенно большими N при учете как сил отталкивания, так и сил притяжения. Полученные результаты сопоставлены с результатами, следующими из точной и приближенных статистических теорий объемных эффектов.

Метод расчета

В наших расчетах каждое состояние цепи моделируется ломаной линией на трехмерной кубической решетке с шагом $a = 1$. Следовательно, каждый отрезок ломаной имеет единичную длину и один из следующих наборов проекций на оси прямоугольной системы координат: $(1, 0, 0)$; $(-1, 0, 0)$; $(0, 1, 0)$; $(0, -1, 0)$; $(0, 0, 1)$; $(0, 0, -1)$. Каждый такой отрезок моделирует сегмент цепи, состоящий из одной или нескольких (см. ниже) мономерных единиц. Учет взаимодействий дальнего порядка должен включать в себя подсчет доли конфигураций ломаной линии, в которых она пересекает сама себя, или два ее отрезка сближаются на расстояние порядка шага решетки (так как речь идет о короткодействующих силах).

В работах [8, 9] считалось, что конфигурация ломаной, при которых она пересекает сама себя, запрещены, так как при этом два атома попадают в одну и ту же точку, а все остальные конфигурации имеют равные статистические веса. Очевидно, что это эквивалентно учету только сил отталкивания между сегментами полимерной цепи, что приводит к очень большим объемным эффектам: эффективный исключенный объем v (см. ниже) оказывается при этом порядка a^3 . В работе [10] учитывалось, кроме того, что попаданию двух точек ломаной в соседние узлы соот-

вветствует больший статистический вес, что эквивалентно учету также сил притяжения, но приводит к необходимости ограничиться малыми N из-за быстрого увеличения разброса получаемых результатов с ростом N .

Предлагаемое нами видоизменение метода состоит в следующем. Ввиду того что функция распределения $f(r_{ij})$ для расстояния r_{ij} между i -ым и j -ым сегментами практически не изменяется в малой области ω , в которой потенциал взаимодействия между ними $U(r_{ij})$ отличен от нуля, объемные эффекты практически зависят не от конкретного вида потенциала, а лишь от эффективного исключенного объема [4–3]

$$v = \int_{\omega} (1 - e^{-U(r)/kT}) d\vec{r} \quad (1)$$

(одинакового для любой пары сегментов). Поэтому можно выбрать любой удобный вид $U(r)$, лишь бы он давал правильное v и достаточно быстро убывал с ростом r . В частности, хотя в действительности в область ω попадают несколько узлов решетки, в которых $e^{-U/kT} \neq 1$, можно считать, что $e^{-U/kT} = 1$ во всех узлах, кроме центрального узла области ω , соответствующего самопересечению ломаной, в котором $e^{-U/kT} = q$, где согласно формуле (1)

$$\frac{v}{a^3} = 1 - q. \quad (2)$$

Таким образом, в предлагаемом варианте метода самопересекающие конфигурации ломаной не отбрасываются, а учитываются со статистическим весом q^m (m — число самопересечений), что позволяет увеличить число имеющих не нулевой статистический вес ломаных при больших N , по сравнению с прежними методами.

При помощи быстродействующей электронной счетной машины БЭСМ-2 Вычислительного центра ЛОМИ АН СССР, используя датчик случайных чисел (и частично программу случайных чисел), было построено на кубической решетке 2 600 случайных ломаных, состоящих из 200 сегментов каждая. Координаты конца каждого сегмента сравнивались с координатами концов всех предыдущих сегментов и в случае совпадения всех трех координат статистический вес соответствующей конфигурации умножался на q . Были получены следующие величины: 1) величина

$$Q = \sum_{i=1}^{2600} q^{m_i}, \quad (3)$$

пропорциональная статистической сумме цепи; 2) средний квадрат расстояния между концами цепи

$$\bar{h}^2 = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^{2600} h_i^2 q^{m_i}, \quad (4)$$

3) средний квадрат радиуса инерции цепи

$$\bar{R}^2 = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^{2600} R_i^2 q^{m_i}. \quad (5)$$

Здесь h_i и R_i — соответственно расстояние между концами и радиус инерции i -й цепи, причем радиус инерции вычисляется по известной формуле

$$R_i^2 = \frac{1}{N} \sum_{p=1}^N (\rho_{0p})_i^2. \quad (6)$$

$(\rho_{0p})_i$ — расстояние между p -ым сегментом и центром тяжести i -й цепи), а суммирование производится по всем случайным ломанным).

Исследовали цепи, состоящие из 50, 100 и 200 отрезков (сегментов), а значение параметра q брали равными от 1,0 (отсутствие объемных эффектов) до 0,8. Результаты для $q < 0,8$ и $N > 200$ получить пока не удалось, так как с уменьшением q и ростом N резко возрастает разброс полученных значений. Действительно, например, при $N = 300$ среднее значение m превышает 100 и m довольно сильно колеблется около этого значения. Поэтому при небольших q статистические веса ло-

манных испытывают очень сильные колебания, так что лишь немногие испытания дают заметный вклад в Q и другие суммы. Однако, поскольку один сегмент может включать в себя несколько мономерных единиц, полученные результаты относятся не только к коротким цепям, но и к более длинным цепям с небольшими объемными эффектами.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены полученные зависимости величины $\alpha_h^2 = \bar{h}^2 / h_0^2$, от параметра $v\sqrt{N} / a^3 = (1 - q)\sqrt{N}$, характеризующего величину объемных эффектов (\bar{h}_0^2 — значение \bar{h}^2 при $q = 1$, т. е. в отсутствие объемных эффектов). Интересно, что точки, соответствующие $N = 50$, 100 и 200, в

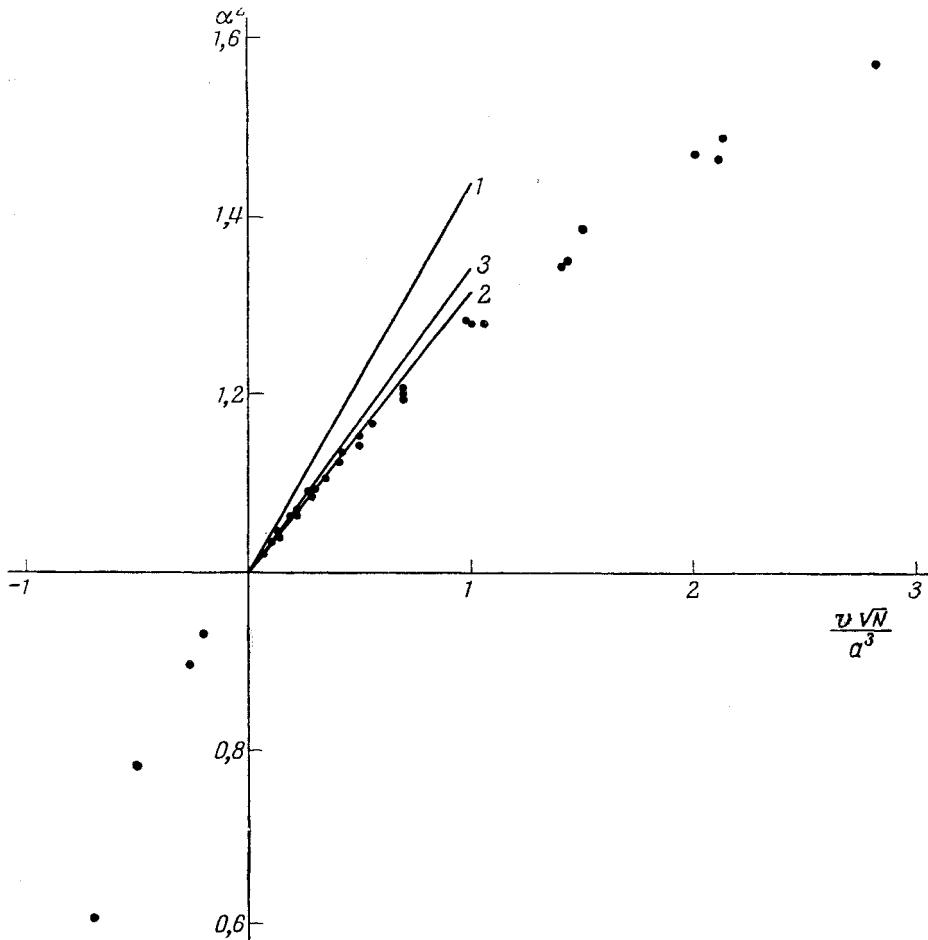


Рис. 1. Зависимость $\alpha_h^2 = \bar{h}^2 / \bar{h}_0^2$ для кубической решетки от $v\sqrt{N} / a^3$:
1, 2, 3 — начальные наклоны кривых соответственно для бесконечной гауссовой цепи и для цепей на кубической решетке с $N = 50$ и $N = 100$

пределах разброса ложатся на одну кривую, так что при рассматриваемых N «коэффициент набухания» цепи α , в соответствии с предсказаниями статистической теории, зависит от параметра $v\sqrt{N} / a^3$, а не от v и N по отдельности.

Результат точного расчета вблизи θ -точки (т. е. при малых $v\sqrt{N} / a^3$) имеет вид:

$$\alpha_h^2 = 1 + p \frac{v\sqrt{N}}{a^3}, \quad (7)$$

где для гауссовой цепи

$$p = \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \int_{1/N}^1 \frac{(1-x)}{\sqrt{Vx}} dx. \quad (8)$$

Для бесконечной гауссовой цепи формула (8) дает $p = 0,444$ (см. прямую I на рис. 1), что несколько больше, чем начальный наклон кривых, рассчитанных методом Монте-Карло для конечных N на кубической решетке. Для конечных гауссовых цепей формула (8) дает $p = 0,35$, при $N = 50$ и $p = 0,375$ при $N = 100$.

Можно показать, что для цепей на кубической решетке

$$p = \frac{1}{N^{3/2}} \sum_{k=1}^{N/2} (N - 2k + 1) \sum_{l=0}^k \sum_{m=0}^{k-l} \frac{(2k)!}{(l!)^2 (m!)^2 [(k-l-m)!]^2 6^{2k}} \cdot \\ \cdot \left[N - 6(N-k)! \left(\frac{2}{3} \right)^{N-2k} \sum_{r=0}^{1/2N-k} \sum_{n=0}^{N-2k-2s} \right] \frac{r^2}{s! (s+r)! (N-2k-2s-r)! 4^{2s+r}}, \quad (9)$$

откуда путем суммирования на БЭСМ-2 получаем $p = 0,315$ при $N = 50$ и $p = 0,342$ при $N = 100$ (см. прямые 2 и 3 на рис. 1). Эти наклоны хорошо согласуются с результатами, вычисленными методом Монте-Карло. Таким образом, небольшое отличие начального наклона кривой, полученной методом Монте-Карло, от теоретического наклона для бесконечной гауссовой цепи, объясняется влиянием соударений между близкими сегментами цепи, роль которых уменьшается с ростом N . Как показывают приведенные выше оценки p , поправка на соударения близких сегментов, как и следовало ожидать, до некоторой степени зависит от модели цепи.

Величины $\alpha_R^2 = \bar{R}^2 / \bar{R}_0^2$ во всех случаях оказались в пределах разброса (составляющего несколько процентов) совпадающими с α_R^2 . Это не противоречит результатам точной теории, согласно которым p для α_R^2 всего на 4% меньше, чем для α_h^2 .

На рис. 2 приведены зависимости от $(3/2\pi)^{3/2} (v\sqrt{N}/a^3) \equiv z$ функций от a и $v\sqrt{N}/a^3$, которые, согласно различным приближенным теориям [5—7], должны быть постоянными, причем используются значения α , вычисленные методом Монте-Карло. Из рисунка видно, что величина $0,75(\alpha^5 - \alpha^3)/z$, постоянство которой следует из теории Флори [5], весьма заметно возрастает с ростом z . Величина $[(\alpha^2 - 1)(\alpha^2 + 0,33)^{3/2}]/2,06\alpha^2 z$, постоянство которой следует из теории Курата, Штокмайера и Ройга [7], уменьшается с ростом z , а величина $\{[4,7(\alpha^2 - 1) + 1]^{1/2} - 1\}/9,45 z$, постоянство которой следует из теории одного из нас [6], растет с ростом z , хотя и вдвое медленнее, чем $0,75(\alpha^5 - \alpha^3)/z$. Непосредственное сравнение численных значений a , полученных методом Монте-Карло, со значениями, вычисленными при помощи приближенных теорий, не имеет смысла, так как приближенные теории относятся к бесконечной гауссовой цепи, а вычисления методом Монте-Карло — к конечным цепям на кубической решетке (см. выше, обсуждение начального наклона).

На рис. 3 приведена зависимость от N вычисленной нами величины $\ln Q/Q_0$ (Q_0 — значение Q при $q = 1$, т. е. при $v = 0$, пропорциональной свободной энергии цепи). Из рисунка видно, что эта зависимость близка к

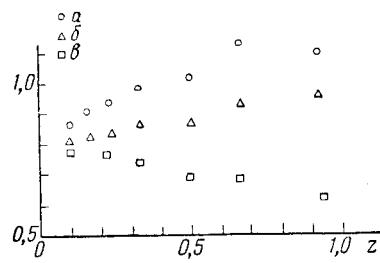


Рис. 2. Зависимость от z величин, постоянство которых следует из различных приближенных теорий:

$$a = 0,75(\alpha^5 - \alpha^3)/z; b = -\{[4,7(\alpha^2 - 1) + 1]^{1/2} - 1\}/9,45; c = \{[a^2(a^2 + 0,33)^{3/2}]/2,06a^2z\}$$

линейной (ср. [12]), что согласуется с развитой нами ранее [12] точной теорией, согласно которой

$$Q = Q_0 e^{-AvN/a^3 + f(v\sqrt{N}/a^3)} \quad (10)$$

(A — константа), причем при $v\sqrt{N}/a^3 \ll 1$ $f(v\sqrt{N}/a^3) \sim v\sqrt{N}/a^3$ и при любых не очень малых N $f(v\sqrt{N}/a^3) \ll AvN/a^3$. Кривизна кривых, а также несколько различный ход кривых, соответствующих различным N ,

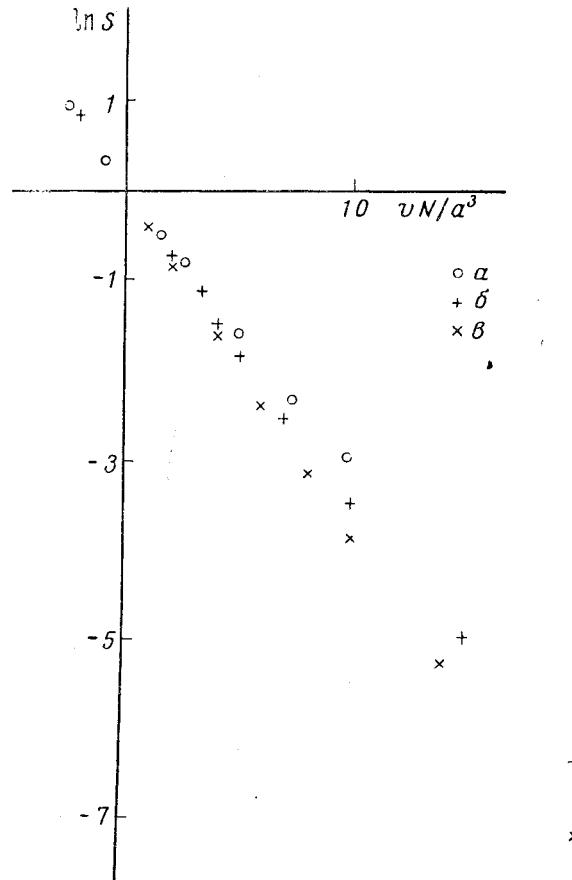


Рис. 3. Зависимость $\ln Q / Q_0$ от vN / a^3 :

$a - N = 50$, $b - N = 100$, $c - N = 200$.
Точки получены методом Монте-Карло.

отражают влияние члена $f(v\sqrt{N}/a^3)$, который, очевидно, должен приводить к тому, что кривые при больших N должны идти ниже, чем при малых N , а при данном N — отклоняться от прямых в сторону оси абсцисс.

Выводы

1. Предложен вариант метода Монте-Карло для расчета взаимодействий дальнего порядка в полимерной цепи, основанный на введении эффективного исключенного объема сегмента.

2. Получена зависимость коэффициента набухания цепи α от $v\sqrt{N}/a^3$ при $N = 50, 100$ и 200 и v/a^3 от 0 до $0,2$. Показано, что при исследованных v/a^3 и N/a^2 , в соответствии с результатами приближенных статистических теорий зависит от $v\sqrt{N}/a^3$, а не от v/a^3 и N по отдельности.

3. Показано, что средний квадрат расстояния между концами цепи и средний квадрат радиуса инерции примерно одинаково увеличиваются при увеличении $v\sqrt{N}/a^3$.

4. Получена зависимость свободной энергии цепи от N и показано, что эта зависимость близка к линейной, что согласуется с результатами точной статистической теории.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 VI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Zimm, W. Stockmayer, M. Fixman, J. Chem. Phys., **21**, 1716, 1953.
2. M. Fixman, J. Chem. Phys., **23**, 1656, 1955.
3. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., **2**, 390, 1960.
4. H. Venoit, S. Subirana, W. Kriegbaum, J. Chim. phys. et. phys.-chim. biol., **59**, 1097, 1963.
5. P. Flory, Principles of polymer Chemistry, N. Y., 1953.
6. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., **1**, 715, 1959.
7. M. Kurata, W. Stockmayer, M. A. Roig, J. Chem. Phys., **33**, 151, 1960.
8. F. Wall, T. Erpenbeck, J. Chem. Phys., **30**, 634, 1959.
9. F. Wall, S. Windwer, P. Gans, J. Chem. Phys., **37**, 1461, 1962.
10. F. Wall, I. Mazur, Ann. N. Y. Acad. Sci., **89**, 608, 1961.
11. M. Fisher, B. Hiley, J. Chem. Phys., **34**, 1253, 1961.
12. A. K. Крон, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., **5**, 397, 1963.

CALCULATION OF VOLUME EFFECTS IN LINEAR POLYMER CHAINS BY THE MONTE-CARLO METHOD

A. K. Kron, O. B. Ptitsyn

Summary

A variant of the Monte-Carlo method has been proposed for calculating long range interaction in a polymeric chain, based on the introduction of the effective excluded volume of the segment. A relation between the swelling coefficient of the chain α and the expression $v\sqrt{N}/a^3$ for $N=50, 100$ and 200 and v/a^3 from 0 to 0.2 has been obtained. It has been shown that for the v and N values investigated a^2 depends upon the value of $v\sqrt{N}/a^3$ and not upon v and N separately. The mean square of the end to end distance of the chain and the mean square of the radius of inertia increase to about the same extent with increase in $v\sqrt{N}/a^3$. A dependence of the free energy of the chain upon N has been derived and it has been shown that this dependence is close to linear, in agreement with the results of the exact statistical theory.