

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1969

УДК 678.01:53

## РАСЧЕТ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО ДЛЯ БЕЗРЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ

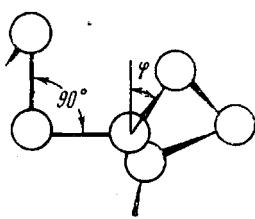
Л. А. Моргеништерн, А. М. Ельяшевич

В работах [1, 2] были рассчитаны конформационные свойства различных модельных цепей на кубической решетке. Возникает вопрос, не влияют ли особенности той или иной решеточной модели на полученные результаты. Координаты молекулы в растворе не соответствуют какой-либо решетке; аналитические теории, описывающие поведение молекул в растворе, также используют безрешеточную модель. Использование решеточных моделей для изучения объемных эффектов объясняется лишь простотой расчетов и затратой относительно малого количества машинного

времени. Так, если для решеточных моделей удалось построить цепочки длиной 2000 звеньев, то для безрешеточной модели — лишь 90 звеньев.

В работе [3] была предпринята попытка отказаться от решеточной модели: последовательно чередовались поворотные изомеры, соответствующие шагам на кубической и тетраэдрической решетках. Результаты этой работы качественно расходятся со всеми опубликованными данными для решеточных моделей. Однако характер выбранной модели, а также недостаточная длина рассчитываемых цепочек ( $N < 80$ , где  $N$  — число звеньев) не позволили считать вопрос о соотношении решеточной и безрешеточной моделей выясненным. В работе [4] была рассчитана безрешеточная модель — модель жемчужного ожерелья с числом звеньев в цепочке  $N < 90$ . И снова недостаточная длина цепей ограничивала возможности сравнения обеих моделей.

Рис. 1. Модель жемчужного ожерелья. Валентный угол  $90^\circ$ , вращение вокруг связей свободное



В нашей работе произведены расчеты безрешеточной модели с фиксированным валентным углом и произведено непосредственное сравнение результатов с данными для решеточных моделей.

### Экспериментальная часть

В качестве модели полимерной цепи была выбрана модель жемчужного ожерелья (рис. 1). В этой модели каждому звену отвечает бусина определенного диаметра. Бусины соединены бесстесненными связями единичной длины. Фиксирован валентный угол, равный  $90^\circ$ , вращение в цепи задавалось свободным. В расчетах использовали вариант метода Монте-Карло, предложенный А. К. Кроном [5], и применяющийся в работах [1, 2]. Этим методом при помощи электронных вычислительных машин (ЭВМ) случайным образом строили цепочки. Рассматривали только те конформации, в которых расстояние между всеми звеньями превышает  $2r$  ( $r$  — радиус бусины).

Большую часть машинного времени в составленной программе занимает проверка полученной конформации на «самопересечение», так как для этого необходимо вычисление  $N^2$  расстояний между звеньями. Новое звено пристраивали к уже разрешенной конфигурации, поэтому новая конформация могла оказаться запрещенной только в том случае, когда пристраиваемое звено «пересечется» с одним из  $N^2$  предшествующих ему звеньев цепочки. Для того чтобы не вычислять  $N^2$  расстояний, вос-

пользуемся следующим обстоятельством. Если некоторое звено  $i$  находится от звена  $k$  на расстоянии, большем  $2r + ml_0$  ( $m$  — целое,  $l_0$  — эффективная длина связи, равная отношению расстояния между концами максимально вытянутой цепочки к числу связей в ней), то не только звено  $k$  не пересекается со звеном  $i$ , но и  $m$  звеньев, соседних по цепи с  $k$ -м звеном, также наверняка не пересекутся с  $i$ -м звеном. В процессе счета сначала определяли расстояние между пристраиваемым звеном и ближайшим к нему по цепи звеном, с которым может быть пересечение. Если это расстояние  $L$  оказалось большим  $2r + l_0$ , то следующим просматривалось звено, отстоящее от просматриваемого на  $m$  звеньев, где  $m$  определяли по формуле:

$$m = E\left(\frac{L - 2r}{l_0}\right), \quad (1)$$

где  $E(p)$  — целая часть числа  $p$ . Затем определяли расстояние между  $i$  и  $k+m$  звеньями, проводили проверку на пересечение, определяли следующее проверяемое звено и эту процедуру повторяли до проверки всей цепочки. При этом среднее число звеньев  $t$ , расстояние до которых нам надо вычислить, определяется соотношением:

$$t = \frac{kN}{\sqrt{\langle R^2 \rangle}}, \quad (2)$$

где  $k$  — коэффициент порядка единицы;  $\langle R^2 \rangle$  — средний квадрат радиуса инерции цепочки.

Поскольку при наличии объемных эффектов  $\langle R^2 \rangle \sim N^{1.2}$ , то  $t$  растет с ростом длины цепочки примерно как  $N^{0.4}$ . Следовательно, указанный метод резко сокращает число проверяемых на пересечение пар звеньев.

### Результаты и их обсуждение

На ЭВМ БЭСМ 3М и М-20 были рассчитаны цепочки с числом звеньев  $N = 47, 107, 197, 407$  при различных значениях диаметра бусины  $d$  от 0,53

Результаты расчетов методом Монте-Карло

$d$	$m_0$	$N$	$n^+ \times 10^{-3}$	$n^- \times 10^{-3}$	$x$	$\langle h^2 \rangle / N$	$6 \langle R^2 \rangle / N$	$\langle h^2 \rangle / \langle R^2 \rangle$	$\eta$	$a^2$
0,53	2	47	18,3	5,8	0,52	1,76	1,66	6,35	0,126	1,28
		107	27,7	10,3	0,46	2,10	2,21	6,25		
		197	76,5	36,1	0,36	2,30	2,02	1,85	0,16	1,37
0,69	2	47	53,6	17,4	0,51	2,48	2,30	6,5		
		107	35,7	14,4	0,43	2,77	2,62	6,5		
		197	106,4	52,3	0,34	3,20	3,11	6,2		
0,875	2	47	57,7	30,3	0,31	3,20	2,10	6,6	0,20	1,5
		107	17,4	6,2	0,47	2,90	2,61	6,7		
		197	100,2	45,4	0,38	3,18	2,89	6,6		
1,047	2	47	155,0	76,8	0,33	3,18	2,41	6,6	0,27	1,75
		107	31,7	10,2	0,51	2,67	2,94	6,5		
		197	72,5	30,2	0,41	3,17	3,46	6,4		
1,185	2	47	59,1	26,8	0,37	3,71	3,03	6,8	0,37	2,15
		107	14,4	4,9	0,57	3,18	2,80	6,5		
		197	85,3	29,7	0,48	3,82	3,53	6,5		
1,25	2	47	84,1	35,8	0,39	4,40	4,05	6,5		
		107	34,3	9,1	0,58	3,38	3,77	6,7	0,41	2,39
		197	81,9	28,0	0,49	4,00	4,35	6,4		
1,25	3	47	90,1	35,5	0,43	4,55	2,63	6,75	0,26	1,72
		107	40,5	14,5	0,47	2,95	3,14	6,85		
		197	80,4	35,6	0,39	3,58	3,73	6,6		
1,25	4	47	90,1	45,0	0,33	4,11	3,37	6,6		
		107	27,0	10,0	0,46	2,60	2,30	6,8	0,075	1,16
		197	93,1	44,1	0,36	3,20	2,90	6,6		
1,375	2	47	85,2	45,0	0,31	4,01	3,58	6,75		
		107	16,0	3,2	0,67	3,97	4,60	7,05	0,47	2,78
		197	79,2	23,8	0,54	4,60	4,20	6,55		
1,375	3	47	19,8	7,2	0,47	5,60				
		107	226,8	118,8	0,31	6,20	5,82	6,4		
		197	39,5	14,0	0,475	3,14	2,71	6,95	0,28	1,80
			114,9	50,3	0,39	3,84	3,45	6,65		
			79,7	38,8	0,34	4,47	4,06	6,6		

до 1,375 (длину связи принимали равной единице). Вычисляли значения среднего квадрата расстояния между концами цепи  $\langle h^2 \rangle$ , среднего квадрата радиуса инерции  $\langle R^2 \rangle$ , среднего косинуса угла внутреннего вращения  $\eta = \langle \cos \varphi \rangle$ ; апостериорное значение параметра жесткости  $a^2$  вычисляли, как и в случае решеточной модели [2], по формуле:

$$a^2 = \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \quad (3)$$

Результаты расчета приведены в таблице, где  $n^+$  — число шагов вперед,  $n^-$  — число шагов назад,  $\kappa = (n^+ - n^-) / (n^+ + n^-)$  — коэффициент полезного действия (КПД) метода. Как

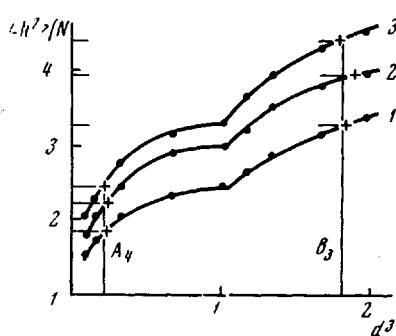


Рис. 2. Зависимость  $\langle h^2 \rangle / N$  от  $d^3$ . Приведены значения  $\langle h^2 \rangle / N$  для решеточных моделей  $A_4$  и  $B_3$  [3]

$m_0 = 2$ . Увеличение  $m_0$  приводит к резкому уменьшению параметра жесткости цепочки  $a^2$ . Как видно из таблицы, при  $d = 1,25$  переход от  $m_0 = 2$  к  $m_0 = 4$  приводит к уменьшению жесткости  $a^2$  от 2,39 до 1,16, т. е. при  $m_0 = 4$  цепочки с  $d = 1,25$  оказываются более гибкими, чем цепочки с  $d = 0,53$ ,  $m_0 = 2$ .

Сравним результаты, полученные для модели жемчужного ожерелья, с результатами, полученными для цепей на кубической решетке. На рис. 2 показана зависимость  $\langle h^2 \rangle / N$  от  $d^3$  для  $N = 47$  (1), 107 (2) и 197 (3) и одновременно нанесены значения  $\langle h^2 \rangle / N$  для тех же  $N$ , полученные для моделей  $A_4$  и  $B_3$  на кубической решетке [2]. Значения эти, как видно из рис. 2, отвечают при различных  $N$  одним и тем же значениям  $d$ , равным для моделей  $A_4$  и  $B_3$   $0,62 \pm 0,02$  и  $1,22 \pm 0,4$ , соответственно. Из данных таблицы путем интерполяции зависимости  $\eta$  от  $d$  можно получить значения  $\eta$ , соответствующие  $d = 0,62$  (модель  $A_4$ ) и  $d = 1,22$  (модель  $B_3$ ). Полученные значения  $\eta$  0,14 и 0,39 прекрасно совпадают со значениями  $\eta$ , непосредственно рассчитанными для моделей  $A_4$  и  $B_3$  [2], равными 0,15 и 0,39.

Таким образом, можно считать, что даже при небольших значениях  $N$  решеточная модель дает те же результаты, что и модель со свободным вращением, не использующая правильной решетки. Для больших значений  $N$  это положение должно быть тем более верным, так как с ростом длины цепи должно ослабевать влияние подробностей локальной структуры на общие размеры и форму цепи. Значение  $\kappa$ , приведенное в таблице, характеризует число столкновений между звеньями цепочки [2]. При увеличении бусины  $\kappa$  убывает, как и следовало ожидать. Но для цепочек с  $d > 1$   $\kappa$  начинает увеличиваться с ростом  $d$ . Это объясняется тем, что происходит ожестчение цепи, которое приводит к уменьшению числа столкновений. Точно также искусственное увеличение гибкости приводит к резкому уменьшению  $\kappa$  из-за увеличения числа столкновений.

Это свидетельствует о существовании двух механизмов увеличения размеров цепи: 1) ожесточение цепочки, обусловленное запретом замыкания на коротких участках, характеризуется значением апостериорной гибкости; 2) непосредственное влияние объемных эффектов, то есть взаимодействия между удаленными вдоль по цепи звеньями. Именно этот механизм приводит к увеличению величины  $\langle h^2 \rangle / N$  с ростом  $N$ .

Обратим внимание на резкое отклонение формы клубка от гауссовой при увеличении диаметра бусины ( $\langle h^2 \rangle / \langle R^2 \rangle > 6$ ). С ростом длины цепи  $\langle h^2 \rangle / \langle R^2 \rangle$  уменьшается, однако искусственное увеличение гибкости не приводит к заметному уменьшению  $\langle h^2 \rangle / \langle R^2 \rangle$ , а это указывает на то, что нельзя связывать отклонение от гауссовой зависимости только с изменением жесткости цепи.

В заключение выражаем благодарность А. К. Крону и О. Б. Птицыну за обсуждение результатов работы.

### Выводы

Расчет конформаций цепей, проведенный методом Монте-Карло для модели жемчужного ожерелья с фиксированным валентным углом, показал совпадение конформационных свойств безрешеточной модели с решеточными моделями. Получены значения диаметра бусины  $d$  для соответствующих решеточных моделей.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
12 VIII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Крон, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., **A9**, 759, 1967.
2. А. М. Ельяшевич, А. К. Крон, А. К. Федоров, Высокомолек. соед., **A11**, 1875, 1969.
3. S. Windmeyer, J. Chem. Phys., **43**, 115, 1965.
4. R. J. Fleming, Proc. Phys. Soc., **90**, 1102, 1967.
5. А. К. Крон, Высокомолек. соед., **7**, 1228, 1965.

---

### MONTE-CARLO CALCULATION OF EXCLUDED VOLUME PROBLEM IN MACROMOLECULES. NON-LATTICE MODEL

*L. A. Morgenstern, A. M. Elyashevich*

### Summary

The computation of conformational properties of a polymer chain was performed. The pearl necklace model with fixed valent angle and free rotation was calculated. The number of links was varied from 47 to 407 and the diameter of the beads from 0,53 to 1,375. The values of  $\langle h^2 \rangle$  (the mean square distance between ends of chain) and  $\eta$  (the mean cosine of free rotation angle) for the pearl necklace model showed the same behavior as the values for the lattice one.