

УДК 678.01:53

**РАСЧЕТ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ
МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО ДЛЯ ЦЕПЕЙ
НА КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ**

A. M. Ельяшевич, A. K. Крон, A. K. Федоров

Несмотря на большое количество теоретических исследований, посвященных проблеме объемных эффектов в полимерах, вполне удовлетворительной и полной теории этого явления построить пока не удалось. По всей видимости, успех в этой области может быть достигнут лишь на основе анализа результатов систематических расчетов модельных цепей методом Монте-Карло. В дополнение к модели, рассчитанной в работе [1], нами рассчитаны следующие модели на простой кубической решетке.

Модель А₄ — цепь с валентным углом 90°, четырьмя поворотными изомерами с углами внутреннего вращения φ = 0, 90, 180 и 270° и запретом самопересечений.

Модель В₃ — цепь с валентным углом 90°, тремя поворотными изомерами с φ = 0, 90 и 270° и запретом контактов, приводящим к прямому запрету поворотного изомера с φ = 180°. Контактом мы называем попадание двух сегментов, не соседних по цепи, в соседние узлы решетки, т. е. в узлы, находящиеся на расстоянии постоянной решетки, которая принята равной единице. Запрет контактов автоматически ведет к запрету самопересечений.

Модель В₄₋₅ — цепь, в которой каждое звено может занимать относительно предшествующего ему звена пять различных равновероятных положений (это соответствует четырем поворотным изомерам с валентным углом 90° и углами φ = 0, 90, 180 и 270° и одному изомеру с валентным углом 180°); контакты запрещены.

Модель С₅ — цепь с теми же возможными положениями звеньев, что и в модели В₄₋₅, но с разрешением как контактов, так и самопересечений. При этом, если данная конформация m_i -раз проходит через узел *i*, то этой

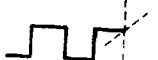
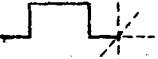
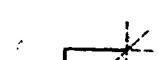
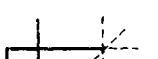
конформации приписывается статистический вес $P^{\frac{1}{\sum m_i(m_i-1)}}$, где суммирование ведется по всем узлам, через которые проходит цепь. При $P = 1$ мы имеем дело с гауссовой цепью, при $P = 0$ самопересечения полностью запрещены, и эта модель переходит в модель, рассмотренную в работе [1], которую мы будем называть модель А₅.

Невозмущенные размеры цепей можно вычислить по следующей формуле [2]:

$$\langle h_0^2 \rangle = \frac{1 + \eta + \frac{2q}{1-q}}{1-\eta} \equiv Na_0^2, \quad (1)$$

где q — вероятность изомера с валентным углом 180°, η — средний косинус угла φ при валентном угле 90°. Для модели В₄₋₅ $q = 1/5$ после валентного

Таблица 1
Различные модели цепей на кубической решетке

Модель	Возможные шаги	Наложенные запреты	η	q	a_0^2
A ₄		Запрещено попадание двух звеньев в один узел решетки	0	0	1
A ₅		Запрещено попадание двух звеньев в один узел решетки	0	1/3	1,5
B ₃		Запрещено попадание двух звеньев, не соседних по цепи, в соседние узлы решетки	1/3	0	2
B ₄₋₅		Запрещено попадание двух звеньев, не соседних по цепи, в соседние узлы решетки	1/4	5/21	2,5
C ₆		—	0	1/5	1,5

угла 180° и $q = 1/4$ после валентного угла 90° , поэтому среднее значение q для этой модели равно $5/21$. Формула (1) строго справедлива в отсутствие дальних взаимодействий и при отсутствии корреляции между q и η . В табл. 1 приведены краткие сведения о всех пяти моделях.

Для расчета использовали ранее описанный метод. В табл. 2 приведены результаты расчетов, причем n^+ соответствует числу шагов вперед, n^- — число шагов назад, $\kappa = \frac{n^+ - n^-}{n^+ + n^-}$ можно считать коэффициентом полезного действия метода. Для всех N разность $n^+ - n^-$ в среднем в 500 раз превышала число звеньев N .

Это примерно отвечало генерированию 1000 независимых цепей и обеспечивало точность вычисления $\langle h^2 \rangle$ и $\langle R^2 \rangle$ 6–8%.

Как и прежде [1, 3], зависимость $\lg \langle h^2 \rangle$ от $\lg N$ оказывается линейной (рис. 1), что дает основание формуле

$$\langle h^2 \rangle = AN^{1+b}. \quad (2)$$

Из табл. 3, где приведены значения A и b , полученные по методу наименьших квадратов для моделей A₄, B₃ и B₄₋₅ в интервале $400 \leq N \leq 2000$, видно, что b для различных моделей близки

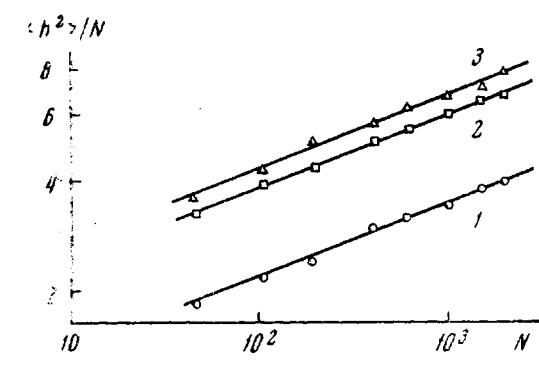


Рис. 1. Зависимость $\lg \frac{\langle h^2 \rangle}{N}$ от $\lg N$ для различных моделей: 1 — A₄; 2 — B₃; 3 — B₄₋₅

к значению 0,20, полученному для цепей на тетраэдрической решетке [4] и предсказываемому рядом теорий [5, 6]. В дальнейшем мы считали, что все модели подчиняются зависимостям (2) с одним и тем же значением b . В правой части таблицы приведены «упорядоченные» значения A , полученные для двух значений b , равных 0,20 и 0,18. Надо отметить, что хотя значения A зависят от выбора b , отношение величин A для любых двух моделей от выбора b не зависит.

Полученные для различных моделей зависимости $\langle h^2 \rangle$ от N можно использовать для проверки универсального характера зависимости коэффициента $a^2 = \langle h^2 \rangle / \langle h_0^2 \rangle$ от параметра $Z = \frac{v}{a^3} \sqrt{N}$. Действительно,

если в некоторой области данные для всех моделей описываются уравнением (2) с одним и тем же значением b , то из универсальности зависимости $a(Z)$ независимо ни от какой конкретной теории объемных эффектов вытекает следующая зависимость $\langle h^2 \rangle$ от Z :

$$\langle h^2 \rangle = K N a^2 Z^{2b}, \quad (3)$$

где K — постоянный коэффициент. Тогда коэффициент A , значения которого приведены в табл. 3, должен выражаться следующим образом через параметры v и a :

$$A = K v^{2b} a^{2-6b}. \quad (4)$$

Итак, из сравнения значений A для различных моделей мы можем получить соотношение величины $v^{2b} a^{2-6b}$ для этих моделей.

Прежде чем переходить к результатам такого сравнения, остановимся на вопросе об определении параметров a и v , входящих в Z . За величину a казалось бы естественным принять a_0 , определяемое выражением (1), которую мы назовем априорной длиной сегмента. Однако близкодействие в реальных полимерах, за исключением, по-видимому, только полиэлектролитов при очень малых ионных силах, можно считать независящим от объемных эффектов и определять a из условия $\langle h_0^2 \rangle = N a^2$, где $\langle h_0^2 \rangle$ — размеры макромолекулы в θ -раство-

Таблица 2

Результаты расчета различных моделей полимерных цепей на кубической решетке

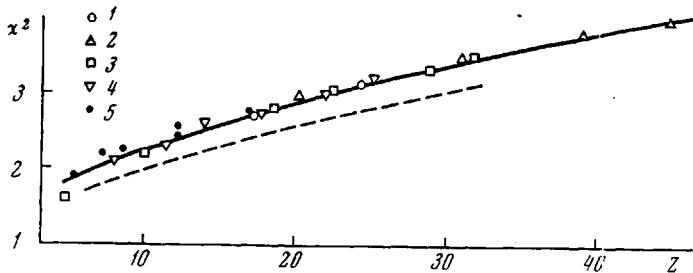
Модель	A_1			B_3			B_{4-6}			C_3			
	$\langle h^2 \rangle / \langle R^2 \rangle$			$\langle h^2 \rangle / \langle R^2 \rangle$			$\langle h^2 \rangle / \langle R^2 \rangle$			$\langle h^2 \rangle$			
	N	$\tau-01\cdot+u$	κ	N	$\tau-01\cdot+u$	κ	N	$\tau-01\cdot+u$	κ	N	$\tau-01\cdot+u$	κ	
47	100	0,37	87	—	125	0,55	152	—	230	0,32	167	—	—
107	160	0,31	237	—	125	0,43	430	—	320	0,26	461	—	1,00
197	360	0,27	480	5,3	180	0,38	870	6,35	240	0,23	1020	6,4	1,00
407	400	0,24	1220	6,35	400	0,33	2090	6,35	600	0,21	2360	6,4	1,00
617	630	0,20	1940	6,3	600	0,29	3450	6,4	1100	0,20	4530	6,4	1,00
1097	1500	0,19	3500	6,25	1400	0,28	6120	6,25	1580	0,17	6900	6,3	2000
1517	2140	0,18	5800	6,3	2100	0,25	10000	6,3	2920	0,16	10300	6,2	2000
1997	3080	0,17	8050	6,4	2880	0,24	13900	6,3	2830	0,15	15300	6,35	2000
													1800
													0,3
													1800
													0,22
													8200
													6,24

Таблица 3

Значения параметров A и b уравнения (2) для различных моделей

Модель	A	b	Упорядоченное A ($b = 0,18$)	Упорядоченное A ($b = 0,20$)
A_4	$0,95 \pm 0,2$	$0,19 \pm 0,02$	1,01	0,88
A_5	—	—	1,18	1,03
B_3	$1,6 \pm 0,25$	$0,19 \pm 0,02$	1,76	1,54
B_{4-5}	$2,0 \pm 0,3$	$0,18 \pm 0,02$	2,0	1,75

рителе. Увеличение же размеров, происходящее при улучшении растворителя, следует отнести не за счет изменения соотношения различных поворотных изомеров, а за счет перераспределения их чередования, которое может быть очень незначительным. При моделировании цепей на решетке наложение запрета означает, что ряд коротких последовательностей поворотных изомеров может приводить к замыканию цепи, т. е. к образованию кольца, состоящего из небольшого числа звеньев. Поэтому может происходить не только изменение порядка чередования различных поворотных изомеров, но и изменение их относительных долей (табл. 1). Чтобы исследовать этот эффект, мы вычисляли в процессе расчета среднее число различных реализующихся поворотных изомеров и получали «апостериорные» значения среднего косинуса угла внутреннего вращения η и вероятности

Рис. 2. χ^2 как функция Z для различных моделей:

1 — A_1 ; 2 — A_2 ; 4 — B_{4-5} ; 5 — C_5 . Сплошная линия — априорные значения длины сегмента, пунктирующая — апостериорные

шага вперед q , а также величину $\langle q\eta \rangle$. Последнюю величину вычисляли для проверки, не появляется ли в результате объемных эффектов корреляция между значениями q и η в одной цепи. Результаты расчета приведены в табл. 5. Как видно, действительно происходит изменение параметров q и η (табл. 1). Величина апостериорной длины сегмента a'_0 , определяемая формулой (1) с подстановкой в нее апостериорных значений q и η , оказывается больше априорной длины сегмента a_0 (поскольку длина сегмента в наших моделях фиксирована, a_0 и a'_0 являются параметрами жесткости цепи). В то же время видно, что при увеличении N значения параметров q и η быстро достигают своего предельного значения, что, по-видимому, указывает на то, что увеличение a является результатом запрета замыкания цепи на коротких участках. Никакого отличия между величинами $q\eta$ и $\langle q\eta \rangle$ не обнаруживается, что указывает на отсутствие корреляции между значениями q и η в одной цепи. Возникает вопрос, априорную или апостериорную жесткость следует подставлять в параметр Z и по отношению к каким «невозмущенным» размерам рассчитывать коэффициент a ?

Значение эффективного исключенного объема сегмента можно определить по формуле

$$v = \int \left[1 - \exp \left(-\frac{U(r)}{kT} \right) \right] dr,$$

Таблица 4

Отношение параметров жесткости a_{II}/a_I различных моделей

Модели	По формуле (4) в предположении		Априорные значения из табл. 1	Апостериорные значения из табл. 4
	$b = 0,18$	$b = 0,20$		
$I = A_4$	$1,40 \pm 0,02$	$1,45 \pm 0,02$	1,50	1,40
$II = A_5$				
$I = B_3$	$1,30 \pm 0,03$	$1,35 \pm 0,03$	1,25	1,23
$II = B_{4-5}$				

которая, однако, справедлива только тогда, когда область, где потенциал взаимодействия $U(r)$ отличен от нуля, мала по сравнению с длиной сегмента; в противном случае взаимодействия сегментов, соседних по цепи, с другими звеньями цепи не являются независимыми друг от друга, т. е. происходит перекрывание исключенных объемов соседних сегментов, что должно приводить к уменьшению эффективного значения v по сравнению со значением, вычисленным по вышеприведенной формуле, которое соответствует взаимодействию двух изолированных сегментов. В цепях A_4 и A_5 потенциалы взаимодействия одинаковы; поскольку перекрывание исключенных объемов практически отсутствует, можно считать, что параметр v для обеих моделей близок к 1 — объему одной кубической ячейки. В цепях B_3 и B_{4-5} потенциалы взаимодействия также одинаковы, но нельзя ожидать, что эффективный исключенный объем звена окажется равным 7, т. е. объему всех ячеек, попадание в которые запрещается звеном, находящимся в некотором узле; значение v должно быть много меньше.

Таблица 5

Апостериорные значения q , η , $\langle q\eta \rangle$ для различных моделей

Модель	N	η	$\delta\eta$	q	δq	$\langle q\eta \rangle$	$\delta \langle q\eta \rangle$	$q\eta$	$(a_0')^2$
A_4	6	0,080	0,010	—	—	—	—	—	1,35
	10	0,124	0,010	—	—	—	—	—	
	20	0,136	0,010	—	—	—	—	—	
	46	0,143	0,005	—	—	—	—	—	
	106	0,146	0,005	—	—	—	—	—	
	196	0,149	0,005	—	—	—	—	—	
	406	0,148	0,005	—	—	—	—	—	
	1006	0,150	0,005	—	—	—	—	—	
A_5	46	0,094	0,005	0,220	0,003	0,020	0,001	0,021	1,88
	106	0,098	0,005	0,225	0,003	0,022	0,001	0,022	
	196	0,100	0,005	0,224	0,003	0,022	0,001	0,022	
	1006	0,102	0,005	0,227	0,003	0,023	0,001	0,023	
B_3	6	0,361	0,010	—	—	—	—	—	2,29
	10	0,379	0,010	—	—	—	—	—	
	20	0,385	0,010	—	—	—	—	—	
	46	0,384	0,005	—	—	—	—	—	
	106	0,390	0,005	—	—	—	—	—	
	196	0,392	0,005	—	—	—	—	—	
	1006	0,393	0,005	—	—	—	—	—	
B_{4-5}	46	0,254	0,005	0,286	0,004	0,071	0,001	0,073	2,82
	106	0,261	0,005	0,289	0,004	0,075	0,001	0,076	
	196	0,264	0,005	0,289	0,004	0,076	0,001	0,076	

Точно так же при сравнении этих моделей нельзя ожидать равенства значений v для них; в более гибкой модели B_3 v должно быть меньше.

Принимая во внимание изложенные соображения, можно с помощью формулы (4) определить, считая значения параметра v для моделей A_4 и A_5 одинаковыми, отношение величин a для двух моделей (табл. 4). В табл. 4 даны также отношения величин a для моделей B_3 и B_{4-5} , полученные в предположении, что для этих двух моделей значения v равны. Отношения значений a для моделей A_4 и A_5 , полученные в предположении $b = 0,18$ и $b = 0,20$, почти не отличаются и очень близки к значениям отношения, полученного как в предположении, что в a и Z входит априорное значение a_0 , так и в предположении, что в них следует подставить апостериорное значение a_0' . Зная a для моделей типа А и В и считая, что для моделей типа А $v = 1$, можно с помощью формулы (4) определить значения v для моделей B_3 и B_{4-5} . Значения v для B_3 получаются равными 2 и 2,35, если исходить из априорных или апостериорных значений a , а для модели B_{4-5} значения получаются соответственно 2,25 или 2,55. Из рис. 2, на котором приведены величины a и Z , рассчитанные исходя из априорных значений гибкости, видно, что данные для разных моделей хорошо укладываются на общую кривую, что подтверждает существование универсальной зависимости $a(Z)$.

В заключение выражаем глубокую благодарность О. Б. Птицыну за помощь в постановке задачи и ценные обсуждения и Л. А. Моргенштерну, обратившему внимание на отличие апостериорной и априорной гибкостей и рассчитавшему апостериорные значения q , η и $\langle q\eta \rangle$ коротких цепей.

Выводы

Предложен способ сравнительной оценки параметров гибкости и исключенного объема в цепях различного типа из данных по зависимости $\langle h^2 \rangle$ от числа звеньев в цепи, не связанный с конкретной теорией объемных эффектов, а исходящий только из предположения об универсальной зависимости a от Z . Определенные таким способом параметры согласуются с непосредственно вычисленными, что подтверждает существование такой универсальной зависимости.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
18 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Крон, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., А9, 759.
2. М. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
3. А. К. Крон, Высокомолек. соед., 7, 1228, 1965.
4. Р. Y. Gans, J. Chem. Phys., 42, 4159, 1965.
5. P. Flory, J. Chem. Phys., 17, 303, 1949.
6. S. F. Edwards, Proc. Phys. Soc., 85, 613, 1965.

THE MONTE-CARLO CALCULATION OF VOLUME EFFECTS IN MACROMOLECULES CHAINS ON A CUBIC LATTICE

A. M. Elyashevitch, A. K. Kron, A. K. Fedorov

Summary

The computer calculations of different types of chains on a simple cubic lattice were performed. The mean square end — to — end distance $\langle h^2 \rangle$ and mean square radius of gyration were obtained. The length of chains N was varied from 50 up to 2000 segments. A method was proposed of calculation of the flexibility parameter a and effective volume parameter v based on the dependence of $\langle h^2 \rangle$ on N . The close agreement between the values of a calculated by this method and computed directly demonstrates an existence of universal functional dependence of relative chain dimensions and

$$\text{well known parameter } Z = \frac{v}{a^3} \sqrt{N}.$$