

В. Г. ДАШЕВСКИЙ

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КОРОТКИХ ЦЕПЕЙ  
НА ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО**

(Представлено академиком М. И. Кабачником 18 IV 1974)

Моделирование полимерных цепей на двух- и трехмерных решетках связано с исследованием эффекта исключенного объема, заключающегося в том, что различные участки цепи не могут занимать одну и ту же область пространства. Применение метода Монте-Карло (<sup>1-5</sup>) позволяет вычислить такие важные характеристики, как  $\langle h_N^2 \rangle$  — средний квадрат расстояния между концами  $N$ -звенной цепи (в частности, для полиметиленовой цепи число связей C—C равно  $N$ , а число атомов углерода  $N+1$ ), а также  $\langle S_N^2 \rangle$  — средний квадрат радиуса инерции, определяемый выражением

$$\langle S_N^2 \rangle = \left[ \sum_{i=1}^{N+1} (\mathbf{R}_{0i} - \mathbf{G}_0)^2 \right] / (N+1),$$

где  $\mathbf{R}_{0i}$  — координаты  $i$ -го атома,  $\mathbf{G}_0$  — координаты центра масс.

В настоящей работе представлены результаты машинных экспериментов для коротких цепей на тетраэдрической решетке. Цель работы заключалась в сравнении различных моделей цепи и выявлении модели, наилучшим образом удовлетворяющей экспериментальным данным.

Решеточные модели цепи

Цепь без самопересечений (модель А). Эта модель лежала в основе многочисленных машинных экспериментов на плоских и пространственных решетках разного типа. Основной результат этих работ можно сформулировать в виде эмпирических соотношений

$$\langle h_N^2 \rangle = aN^\gamma, \quad \langle S_N^2 \rangle = a'N^{\gamma'},$$

где коэффициенты  $a$  и  $a'$  зависят от типа решетки, а показатель степени  $\gamma$  равен 1,50 для двумерных решеток и 1,18—1,20 — для трехмерных.

Цепь с запретом контактов в соседних узлах решетки (модель В). Модель В является лучшим приближением к реальным цепям, чем А, ибо контакты в соседних узлах соответствуют расстоянию 1,54 Å между атомами углерода, т. е. их можно считать запрещенными. Машинные эксперименты, проведенные в рамках этой модели как методом Монте-Карло (<sup>6, 7</sup>), так и при помощи техники полного перебора (<sup>8</sup>), показали, что  $\gamma$  лежит в пределах 1,25—1,28. С другой стороны, некоторые авторы (<sup>9, 10</sup>) считают, что при  $N \rightarrow \infty$  предельное значение  $\gamma$  должно быть универсальным для всех трехмерных решеток и равно 1,20.

Цепь с запретом контактов на расстоянии  $b\sqrt{3}$  (модель С). Сопоставление реальных цепей с решеточными показывает, что контакты «через узел решетки», или на расстоянии  $b\sqrt{3}$ , где  $b$  — параметр решетки, являются крайне невыгодными энергетически. Они, в частности, соответствуют комбинациям конформаций  $g_{0\pm}^{\pm} - g_{0\pm}^{\mp}$ , когда расстояние между ближайшими несвязанными атомами углерода равно 2,67 Å, т. е. перекрывание атомов настолько велико, что исключение подобных конформаций вполне оправдано.

Цепь с запретом контактов на расстоянии  $b\sqrt{3}$  и предпочтительными транс-конформациями. Известно, что в полиметиленовых цепях транс-конформации являются более предпочтительными. Рассмотрим цепи с разностью энергий между транс- и гош-конформерами  $\Delta E = 400, 600$  и  $800$  кал/моль и отнесем их к моделям С400, С600 и С800 соответственно. Введем параметр  $0 \leq \omega \leq 1$  такой, что если случайное число  $\xi < \omega$  ( $0 \leq \xi \leq 1$ ), то будет реализована транс-конформация последующей связи, в противном же случае, транс- и гош-конформеры будут иметь одинаковые априорные вероятности. При этих условиях математическое ожидание числа  $N_i$  транс-конформаций, очевидно, будет

$$N_i = N\omega + \frac{1}{3}(1-\omega)N.$$

С другой стороны, с точки зрения Больцмановской статистики, это число равно

$$N_i = N / (1 + 2 \exp(-\Delta E/RT)).$$

Сравнивая последние два соотношения, найдем, что  $\omega = 0,27$  для  $\Delta E = 400$ ;  $0,37$  — для  $\Delta E = 600$  и  $0,49$  — для  $\Delta E = 800$  кал/моль ( $T = 300^\circ \text{K}$ ).

Результаты и обсуждение. В табл. 1–4 приведены результаты машинных экспериментов (серий из  $10^4$  и  $10^5$  испытаний) для описанных выше моделей. Для данного значения  $N$  указаны отношения  $W_N/W_0$ , числа несамопересекающихся цепей  $W_N$  к общему числу цепей  $W_0$ , величины  $\langle h_N \rangle$ ,  $\langle h_N^2 \rangle$  и  $\langle S_N^2 \rangle$  в единицах параметра решетки  $b$ , а также приведенный момент  $\delta_N^{(4,2)} = \langle h_N^4 \rangle / \langle h_N^2 \rangle - 1$  и коэффициент набухания цепи  $\alpha_N = [\langle h_N^2 \rangle / \langle h_{N,0}^2 \rangle]^{1/2}$ , где  $\langle h_{N,0}^2 \rangle$  — средний квадрат расстояния между концами невозмущенной цепи.

Машинные эксперименты проведены с использованием «простой» процедуры Монте-Карло, без направленного генерирования<sup>(11)</sup> или техники обогащения<sup>(12)</sup>. Статистические погрешности величин, приведенных в табл. 1–4, нетрудно оценить, исходя из значений  $W_N/W_0$  и учитывая, что  $W_0 = 10^4$  или  $10^5$ . Заметим, что все указанные в таблицах десятичные знаки, за исключением нескольких значений табл. 3 (при  $N \geq 20$ ), достоверны.

Выбывание цепей. Этот фактор является главным препятствием на пути к генерированию «длинных» цепей и обобщению полученных результатов на высокополимеры. Как видно из таблиц, скорость уменьшения отношения  $W_N/W_0$  с ростом  $N$  резко возрастает при переходе от модели А к моделям В и С. Так, в модели С из 100 000 генерируемых 30-звенных цепей остаются только 52 несамопересекающиеся цепи.

Скорость выбывания цепей вполне удовлетворительно описывается соотношением

$$W_N/W_0 = \exp(-\lambda N),$$

где  $\lambda$  — параметр выбывания. Построение графиков  $\ln(W_N/W_0)$  от  $N$ , а также обработка методом наименьших квадратов позволили оценить значение  $\lambda$ : для модели А  $\lambda = 0,040$ , для модели В —  $0,081$ , для модели С —  $0,27$ – $0,30$  и для моделей С400, С600 и С800 —  $0,115$ ,  $0,097$  и  $0,066$  соответственно.

Средние квадраты расстояния между концами и радиуса инерции. Графики зависимости  $\ln \langle h_N^2 \rangle$  и  $\ln \langle S_N^2 \rangle$  от  $\ln N$  позволяют по тангенсу угла наклона провести определение показателей степени  $\gamma$  и  $\gamma'$  (см. рис. 1). Усредненное по всем точкам значение  $\gamma$  составляет  $1,20$  для модели А,  $1,28$  — для модели В и  $1,40$  — для модели С (первые две оценки согласуются с данными работ<sup>(1, 2, 6-8)</sup>). Соответствующие значения  $\gamma'$  равны  $1,19$ ,  $1,27$  и  $1,38$ . Расчеты коротких цепей, разумеется, не дают возможности судить об асимптотическом поведении  $\gamma$  и  $\gamma'$  при больших  $N$ .

Поведение приведенных моментов  $\delta_N^{(4,2)}$  существенно различно для разных моделей цепи (см. таблицы). Так, для модели А  $\delta_N^{(4,2)} \approx 0,48$ – $0,50$ , для модели В —  $0,33$ – $0,35$  и для модели С, по-видимому,  $0,20$ .

Таблица 1

## Цепи без самопересечений (модель А)

$N$	$W_N/W_0$	$\langle h_N \rangle$	$\langle h_N^2 \rangle$	$s_N^{(4,2)}$	$\langle S_N^2 \rangle$	$\alpha_N$
5	1,00	4,65	23,3	0,25	4,05	1,25
10	0,88	7,13	55,5	0,29	9,10	1,43
20	0,62	10,7	128	0,40	20,6	1,50
30	0,42	13,8	214	0,44	33,9	1,57
40	0,29	16,1	295	0,46	47,2	1,59
50	0,19	18,4	384	0,47	62,6	1,62
60	0,12	20,6	483	0,48	77,6	1,64

Таблица 2

## Цепи с запретом контактов в соседних узлах решетки (модель В)

$N$	$W_N/W_0$	$\langle h_N \rangle$	$\langle h_N^2 \rangle$	$s_N^{(4,2)}$	$\langle S_N^2 \rangle$	$\alpha_N$
6	0,91	5,48	31,4	0,18	5,09	1,33
9	0,74	7,28	55,8	0,19	8,59	1,44
12	0,60	8,71	81,1	0,22	12,3	1,50
15	0,47	10,1	109	0,25	16,5	1,56
18	0,38	11,2	137	0,28	20,8	1,60
21	0,30	12,3	167	0,30	25,4	1,64
24	0,23	13,6	202	0,32	30,1	1,68
27	0,19	14,6	234	0,33	35,4	1,70

Таблица 3

Цепи с запретом контактов на расстоянии  $b\sqrt{3}$  (модель С)

$N$	$W_N/W_0$	$\langle h_N \rangle$	$\langle h_N^2 \rangle$	$s_N^{(4,2)}$	$\langle S_N^2 \rangle$	$\alpha_N$
4	0,78	4,69	22,4	0,05	3,47	1,37
5	0,54	5,64	32,2	0,05	4,63	1,47
6	0,40	6,52	43,0	0,05	5,91	1,55
7	0,27	7,44	56,3	0,06	7,54	1,62
8	0,21	8,11	67,0	0,07	8,99	1,67
9	0,14	8,80	79,1	0,08	10,5	1,71
10	0,11	9,39	90,4	0,09	12,1	1,73
12	0,066	10,2	108	0,12	15,1	1,76
15	0,030	11,7	144	0,16	20,3	1,79
20	0,008	14,7	228	0,18	31,4	1,95
25	0,002	17,7	335	0,20	44	2,12

Таблица 4

Цепи с запретом контактов на расстоянии  $b\sqrt{3}$  и предпочтительными транс-конформациями

$N$	$W_N/W_0$			$\langle h_N^2 \rangle$			$\langle S_N^2 \rangle$		
	C400	C600	C800	C400	C600	C800	C400	C600	C800
5	0,751	0,831	0,919	36,7	38,6	41,4	5,01	5,15	5,35
10	0,395	0,489	0,678	112	127	136	13,9	14,8	15,6
15	0,224	0,299	0,495	208	243	267	25,7	27,9	29,5
20	0,127	0,191	0,351	311	372	415	39,4	43,5	46,6
25	0,070	0,115	0,243	436	519	592	55,5	61,2	66,6

Коэффициент набухания. Набухание цепи вследствие исключенного объема резко возрастает при переходе от модели А к моделям В и С. Уравнение Фиксмана  $(^{13}) \alpha_N^2 - 1 = CN^{1/2}$  превосходно выполняется для моделей А и В и не работает для модели С.

Сравнение с экспериментом. Брэди и сотрудники  $(^{14})$  измерили расстояния между концами жидких бромированных *n*-алканов. При-

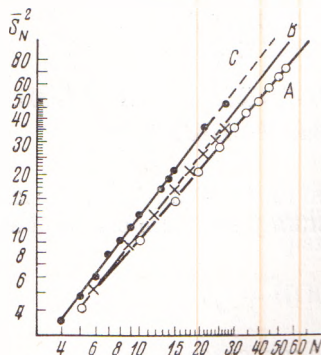


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость среднего квадрата радиуса инерции от длины цепи для моделей А, В и С (в логарифмических координатах)

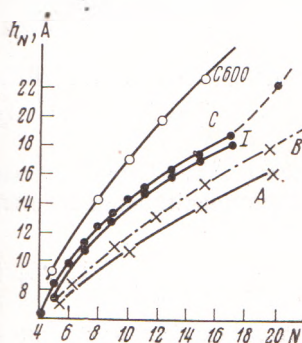


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость среднего расстояния между концами от длины цепи для моделей, описанных в тексте. Статистически недостоверная часть кривой для модели С показана пунктиром. I—экспериментальная кривая

нимаемая теперь в качестве постоянной решетки  $b$  длину связи С—С 1,54 Å, попытаемся сопоставить результаты модельных расчетов  $\langle h_N \rangle$  с экспериментальными данными.

Рис. 2. показывает, что кривая модели, запрещающей контакты на расстоянии  $b\sqrt{3}$  (модели С), превосходно аппроксимирует экспериментальную кривую. Обращает на себя внимание не только количественное совпадение средних расстояний между концами, но и весь ход кривой  $\langle h_N \rangle(N)$ , правильно передающийся моделью С и не вполне точно — моделями А и В. В то же время кажется удивительным, что модели С400, С600 и С800 не так хорошо согласуются с опытом, хотя известно, что транс-конформации связей С—С выгоднее, причем наиболее вероятное значение разности энергий транс- и гоп-конформеров составляет 600 кал/моль. Этот факт, по-видимому, связан с учетом притяжения, которое должно было бы привести к укорочению цепей. В модели С эффекты притяжения (описываемые, например, атом-атомными потенциалами) и предпочтительности транс-конформаций компенсируют друг друга, приводя к зависимостям, характерным для реальных цепей.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
26 III 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. T. Wall, L. A. Hiller jr., D. J. Wheeler, J. Chem. Phys., v. 22, 1036 (1954).  
<sup>2</sup> F. T. Wall, L. A. Hiller jr., W. F. Atchison, J. Chem. Phys., v. 23, 913 (1955). <sup>3</sup> F. T. Wall, S. Windwer, P. J. Gans, In: Methods in Computational Physics, v. 1, 1963, p. 217.  
<sup>4</sup> P. J. Gans, J. Chem. Phys., v. 42, 4259 (1965). <sup>5</sup> А. К. Крон, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., т. А 9, 759 (1967). <sup>6</sup> J. Mazur, L. Joseph, J. Chem. Phys., v. 38, 1292 (1963). <sup>7</sup> P. Mark, S. Windwer, J. Chem. Phys., v. 47, 708 (1967). <sup>8</sup> М. Кумбар, J. Windwer, J. Chem. Phys., v. 54, 5051 (1971). <sup>9</sup> C. Domb, Adv. Chem. Phys., v. 15, 229 (1969). <sup>10</sup> R. Grishman, J. Chem. Phys., v. 58, 220 (1973). <sup>11</sup> Н. П. Бусленко и др., Метод статистических испытаний, «Наука», 1962. <sup>12</sup> F. T. Wall, J. J. Erpenbeck, J. Chem. Phys., v. 30, 694 (1959). <sup>13</sup> M. Fixman, J. Chem. Phys., v. 36, 3123 (1962). <sup>14</sup> G. W. Brady, E. Wasserman, J. Wellendorf, J. Chem. Phys., v. 47, 855 (1967).