

Цифровая модель молекул полимеров

С.А. Зайцев¹, М.Е. Семенов¹, С.Г. Тихомиров², А.П. Черняев³

¹Воронежский государственный университет, Университетская площадь 1, Воронеж, Россия, 394018

²Воронежский государственный университет инженерных технологий, проспект Революции 19, Воронеж, Россия, 394036

³Московский государственный университет, Ленинские Горы 1, Москва, Россия, 119991

Аннотация. Статья посвящена построению и анализу цифровой модели полимерных молекул. Применительно к задачам данного рода исследован генератор псевдослучайной величины Вихрь Мерсенна из стандартной библиотеки языка C++ стандарта C++11. Разработан и описан метод пространственного моделирования полимерной цепи со свободными и фиксированными валентными углами. На языке C++ написано программное обеспечение для построения молекул полимера. В среде Microsoft Visual Studio 2019 на языке C# написано программное обеспечение для визуализации структур полимера. Были рассчитаны фрактальные размерности для полимерных цепей с различной стохастичностью. Создана основа для дальнейшего создания программной системы имитационного моделирования радиолиза полимеров.

1. Введение

В настоящее время во всем мире неуклонно растут объёмы производства и потребления пластмасс и каучуков. По оценкам экспертов, с середины прошлого века было произведено более 8,3 миллиарда тонн полимеров.

В России индустрия производства полимеров, в частности синтетических каучуков, развита на достаточно высоком уровне. Однако на производстве сказывается общее следование технологиям начала второй половины XX века.[1] Таким образом, учитывая общемировую тенденцию на увеличение потребления полимеров, в частности синтетических каучуков, одним из приоритетов для отрасли в целом становится интенсификация производства, с использованием инновационных технологий, позволяющих получать конечный продукт с необходимым набором эксплуатационных свойств.

Также, остро встает проблема переработки и/или утилизации изделий из полимеров, которые становятся непригодными для дальнейшего использования по назначению. Но для осуществления таких общепризнанных методов переработки как пиролиз, метанолиз, гидролиз и гликолиз необходима высокая температура, что влечет за собой дополнительные энергетические затраты.

Одним из наиболее перспективных способов переработки полимерных отходов и создания изделий с определенными характеристиками, является облучение полимеров ионизирующими излучениями, так называемый радиолиз, в ходе которого изменяется множество характеристик полимера, важнейшей из которых является молекулярно-массовое распределение. От данного свойства зависят такие качества конечного изделия как: прочность на разрыв, химическая стойкость и так далее.

Однако, в связи с высокой технологичностью, данная методика не является массовой. Для внедрения ее в производство необходимо разработать математико-программные средства моделирования, позволяющие: строить пространственные модели внутренних структур различных полимерных материалов и достоверно моделировать процессы, происходящие в них при радиоллизе.

2. Особенности строения полимеров

В общем случае макромолекула полимера состоит из многочисленных повторяющихся элементарных звеньев, связанных жесткой связью, так называемых мономеров.

Одной из основополагающих характеристик макромолекул полимеров является молекулярно-массовое распределение, описывающее соотношение количеств макромолекул различной молекулярной массы в данном образце.[2][3] Так, например, прочность полимеров с ростом массовой доли молекул с высокой молекулярной массой возрастает, но только до определенного предела.

Характеристиками, описывающими внутреннюю пространственную структуру полимеров, как в расплаве и растворе, так и в кристаллическом состоянии, являются угол внутреннего вращения – угол поворота одних групп атомов молекулы относительно других, и валентный угол – угол, образованный направлениями химических связей, исходящими из одного атома. В случае карбоцепного полимера полиэтилена, представленного схематически на рисунке 1, валентный угол между двумя соседними связями углерод-углерод равен $109^{\circ}28'$. Связи углерод-углерод могут вращаться друг относительно друга по углу внутреннего вращения. Поэтому цепь полиэтилена в растворе или расплаве может принимать различные конформации, т. е. проявлять гибкость. В кристаллической фазе полимера вращения связей не происходит.

Если валентный угол обычно является фиксированной величиной, то угол внутреннего вращения зависит от множества факторов различного рода. В реальных системах молекулы полимеров окружены другими себе подобными молекулами и между ними всегда существует межмолекулярное взаимодействие, которое оказывает влияние на вращение. Поскольку учет этого взаимодействия очень сложен, зачастую для количественных расчетов ограничиваются учетом только внутримолекулярного взаимодействия химически не связанных между собой атомов и групп атомов одной и той же молекулы полимера. Повороты звеньев и переход их от расположения, соответствующего одному минимуму энергии, к расположению, соответствующему другому минимуму энергии, могут происходить только при наличии необходимого запаса энергии. Для моделирования различных распределений угла внутреннего вращения необходимо иметь в распоряжении статистически качественный генератор псевдослучайных величин (ГПСЧ) с равномерным распределением, так как из данного распределения можно получить другие с помощью преобразований, например нормальное с помощью преобразования Бокса-Мюллера.

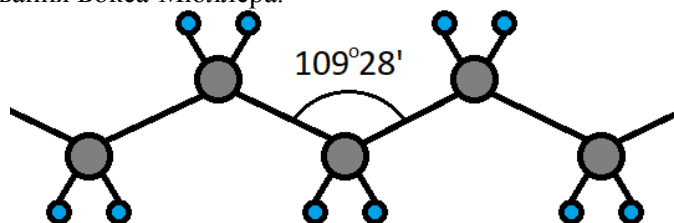


Рисунок 1. Фрагмент молекулы полиэтилена с валентным углом $109^{\circ}28'$ между атомами углерода.

3. Генератор псевдослучайной величины

В качестве ГПСЧ был выбран Вихрь Мерсенна (*Mersenne twister*), включенный в стандартную библиотеку языка C++ стандарта C++11. Данный ГПСЧ разработан в 1997 году японскими учёными Макото Мацумото и Такудзи Нисимура. Вихрь Мерсенна основывается на свойствах простых чисел Мерсенна и обеспечивает быструю генерацию высококачественных по критерию случайности псевдослучайных чисел. Вихрь Мерсенна лишён многих недостатков,

присущих другим ГПСЧ, таких как малый период, предсказуемость, легко выявляемые статистические закономерности. Алгоритм, реализованный в стандартной библиотеке С++ (std::mt19937) имеет период $2^{19937} - 1$ (приблизительно $4,3 \cdot 10^{6001}$). Для проверки качества ГПСЧ был сгенерирован текстовый файл с выборкой случайных вещественных чисел от 0 до 1, размером в 1000000 значений. Гистограмма выборки из десяти столбцов представлена на рисунке 2.

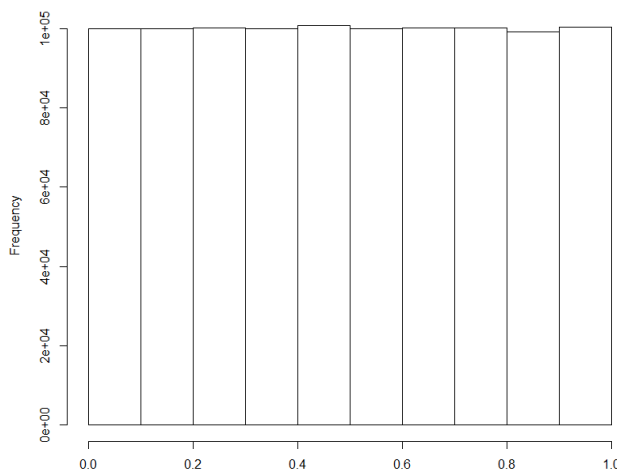


Рисунок 2. Гистограмма выборки случайных чисел, сгенерированная ГПСЧ Вихрь Мерсенна.

Проверим выборку на равномерность распределения, используя критерий χ^2

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(O_i - E_i)^2}{E_i} \quad (1)$$

здесь O_i – наблюдаемая частота интервала, а E_i – теоретическая. Примем количество интервалов равным 10, тогда степень свободы критерия χ^2 будет равна 9, а E_i будет одинаковой во всех интервалах и составит 100000. В ходе расчетов было получено значение критерия 5.59772, что меньше критического значения 16.9 для 9 степени свободы с уровнем значимости 5%. Таким образом, нулевая гипотеза о равномерном распределении не отклоняется.

Также, для исследования был применен критерий согласия Колмогорова λ , который рассчитывается согласно формуле

$$\lambda = \frac{\max_{x_i} |F(x_i) - F^*(x_i)|}{\sqrt{N}} \quad (2)$$

где F – эмпирическая функция распределения, F^* – теоретическая, $x_i, 1 \leq i \leq N$ – элемент выборки в вариационном ряде, а N – размер выборки. В ходе вычислений было получено значение критерия $\lambda = 0,0081247$, что меньше критического значения для уровня значимости 5%, что подтверждает заданную нулевую гипотезу о равномерном распределении.

Для проверки по критерию Шапиро-Уилка W , к полученной выборке случайных чисел было применено преобразование Бокса-Мюллера, позволяющее получить из равномерно распределенных значений величины, распределенные по нормальному закону, далее были взяты первые 50 значений из выборки, так как данный критерий предназначен для выборок небольших размеров, далее был вычислен непосредственно сам критерий по формуле

$$W = \frac{\left[\sum_{i=1}^k a_{n-i+1} (x_{n-i+1} - x_i) \right]^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3)$$

где a – табличные коэффициенты критерия, $x_i, 1 \leq i \leq N$ – элементы выборки, \bar{x} – математическое ожидание выборки, в ходе расчетов было получено значений критерия $W = 0,95797$, что выше критического значения для уровня значимости 5%, следовательно, нет оснований для отклонения нулевой гипотезы о нормальности распределения преобразованной выборки.

Таким образом, ГПСЧ Вихрь Мерсенна представляет собой качественный источник случайных чисел, подчиняющихся закону равномерного распределения.

4. Свободно-сочлененные полимерные цепи

В простейших статистических теориях полимерную молекулу моделируют в виде бестелесной свободно-сочлененной цепи, отдельные звенья которой подвергаются хаотическому тепловому движению.

При моделировании молекулы полимера в трехмерном евклидовом пространстве каждый мономер характеризуется тремя пространственными координатами, при этом процесс построения цепи можно представить как последовательный процесс вычисления всех координат мономеров. Координаты первого мономера задаются конкретной точкой в пространстве или произвольным образом, для расчета координат второго мономера (а в случае свободно сочлененной цепи для всех последующих) можно применить углы Эйлера, описывающие последовательную комбинацию пассивных поворотов вокруг осей вращающейся системы координат.

Матричная форма углов Эйлера представлена ниже

$$R = \begin{pmatrix} \cos(\alpha)\cos(\gamma) - \cos(\beta)\sin(\alpha)\sin(\gamma) & -\cos(\gamma)\sin(\alpha) - \cos(\alpha)\cos(\beta)\sin(\gamma) & \sin(\beta)\sin(\gamma) \\ \cos(\beta)\cos(\gamma)\sin(\alpha) + \cos(\alpha)\sin(\gamma) & \cos(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma) - \sin(\alpha)\sin(\gamma) & -\cos(\gamma)\sin(\beta) \\ \sin(\alpha)\sin(\beta) & \cos(\alpha)\sin(\beta) & \cos(\beta) \end{pmatrix} \quad (4)$$

где α, β, γ – углы поворота вокруг координатных осей, которые определяются с помощью ГПСЧ согласно определенному закону распределения. Вычисление координат мономера в таком случае производится следующим образом: строится вектор, по норме совпадающий с длиной межмолекулярной связи, для простоты его можно совместить с одной из координатных осей, далее производится умножение R на вектор-столбец $\{x, y, z\}$, где x, y, z – координаты вектора. Чтобы получить конечный результат, полученные координаты складываются с соответствующими координатами предыдущего мономера.

Модель молекула полимера со свободно-сочлененной цепью, построенная с помощью углов Эйлера согласно закону равномерного распределения и отображенная с помощью разработанного в среде Microsoft Visual Studio 2019 программного обеспечения, представлена на рисунке 3.

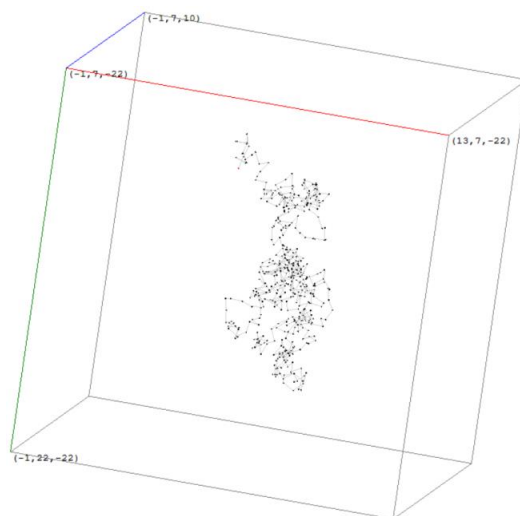


Рисунок 3. Модель свободно-сочлененной молекулы с количеством звеньев $n = 500$.

5. Полимерные цепи с фиксированным валентным углом

В случае цепи с фиксированными валентными углами применяется матрица поворота вокруг произвольной оси

$$M(\vec{v}, \theta) = \begin{pmatrix} \cos(\theta) + (1 - \cos(\theta))x^2 & (1 - \cos(\theta))xy - \sin(\theta)z & (1 - \cos(\theta))xz + \sin(\theta)y \\ (1 - \cos(\theta))yx + \sin(\theta)z & \cos(\theta) + (1 - \cos(\theta))y^2 & (1 - \cos(\theta))yz - \sin(\theta)x \\ (1 - \cos(\theta))zx - \sin(\theta)y & (1 - \cos(\theta))zy + \sin(\theta)x & \cos(\theta) + (1 - \cos(\theta))z^2 \end{pmatrix} \quad (5)$$

где $\vec{v} = (x, y, z)$ – единичный вектор, задающий ось вращения, а θ – угол поворота. В таком случае процесс нахождения координат каждого n_{i+1} мономера при известных n_i и n_{i-1} , будет происходить в несколько этапов. Введем вектор

$$\vec{n}' = \vec{n}_{i-1} - \vec{n}_i \quad (6)$$

Данный вектор подвергается нормировке при расчете координат каждого последующего мономера, чтобы избежать накопления ошибки в процессе работы компьютерной программы. Дополнительно введем точку n' с идентичными вектору \vec{n}' координатами, тогда координаты n_{i+1} мономера можно получить путем двух поворотов точки относительно вектора в пространстве, сначала повернув точку n' вокруг нормали к вектору \vec{n}' на угол $180^\circ - \alpha$, где α – заданный валентный угол, затем повернув еще раз, но уже вокруг самого вектора \vec{n}' на угол β , соответствующий углу внутреннего вращения. Если необходимо, длина межмолекулярной связи приводится к требуемой при помощи соответствующих вспомогательных преобразований. Вектор нормали \vec{n} к вектору \vec{v} можно найти путем фиксации двух из трех пространственных координат вектора \vec{v} , например x и y , а координату z вычислить по формуле

$$z = -(v_x * x + v_y * y) / v_z \quad (7)$$

Модель полимерной цепи с фиксированным валентным углом $\alpha = 75^\circ$, который присущ некоторым каучукам, и углом внутреннего вращения, подчиненного закону равномерного распределения, представлена на рисунке 4.

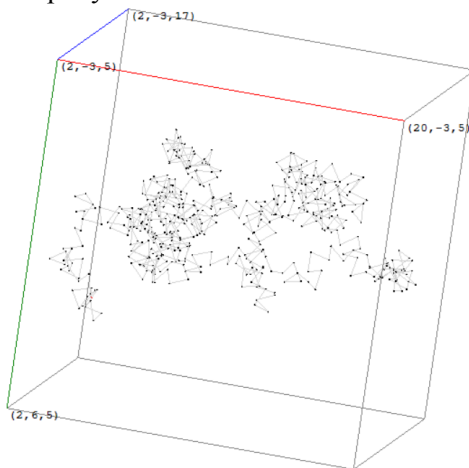


Рисунок 4. Модель молекулы с фиксированным валентным углом $\alpha = 75^\circ$ и количеством звеньев $n = 500$.

6. Фрактальные размерности полимерных цепей с различной стохастичностью

Фрактальными объектами называются те объекты, которые обладают свойствами самоподобия (масштабной инвариантности). Самоподобными могут быть некоторые фрагменты системы, структуры которых повторяются при разных масштабах.

Для характеристики фрактальных структур принято использовать термин «фрактальная размерность».[4] Данная характеристика является единственной измеримой для структур подобного рода.

Существует ряд методов и подходов к определению (и трактованию) фрактальных размерностей, среди которых, благодаря относительной простоте определения и распространенности, выделяется размерность Минковского. Процедура вычисления размерности производится в несколько этапов. Сначала объект покрывается сеткой с ячейками известного размера ε , затем подсчитывается количество ячеек $N(\varepsilon)$, которые содержат в себе исследуемый объект. Далее размер ячеек уменьшается, и, соответственно, количество ячеек, содержащих объект, увеличивается. Процедура повторяется многократно. В общем виде формула расчета размерности Минковского D представлена ниже.

$$D = \frac{\log N(\varepsilon)}{\log \frac{1}{\varepsilon}} \quad (8)$$

Произведем расчет фрактальной размерности Минковского для полимерной цепи из 10^5 мономеров с фиксированным валентным углом $\alpha = 75^\circ$ в случаях равномерного, нормального и экспоненциального распределения угла внутреннего вращения при 100 итерациях алгоритма, при этом ограничим минимальный размер ячейки ε значением, на порядок превосходящим длину связи между мономерами. Согласно методу вычисления данной размерности, её значение будет равно угловому коэффициенту линии регрессии, построенной на плоскости по рядам значений $\log N(\varepsilon)$ и $\log(1/\varepsilon)$.

Для расчета вектора коэффициентов регрессии $\bar{\theta}$ используется следующая формула:

$$\bar{\theta} = (X^T X)^{-1} X^T \bar{y} \quad (9)$$

где X – матрица независимых переменных, а \bar{y} – вектор зависимых.

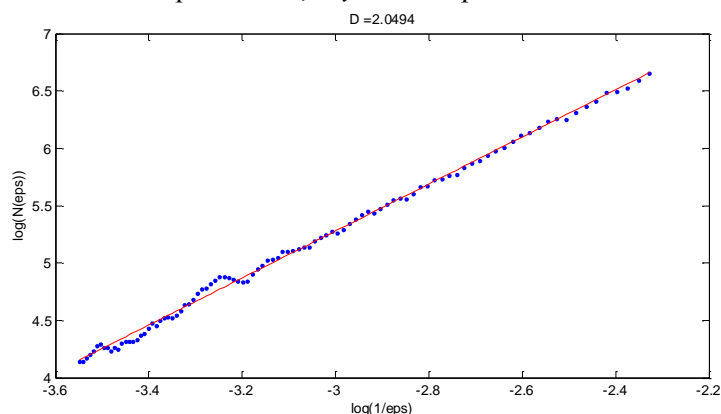


Рисунок 5. Размерность Минковского для полимерной цепи с равномерным законом распределения для угла внутреннего вращения.

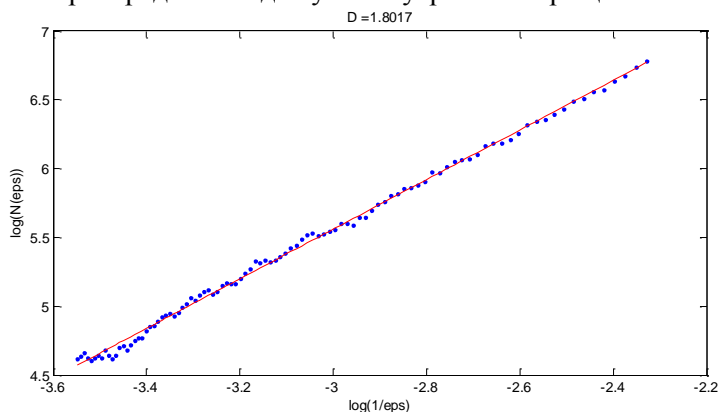


Рисунок 6. Размерность Минковского для полимерной цепи с нормальным законом распределения для угла внутреннего вращения.

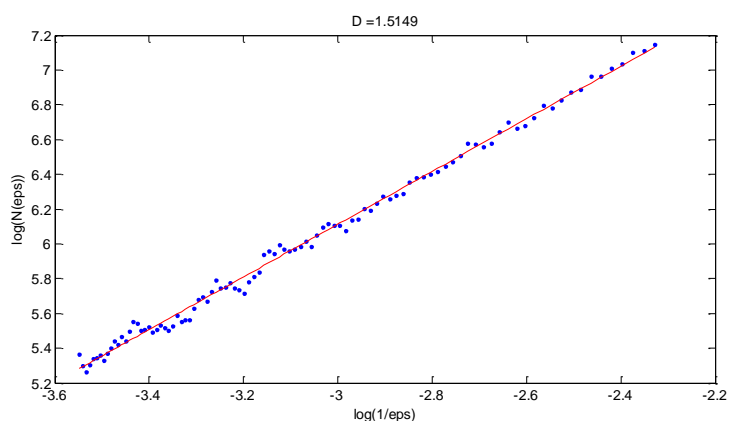


Рисунок 7. Размерность Минковского для полимерной цепи с экспоненциальным законом распределения для угла внутреннего вращения.

Для распределения по нормальному закону были установлены следующие параметры: среднеквадратичное отклонение $\sigma^2=1$, медиана $\mu=0$. Экспоненциальное распределение инициализировано параметром $\lambda=1.0$. График и значение размерности D для равномерного, нормального и экспоненциального распределения представлены на рисунках 5, 6 и 7 соответственно.

7. Моделирование радиационной деструкции

На основе данных алгоритмов и разработанного программного обеспечения планируется создать программный комплекс, позволяющий проводить имитационное моделирование радиолиза различных полимеров, обладающих большим многообразием конфигураций и конформаций, а также соотносить теоретические и экспериментальные данные. В комплексе планируется межмолекулярное взаимодействия полимерных цепей с учетом возможных вероятностных характеристик, что позволит не только создавать полимерные материалы с определенными свойствами, но и утилизировать/перерабатывать уже готовые изделия, что может иметь, в том числе, и значительный экологический эффект.

8. Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 19-08-00158.

9. Литература

- [1] Аксенов, В.И. Производство синтетических каучуков в Российской Федерации и за последние десять лет. Краткие итоги / В.И. Аксенов, В.Л. Золотарев, А.В. Малыгин, А.И. Рахматуллин // Производство и использование эластомеров. – 2015. – № 1. – С. 10-17.
- [2] Tikhomirov, S.G. Modeling of the destruction process of butyl rubber / S.G. Tikhomirov, P.S. Polevoy, M.E. Semenov, A.V. Karmanov // Radiation physics and chemistry. – 2019. – Vol. 158. – P. 205-208.
- [3] Гусев, Ю.К. Имитационное моделирование процесса деструкции полимера / Ю.К. Гусев, С.Г. Тихомиров, А.А. Хвостов, И.А. Хаустов // Вестник ВГУИТ. – 2012. – № 2. – С. 85-87.
- [4] Кузнецов, С.П. Динамический хаос: Курс лекций: Учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по физ. специальностям – М.: Физматлит, 2001. – 295 с.

Digital model of polymer molecules

S.A. Zaitsev¹, M.E. Semenov¹, S.G. Tikhomirov², A.P. Cheryaev³

¹Voronezh State University, Universitetskaya Square 1, Voronezh, Russia, 394018

²Voronezh State University of Engineering Technology, Revolutsii Avenue 19, Voronezh, Russia, 394036

³Moscow State University, Leninskie Gory 1, Moscow, Russia, 119991

Abstract. The article is devoted to the construction and analysis of a digital model of polymer molecules. As applied to problems of this kind, the pseudo-random value generator Mersenne Twister from the C++ standard library of the C++ 11 standard is investigated. A method for spatial modeling of a polymer chain with free and fixed valence angles is developed and described. Software for building polymer molecules is written in C++. In the Microsoft Visual Studio 2019 environment, C# written software for visualizing polymer structures. Fractal dimensions for polymer chains with different stochasticity were calculated. The basis for the further creation of a software system for simulation of radiolysis of polymers has been created.