

УДК 678.01:53

РАСЧЕТ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ
МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО.
НЕПЕРЕСЕКАЮЩИЕСЯ ЦЕПИ НА КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

A. K. Крон, O. B. Птицын

Обычно макромолекула в растворе имеет форму статистически свернутого клубка. Если между различными участками клубка нет взаимодействия, то мы имеем так называемый гауссов клубок, средние размеры и форма которого хорошо теоретически исследованы. Однако если все участки цепи взаимодействуют друг с другом (так называемые объемные эффекты), то средние размеры макромолекулы меняются по сравнению с размерами гауссова клубка. Теоретическое исследование таких цепей сталкивается со значительными трудностями. Для этого случая имеются приближенные формулы Флори [1], одного из нас [2] * и Курата, Штокмайера и Ройга [4], полученные аналитически (т. е. без применения вычислительных машин). Они являются общими, т. е. применимы к любым клубкам в растворе. Однако эти формулы носят приближенный характер, и трудно оценить степень их неточности. Поэтому для теоретического исследования объемных эффектов рядом авторов [5—8] был использован численный статистический метод Монте-Карло с применением вычислительных машин. При помощи этого метода были получены практически точные результаты для ряда моделей макромолекулы, моделируемой ломаной на трехмерной решетке. Однако из-за большого расхода машинного времени приходилось ограничиваться ломанными, состоящими из сравнительно небольшого числа звеньев (в лучшем случае [5] из 800), что затрудняло сравнение полученных результатов с экспериментом. Систематическое сравнение результатов, полученных для различных моделей также не проводилось. Вместе с тем есть основания предполагать (см. ниже, а также [9]), что имеется некая простая закономерность, охватывающая всевозможные модели макромолекул, которая может быть установлена расчетами Монте-Карло для различных моделей в комбинации с аналитическими результатами.

Недавно одним из нас был предложен новый вариант метода Монте-Карло для макромолекул, до некоторой степени аналогичный методу Метрополиса-Теллера [10], широко используемому для расчетов жидкостей и газов. Указанный метод [11] позволяет производить расчеты для более длинных ломанных, чем это было возможно ранее. В настоящей статье мы приводим результаты сделанных этим методом расчетов для непересекающихся цепей на кубической решетке.

Модель. Макромолекула моделируется ломаной, лежащей на трехмерной кубической решетке. Ломаная состоит из $N - 1$ отрезков. Точки со-

* Аналогичная формула позже была предложена также Фиксманом [3].

членения отрезков называются сегментами. Таким образом цепь состоит из N сегментов. Каждый отрезок может быть одним из 6 единичных векторов: $(1, 0, 0)$; $(-1, 0, 0)$; $(0, 1, 0)$; $(0, -1, 0)$; $(0, 0, 1)$; $(0, 0, -1)$. Ломаная не может пересекать саму себя, этим моделируются силы отталкивания между сегментами. Число сегментов варьировалось от 47 до 1997.

Метод расчета. При использовании метода Монте-Карло необходимо построить некоторое количество n случайных конформаций цепи. Разработанный одним из нас [11] метод состоит в следующем. Вначале мы произвольно выбираем начальную конформацию (в наших расчетах это была полностью вытянутая, палкообразная конформация). Один конец цепи называем передним, другой задним. Далее от заднего конца цепи мы отбрасываем один сегмент, а к переднему концу цепи произвольно пристраиваем один сегмент (таким образом получим новую конформацию цепи из N сегментов). Вновь построенный сегмент может попасть в один из 6 узлов решетки, окружающих передний конец начальной конформации. Однако один из этих 6 узлов неизбежно занят сегментом, предшествующим переднему сегменту начальной конформации. Таким образом, для вновь пристраиваемого сегмента имеется $l = 5$ возможных положений. Пристроив к переднему концу полученной новой конформации еще один сегмент и отбросив еще один сегмент от заднего конца, можно получить следующую конформацию. Продолжая эту процедуру, будем получать все новые и новые конформации. Назовем этот процесс движением вперед. Однако может случиться, что вновь построенный сегмент попадет в узел уже занятый каким-либо сегментом цепи, т. е. вновь построенная конформация окажется самопересекающейся. Тогда движение вперед прекратится, и начнется обратный процесс — движение назад. Движение назад состоит в следующем: от переднего конца цепи отбрасывается один сегмент, а к заднему концу цепи пристраивается один сегмент. Таким образом мы получим новую конформацию. Из этой конформации, отбрасывая еще один сегмент с переднего конца и пристраивая сегмент к заднему концу, получим следующую конформацию и т. д. Движение назад продолжается до тех пор, пока не произойдет пересечения. После этого снова начинается движение вперед. Однако движение назад не вполне аналогично движению вперед: при движении назад новым сегментом выбирается случайно, при движении назад положение нового сегмента выбирается в зависимости от положения отбрасываемого сегмента (см. Приложение I).

Считается, что система переходит во все конформации, которые получаются при движении вперед (за исключением самопересекающихся конформаций, которые могут возникнуть при движении вперед и в момент получения которых движение вперед прекращается). Конформации же, получаемые при движении назад, являются промежуточными и в них система не переходит. Соответственно усреднение производится только по конформациям, получаемым при движении вперед. Как показано в [11], таким путем могут быть получены правильные средние по статистическому ансамблю величины. Поскольку для непересекающихся цепей статистические веса всех конформаций либо 0, либо 1, то статистические веса всех фиктивных состояний (см. [11]) равны между собой (они в данном случае равны $1/5$) *.

Основная часть машинного времени при использовании любого варианта метода Монте-Карло расходуется на сравнение координат нового сегмента с координатами сегментов, уже записанных в памяти машины. С целью экономии машинного времени мы применили специальную группировку координат в памяти машины (см. Приложение II).

* Фиктивные состояния вводятся для удобства рассуждений. Для рассматриваемой нами простой модели нетрудно доказать правильность метода и не вводя фиктивных состояний.

Исследуемые величины. Мы вычисляли средний квадрат расстояния между концами цепи $\langle h^2 \rangle$

$$\langle h^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h_i^2, \quad (1)$$

где n — пропорционально числу полученных при движении вперед конформаций. Мы вычисляли также средний квадрат радиуса инерции $\langle R^2 \rangle$ и угловое распределение интенсивности рассеянного света $P(\theta)$. Эти величины определяются выражениями:

$$\langle R^2 \rangle = \frac{1}{2N^2} \left\langle \sum_{i,j}^N r_{ij}^2 \right\rangle, \quad (2)$$

$$P(\theta) = \left\langle \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} \frac{\sin \mu r_{ij}}{\mu r_{ij}} \right\rangle, \quad (3)$$

где $r_{i,j}$ — расстояние между сегментами i и j ; $\mu = (4\pi/\lambda) \sin \theta$, λ — длина волны света, θ — угол рассеяния. Поскольку суммирование в уравнениях (2) и (3) при больших N потребовало бы большого машинного времени, то мы при подсчете сумм в уравнениях (2) и (3) вычисляли не все члены сумм, а выбирали некоторое количество членов случайнным образом, т. е. к расчету конформаций, получаемых методом Монте-Карло, опять применялась процедура Монте-Карло.

Результаты и их обсуждение

Эффективность метода определяется соотношением числа шагов вперед и числа шагов назад. Если, например, число шагов вперед равно числу шагов назад, то, скорее всего, система не переходит из одних конформаций в другие, а колеблется около одной конформации. В процессе расчетов обнаружилось, что число шагов вперед значительно больше числа шагов назад: для $N = 47$ число шагов назад составляет приблизительно 30% числа шагов вперед, для $N = 1997$ эта величина увеличивается до 60%. На расчет цепи, состоящей из 1997 сегментов, было потрачено около трех часов работы машины М-20 (при использовании нашего метода для каждого N необходимо производить отдельный расчет),

Таблица 1

Результаты расчетов

N^2	α^2	$\langle h^2 \rangle$	$\langle R^2 \rangle$	P(v)					n
				$\mu = 0,1$	$\mu = 0,2$	$\mu = 0,3$	$\mu = 0,5$	$\mu = 0,7$	
47	2,34	107,6							16000
197	3,02	591,8	93,2	0,745	0,380	0,194	0,0761	0,0410	40320
407	3,47	1408	223	0,527	0,188	0,0927	0,0364	0,0198	26950
617	3,72	2293	366	0,387	0,123	0,0617	0,0248	0,0129	11840
1007	4,06	4088	653	0,247	0,0726	0,0361	0,0141	0,00762	17330
1517	4,43	6720	1071	0,152	0,0480	0,0231	0,00965	0,00465	3840
1397	4,67	9314	1474	0,122	0,0374	0,00175	0,0705	0,00392	7187

В табл. 1 приведены значения $\alpha^2 = \langle h^2 \rangle / \langle h_0^2 \rangle$, $\langle R^2 \rangle$ и $P(\theta)$ для различных N и μ ($\langle h^2 \rangle = (N-1)a^2$ — средний квадрат расстояния между концами цепи для гауссового клубка; a — длина отрезка ломаной). Коэффициент набухания α характеризует относительное изменение размеров цепи по сравнению с гауссовым клубком (в [12] для $N = 47$ было получено $\alpha^2 = 2,30$). В табл. 1 буква n означает число испытаний.

На рис. 1 величина $\log a^2$ отложена как функция от $\log N$ в интервале $47 \leq N \leq 1997$. Мы видим, что зависимость $\log a^2$ от $\log N$ с большой точностью является линейной. Полученные результаты хорошо аппроксимируются формулой:

$$a^2 = 1,13N^{0,186}. \quad (4)$$

Степенная зависимость a от N наблюдалась рядом авторов для решеток различного вида.

Выясним, не поддаются ли результаты Монте-Карло для различных решеток какой-либо систематизации. С этой целью на рис. 2 мы отложи-

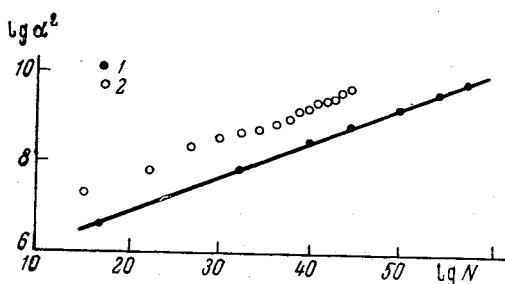


Рис. 1

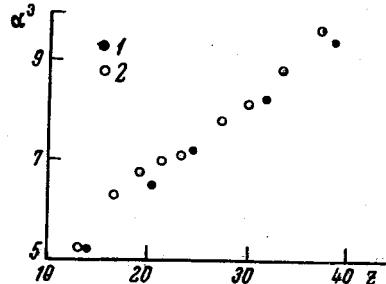


Рис. 2.

Рис. 1. Зависимость $\log a^2$ от $\log N$; кубическая (1) и тетраэдрическая (2) решетки

Рис. 2. Зависимость a от z для кубической (1) и тетраэдрической (2) решеток

ли a^3 как функцию от $z = v\sqrt{N}/a^3$ для кубической решетки (наши результаты) в интервале $47 \leq N \leq 1997$ и для тетраэдрической решетки (данные Уолла и Эрпенбека, которые можно извлечь из табл. [6]) в интервале $40 \leq N \leq 600$. Эффективный исключенный объем v для кубической решетки принято считать равным единице, а для тетраэдрической решетки — 1,53. Мы видим, что на рис. 2 кривые для кубической и тетраэдрической решеток практически совпадают (более сложный вид кривой для тетраэдрической решетки, видимо, объясняется неточностью данных Уолла и Эрпенбека). То же явление (совпадение кривых зависимости a от z для различных моделей) было обнаружено нами в [9]. Как известно, (см., например, [13]) вблизи точки θ a действительно является функцией только z для различных моделей. Наши результаты показывают, что это справедливо, видимо, и вдали от точки θ (с целью проверки этого обстоятельства мы намерены рассчитать еще несколько моделей). Во все приближенные формулы [1, 2] a также входит как функция только от z . Детальное сравнение двух наиболее обоснованных формул для $a(z)$, предложенных соответственно Флори и одним из нас, с результатами Монте-Карло (которое показывает, что последняя формула лучше соглашается с результатами Монте-Карло) и сравнение приближенных формул для $P(\theta)$ будут изложены позднее.

Между $\langle h^2 \rangle$ и $\langle R^2 \rangle$ для гауссовой цепи существует соотношение

$$\langle h^2 \rangle = 6 \langle R^2 \rangle.$$

Для непересекающихся цепей на кубической решетке нами было получено сходное соотношение (ср. табл. 1):

$$\langle h^2 \rangle = 6,3 \langle R^2 \rangle.$$

Аналогичное соотношение между $\langle h^2 \rangle$ и $\langle R^2 \rangle$ было получено Уоллом и Эрпенбеком [6] для непересекающихся цепей на тетраэдрической решетке.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Движение назад. Матрица A . Допустим, что система попала в конформацию j и далее была осуществлена попытка перейти в конформацию $j+1$. Предположим эта попытка оказалась неудачной, поскольку конформация $j+1$ оказалась самопересекающейся. Обозначим передний отрезок конформации $j+1$ буквой s_{j+1} , а задний отрезок конформации j буквой r_j . Найдем матрицу преобразования A

$$r_j = As_{j+1}. \quad (5)$$

Уравнение (5) определяет матрицу A неоднозначно. Легко убедиться, что для любого r_j и s_{j+1} (при условии, что r_j и s_{j+1} единичные векторы) решением уравнения (5) может служить одна из следующих 6 матриц

$$A_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad A_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad A_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$A_4 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad A_5 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad A_6 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Итак, прежде всего, мы выбираем (из 6 матриц A_i) матрицу A согласно уравнению (5). Далее мы отбрасываем передний отрезок s_j конформации j , а к оставшейся части конформации j пристраиваем сзади отрезок $r_{j-1} = As_j$. Тем самым мы получили конформацию $j-1$. Отбрасывая у конформации $j-1$ передний отрезок s_{j-1} и пристраивая сзади отрезок $r_{j-2} = As_{j-1}$, получим конформацию $j-2$ и т. д. Мы будем продолжать этот процесс до тех пор, пока не получим некоторую самопересекающуюся конформацию $j-k-1$. Тогда мы прекратим движение назад, будем считать, что система попала в конформацию $j-k$, и из конформации $j-k$ начнем обычное движение вперед.

Таблица 2

Таблица движения назад

Единичные векторы модели, s	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
1	1	2	3	5	6	7
2	2	3	1	6	7	5
3	3	1	2	7	5	6
5	5	6	7	1	2	3
6	6	7	5	3	1	2
7	7	5	6	2	3	1

Практически при движении назад оказалось более удобным пользоваться не матрицами A_i непосредственно, а табл. 2. В этой таблице 6 единичных векторов, приведенных в разделе «Модель», обозначены соответственно цифрами: 1, 5, 2, 6, 3, 7. Первая строка табл. 2 показывает, что матрица A_1 преобразует вектор 1 (т. е. вектор $(1, 0, 0)$) в вектор 1; что матрица A_2 преобразует вектор 1 в вектор 2 (т. е. в вектор $(0, 1, 0)$) и т. д. Мы видим, что матрицы A_i удовлетворяют важному условию: если $\mathbf{c} = A_i \mathbf{a}$ и $\mathbf{d} = A_j \mathbf{a}$, причем $i \neq j$, то $\mathbf{c} \neq \mathbf{d}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Группировка координат. Число m операций, необходимое для сравнения координат нового сегмента с координатами всех остальных сегментов цепи, пропорционально N . Чтобы уменьшить m , мы определенным образом группировали координаты в памяти машины.

Пусть целые положительные числа X, Y, Z — декартовы координаты сегмента, расположенного в узле кубической решетки. Пусть целое число a есть k младших двоичных разрядов X . Аналогично b и c есть соответственно l и n младших двоичных разрядов Y и Z .

* В противном случае возникает следующее противоречие: ясно, что для данной модели каждому начальному фиктивному состоянию соответствует только одно конечное фиктивное состояние и наоборот. Однако если вышеупомянутое условие не выполняется, то может случиться, что одному конечному фиктивному состоянию будут соответствовать два начальных фиктивных состояния.

ных разрядов Y и Z . Образуем число $s = a2^{l+n} + b2^n + c$. Для каждого сегмента вычислим число s . Теперь мы можем рассортировать все сегменты на 2^{k+l+n} групп, причем сегменты, имеющие одинаковое s , попадают в одну группу и записываются в памяти подряд. Теперь координаты нового сегмента нужно сравнить с координатами в среднем только $N/2^{k+l+n}$ сегментов (а не N , как прежде). В нашем расчете $k = l = 2$, $n = 3$.

Отдельно в памяти записывается последовательность отрезков — векторов цепи в виде последовательности: $\mu_1, \mu_2, \mu_3 \dots \mu_N$, где $\mu_i = 1, 2, 3, 5, 6, 7$.

В заключение авторы благодарят А. М. Ельяшевича, совместно с которым были разработаны некоторые детали используемого метода.

Выводы

Полученные результаты подтверждают предположение, что z является единственным параметром, от которого зависит коэффициент a .

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Flory, F. Fox, J. Polymer Sci., 5, 745, 1950.
2. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1673, 1961.
3. M. Fixman, J. Chem. Phys., 36, 3123, 1962.
4. M. Kurata, W. H. Stockmayer, A. Roig, J. Chem. Phys., 33, 151, 1960.
5. F. T. Wall, Y. Y. Erpenbeck, J. Chem. Phys., 30, 634, 1959.
6. F. T. Wall, J. J. Erpenbeck, J. Chem. Phys., 30, 637, 1959.
7. F. T. Wall, S. Windwer, P. Gans, J. Chem. Phys., 38, 2220, 1963.
8. M. Rosenbluth, A. Rosenbluth, J. Chem. Phys., 23, 356, 1955.
9. А. К. Крон, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 6, 862, 1964.
10. N. Metropolis, M. Rosenbluth, A. Rosenbluth, A. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys., 21, 1087, 1953.
11. А. К. Крон, Высокомолек. соед., 7, 1228, 1965.
12. F. Wall, L. Hiller, W. Atcheson, J. Chem. Phys., 26, 1743, 1957.
13. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.

CALCULATION OF VOLUME EFFECTS IN MACROMOLECULES BY MEANS OF MONTE-CARLO TRYINGS METHOD. NONCROSSING CHAINS ON CUBIC LATTICE

A. K. Kron, O. B. Ptitsin

Summary

Volume effects in macromolecules have been calculated by means of Monte-Carlo tryings method for the noncrossing chains on cubic lattice.