

УДК 519.24/27:541.64

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ РЕШЕТОЧНЫХ ЦЕПЕЙ
МЕТОДОМ СТАТИСТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ*Ю. А. Таран*

Вердье и Штокмайер [1] показали, что метод статистических испытаний (метод Монте-Карло) может с успехом применяться для рассмотрения некоторых свойств модельных полимерных цепей, связанных с их динамическим поведением. С помощью быстродействующей ЭВМ они осуществили случайный процесс, моделирующий поворотно-изомерное движение макромолекулы, которая задавалась случайной ломаной на простой кубической решетке и совершила дисперсионное броуновское движение в пространстве за счет перераспределения и диффузии поворотных изомеров отдельных участков цепи. Закон перераспределения и диффузии определяется выбором кинетической единицы, т. е. числом звеньев, изменяющих свою ориентацию совместимо с решеткой за один шаг. На простой кубической решетке элементарной кинетической единицей является пара звеньев, составляющих смежные стороны квадрата. Если определить конфигурацию ломаной последовательностью векторов звеньев $(a_1, a_2, \dots, a_{N-1})$, то такой выбор кинетической единицы означает, что происходит перераспределение конформаций по закону $(a_{k-1}, a_k) \rightarrow (a_k, a_{k-1})$. Концы ломаной свободны, т. е. могут равновероятно принимать одно из незанятых (а если не учитывать объемных эффектов — любое) состояние в решетке.

Вердье и Штокмайер нашли, что средние размеры непересекающейся ломаной, полученные усреднением по большому набору перемещений кинетических единиц, находятся в соответствии с данными монте-карловских расчетов, в которых усреднение проводилось по ансамблю независимых ломаных [2]. Позднее Вердье [3] были рассчитаны временные (по числу последовательных перемещений) автокорреляционные функции для квадрата расстояния между концами ломаных длиной от 8 до 64 звеньев и показано, что релаксационное поведение цепочек без учета объемных эффектов аналогично релаксации гауссовских субцепей. Этот факт подтверждается также приближенными аналитическими расчетами Попова и Присса [4], а также Иваты и Кураты [5]. Детальное исследование механизмов релаксации, основанное на рассмотрении движения цепи как набора движений различных кинетических единиц для ломаных на простой кубической и тетраэдрической решетках, было проведено Готлибом и Даринским [6]. В серии французских работ [7] методом, аналогичным методу Вердье и Штокмайера, изучали равновесные свойства ломаной из 38 звеньев на тетраэдрической решетке. При этом учитывали перемещения кинетических единиц из трех и четырех звеньев.

Мы изучали релаксационное поведение некоторых геометрических характеристик для цепей длиной до 63 звеньев также на тетраэдрической решетке с учетом объемных эффектов [8], учитывая перемещения кинетических единиц из трех звеньев. При перескоке такой кинетической единицы ориентации звеньев внутри цепи перераспределяются по закону

$$(a_{k-2}, a_{k-1}, a_k) \rightarrow (a_k, a_{k-1}, a_{k-2}).$$

Движение концов осуществляется группами из одного и двух звеньев (рис. 1).

В предлагаемой работе моделировалось броуновское движение цепей длиной от 15 до 47 звеньев как с учетом, так и без учета исключенного объема. Изучали также случай с запретом только перекрывания двух соседних звеньев ломаной (в дальнейшем — «ближний порядок»). Расчеты проводили для цепей на тетраэдрической решетке с учетом перемещений кинетических единиц, состоящих из трех звеньев и концевых групп. Другие типы кинетических единиц в работе не рассматриваются.

Программа и исходные данные. Начальным состоянием цепи является случайная конформация на тетраэдрической решетке, удовлетворяющая одному из вариантов учета объемных эффектов. В дальнейшем этим вариантам будут соответствовать обозначения: EV — для непересекающихся цепей; SR — для цепей с учетом только ближнего порядка (иначе — со свободным внутренним вращением и постоянным валентным углом); G — для произвольных, или свободно-сочлененных цепей.

Поскольку элементарная кинетическая единица состоит из трех звеньев, число всех возможных конформационных перескоков в цепи из $N - 1$ звеньев равно числу троек связанных звеньев, плюс два перескока концевых звеньев и два перескока пары концевых звеньев, всего $N + 1$. В памяти машины хранятся радиус-векторы узлов и векторы звеньев цепи, а также векторная сумма всех перемещений нулевого узла цепи. Нулевой узел начальной конфигурации находится в начале координат. Форма записи координат и векторов звеньев в памяти машины, а также устройство блока проверки на самопересечение (блока EV) аналогичны форме, изложенной в работах Мазура и Мак-Кракина [9] и Вердье [10], с учетом особенностей ЭВМ БЭСМ-6. Такая схема обеспечивает для коротких цепей ($N < 100$) минимальные затраты машинного времени при прохождении блока EV, но требует большого объема оперативной памяти. Поскольку выбор кинетических единиц происходит с равной вероятностью, блок-схема программы достаточно проста.

С помощью генератора псевдослучайных чисел равномерно разыгрывается номер звена k . Если $k \neq 0, 1, N - 1$ или N , необходимо проверить, способна ли группа звеньев (a_{k-2}, a_{k-1}, a_k) к перескоку. Если $a_{k-2} = a_k$, прибавляется единица к счетчику числа транс-участков (в дальнейшем — счетчик NC). Если $a_{k-2} \neq a_k$, в случае G осуществляется перескок, т. е. производится перестановка звеньев a_{k-2} и a_k и пересчитываются радиус-векторы узлов r_{k-1} и r_k . Для вариантов SR и EV делается проверка на перекрывание смежных с кинетической единицей звеньев. Если $a_k = a_{k-3}$ или $a_{k-2} = a_{k+1}$, прибавляется единица к счетчику числа самопересечений (счетчик EV). Если ни одно из этих равенств не выполняется, для варианта SR осуществляется перескок. В варианте EV необходимо проверить, не приводит ли переориентация звеньев к пересечению вновь образующегося участка ломаной с самой ломаной. Если происходит пересечение, прибавляется единица к счетчику EV, в противном случае перескок осуществляется. Если $k = 0, 1, N - 1$ или N , равновероятно выбирается одно из свободных мест в решетке для перескока соответствующего звена или пары звеньев (для варианта G — любое из четырех), затем для вариантов G и

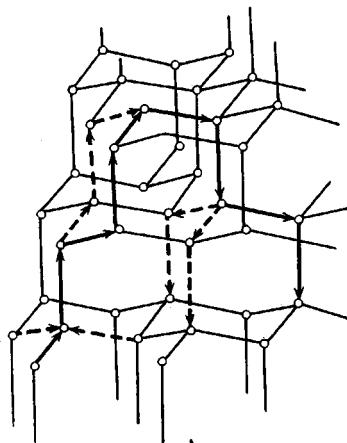


Рис. 1. Непересекающаяся ломаная на тетраэдрической решетке. Пунктиром показаны положения кинетических единиц после перескока

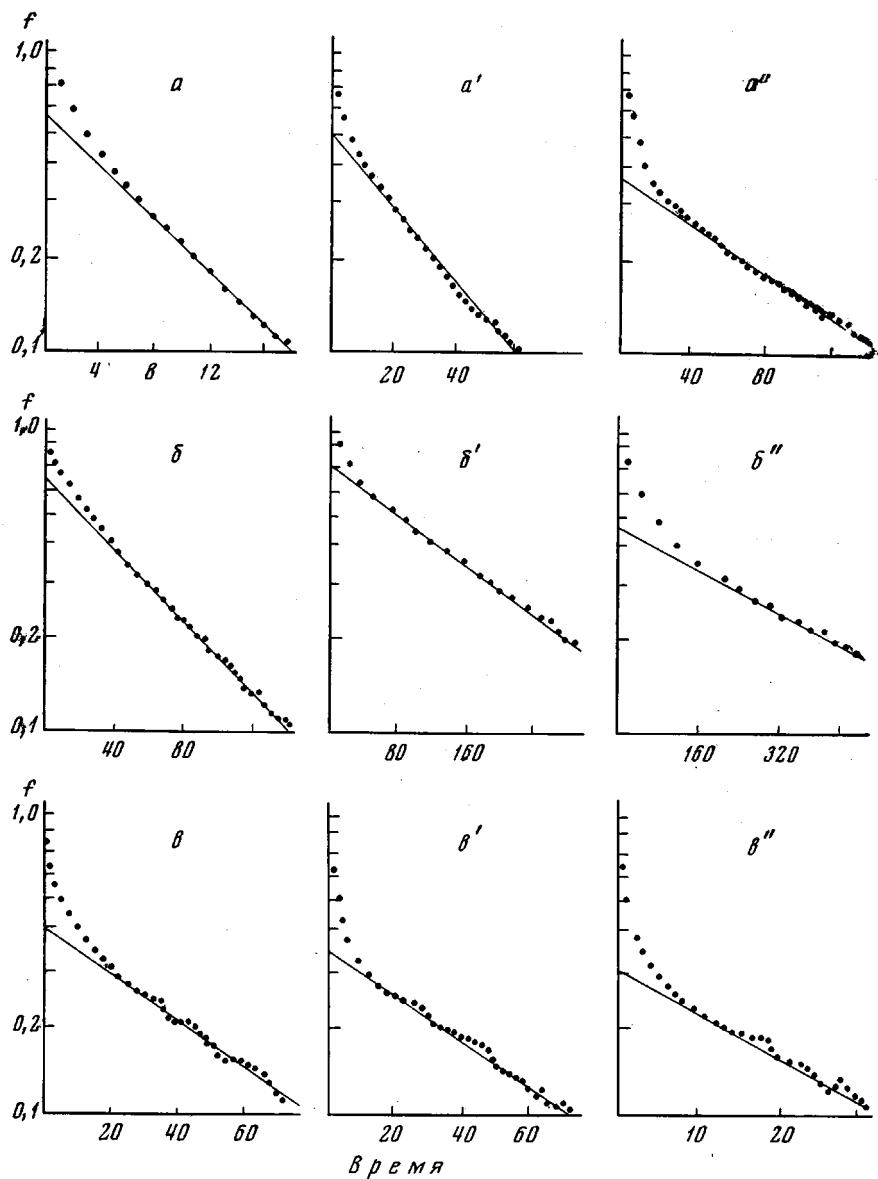


Рис. 2. Автокорреляционные функции f квадрата ($a - a''$); проекции длины ($b - b''$) и проекции звена ($c - c''$) в зависимости от времени t , выраженного в единицах $\bar{N}^3 / 256$ циклов для цепей с учетом исключенного объема; $N = 16$ ($a - a''$); 32 ($b - b''$) и 48 ($c - c''$). Из тангенса угла наклона (сплошная прямая) вычислялось предельное время корреляции

SR перескок осуществляется, а для варианта EV управление передается блоку EV.

Вся эта процедура по терминологии Вердье и Штокмайера называется циклом. После каждого цикла (в результате которого перескок может произойти или не произойти) прибавляется единица к счетчику числа циклов и начинается новый цикл. Очевидно, мерой времени в такой схеме служит число последовательных циклов.

В работе получены средние значения и временные автокорреляционные функции следующих характеристик, зависящих от координат: 1) квадрата расстояния между концами h_N^2 ; 2) проекций h_N на ось x ; 3) проекций на ось x вектора звена в середине цепи a ; 4) проекций на ось x векторов с

точностью до постоянных, представляющих полные дипольные моменты цепей M_N с четырьмя типами распределения диполей по цепи: а) изотактическое, б) синдиотактическое, в) атактическое (без усреднения по распределению), г) диполи направлены вдоль цепи с чередованием знаков (альтернирующее). При расчете полных дипольных моментов векторы отдельных диполей принимали равными векторам решетки.

Все величины пересчитывали через каждые $N^3 / 256$ или кратные числа циклов.

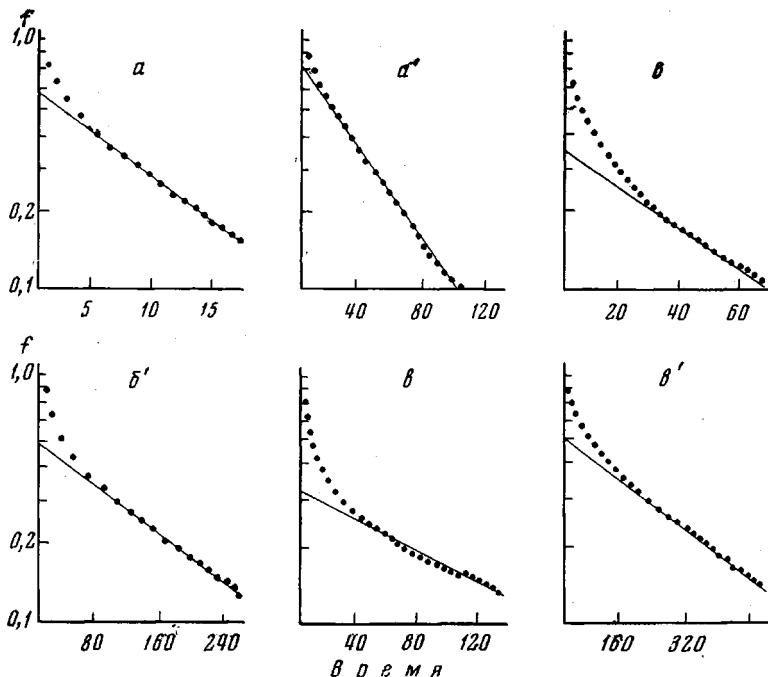


Рис. 3. Автокорреляционные функции квадрата ($a - e$) и проекции длины ($a' - e'$) в зависимости от времени для цепей с учетом ближнего порядка; $N = 16$ (a, a'); 32 (b, b') и 48 (e, e')

Автокорреляционные функции. Пусть T — полное число реализаций величины Q , зависящей от координат цепи. Разобьем T на θ одинаковых интервалов $T_1, T_2, \dots, T_\theta$. Мы принимаем конечную реализацию Q в интервале T_1 начальной в интервале T_2 и т. д. Тогда можно записать

$$\langle Q(0)Q(t) \rangle = \theta^{-1} \sum_{k=1}^{\theta} \langle Q(0)Q(t) \rangle_k \quad (1)$$

где

$$\langle Q(0)Q(t) \rangle_k = (T_k - 1)^{-1} \sum_{\tau=0}^{T_k - t - 1} Q(\tau)Q(\tau + t) \quad (2)$$

$$t = 0, 1, \dots, T_k - 1$$

Здесь t — число последовательных реализаций величины Q через заданное число циклов. Таким образом, корреляционные функции усредняются как по начальным условиям (выражение (1)), так и по числу последовательных реализаций (выражение (2)). Полное число реализаций, по которому происходит усреднение величины $Q(\tau)Q(\tau + t)$ меняется от T для $t = 0$ до θ для $t = T_k - 1$. В расчетах интервал T_k содержал для всех длин цепей $2N^3$ циклов. Соответствующего числа реализаций оказалось достаточно для релаксации h_N^{-2} вплоть до $N = 48$. Число интервалов θ

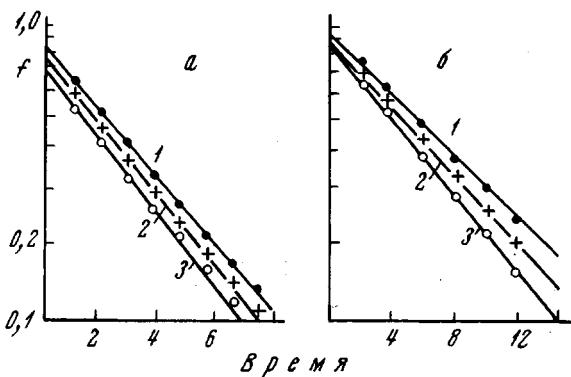


Рис. 4. Автокорреляционные функции квадрата (а) и проекции длины (б) в зависимости от времени для цепей без объемных эффектов; $N = 48$ (1), 32 (2) и 16 (3)

где $\langle \rangle$ — означает усреднение по формулам (1) и (2), а $\langle \rangle_e$ — усреднение по всем реализациям Q . При построении функций временной шаг выбирался равным $N^3 / 256$ циклов.

На рис. 2—6 в полулогарифмическом масштабе приведены некоторые из найденных автокорреляционных функций. Рис. 2—4 иллюстрируют релаксационное поведение квадрата расстояния между концами, проекции h_N на одну из осей координат и проекции вектора звена a (рис. 2) для

выбирали с таким расчетом, чтобы в рассматриваемой системе для варианта EV произошло больше миллиона перемещений кинетических единиц. Точнее — от $\sim 1 \cdot 10^6$ для $N = 16$ ($\theta = 400$) до $\sim 4 \cdot 10^6$ для $N = 48$ ($\theta = 100$).

Автокорреляционные функции получены как функции числа последовательных циклов в форме

$$f_N(Q, t) = \\ = [\langle Q(0)Q(t) \rangle - \langle Q \rangle_e^2] / [\langle Q^2 \rangle_e - \langle Q \rangle_e^2], \quad (3)$$

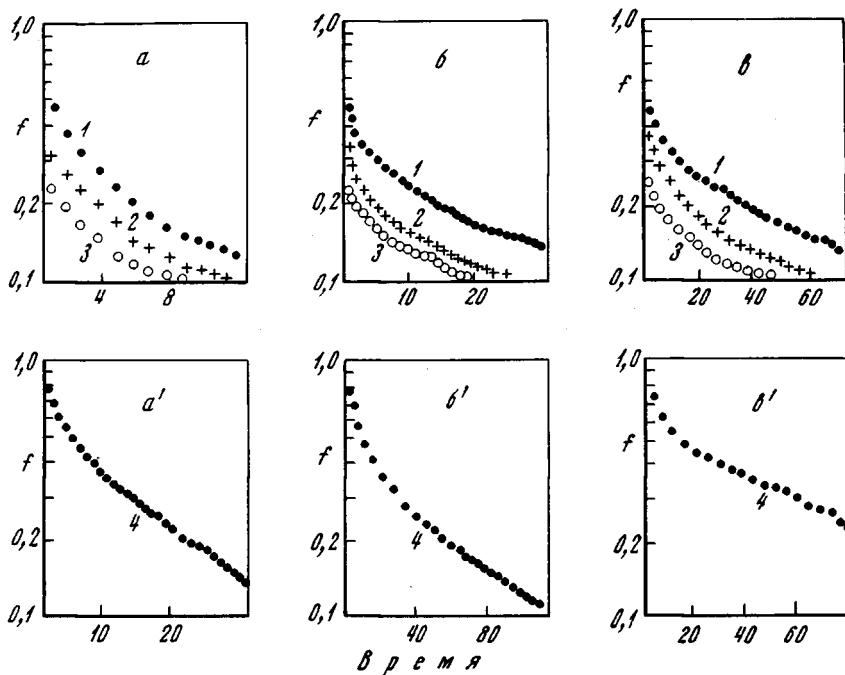


Рис. 5. Автокорреляционные функции проекций дипольных моментов с различными типами распределения диполей для цепей с учетом исключенного объема в зависимости от времени:

1 — изотактическое, 2 — атактическое, 3 — синдиотактическое, 4 — альтернирующее распределение; $N = 24$ (а, а'); 32 (б, б') и 40 (б'')

вариантов EV, SR и G. На рис. 5 приведены корреляционные функции проекций дипольных моментов четырех типов распределений только для варианта EV. Видно, что релаксационный спектр поперечных компонент ди-

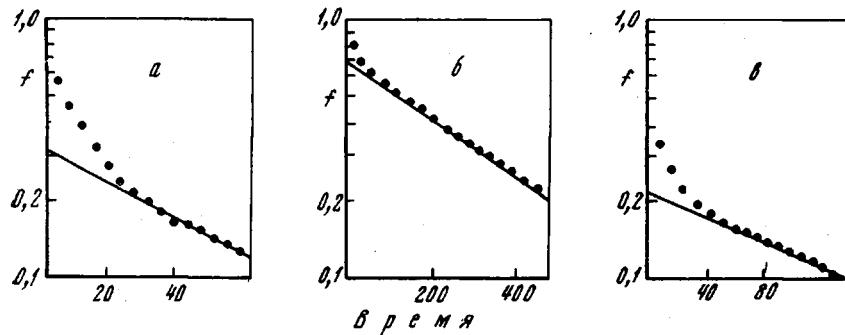


Рис. 6. Автокорреляционные функции квадрата длины (a), проекции длины (b) и проекции звена для варианта EV(2) (c) ($N = 32$)

польного момента намного уже, чем спектр продольных компонент. На рис. 6 построены корреляционные функции $f(h^2, t)$, $f(h_x, t)$ и $f(a_x, t)$ для цепи, состоящей из 31 звена, при движении которой узлы находились друг от друга на расстоянии большем, чем две длины постоянной решетки (вариант EV (2)).

Нанесенные на некоторых рисунках сплошные прямые линии соответствуют поведению автокорреляционных функций при больших t . Параметры уравнений этих прямых

$$\ln f_N(t) = -t\tau_s^{-1} - b$$

оценивались только в указанном на рисунках интервале изменения $\ln f(t)$ (табл. 1).

Равновесные свойства. Сводка средних размеров цепей и средних квадратов проекций дипольных моментов, найденных усреднением по всему набору реализаций, представлена в табл. 2. Средние размеры для вариантов G и SR хорошо согласуются с теоретическими их значениями. Размеры цепей с учетом исключенного объема, как видно из рис. 7, практически совпадают с данными работ Уолла и сотр. [2]. Рис. 8 иллюстрирует распределение квадрата расстояний между концами цепи длиной 39 звеньев. Для сравнения на этом же рисунке приведено распределение Домба [11], полученное методом точного перечисления коротких непересекающихся цепей с последующей экстраполяцией на любое N .

В табл. 3 приведены средние доли числа транс-участков p_{Nc} и числа самопересечений p_{EV} за один временной шаг ($N^3 / 256$ циклов). Величина $1 - p_{Nc} - p_{EV} = p_0$, очевидно, представляет собой среднюю вероятность пересека кинетической единицы за один шаг. Как видно из табл. 3, p_{Nc} и p_{EV} увеличиваются с ростом N . При одном N суммы $p_{Nc} + p_{EV}$, а значит и p_0 почти одинаковы для вариантов SR и EV; вместе с тем, отношение p_{Nc} / p_{EV} меняется. Основной вклад в механизм движения, как видно, вносят условия «ближнего порядка». Что касается варианта EV(2), то здесь происходят существенные нарушения в распределении ориентации и внутрицепных корреляций. Это видно из изменения соотношения между p_{Nc}

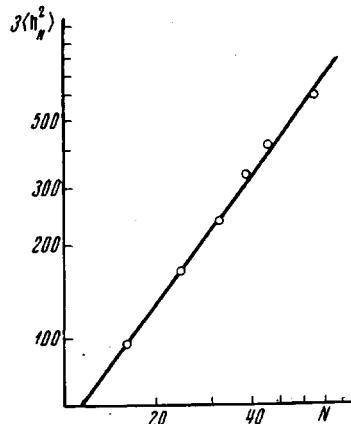


Рис. 7. Зависимость $3 \lg \langle h^2 \rangle$ от $\lg N$ для цепей с учетом исключенного объема. Прямая соответствует данным Уолла с сотр. [2]

Таблица 1

Параметры уравнений $\ln f(Q_N, t) = -t\tau_s^{-1} - b$
 (τ_s — времена корреляции, выраженные в единицах $N^3/256$ циклов)

Вариант	N	$f(h^2, t)$		$f(h_x^2, t)$		$f(a_x, t)$	
		τ_s	b	τ_s	b	τ_s	b
EV	16	11,4	0,579	84	0,437	68,7	0,948
	24	26,5	0,877	173	0,435	62,8	0,923
	32	41,8	0,791	325	0,403	68,0	1,120
	40	172	1,165	493	0,379	66,6	1,053
	48	254	1,324	602	0,848	33,4	1,306
SR	16	14,6	0,517	47,9	0,357	60,1	0,980
	24	28,2	0,770	118	0,583	68,0	1,131
	32	64,1	1,044	254	0,791	67,5	1,256
	40	127	1,320	313	0,633	66,8	0,939
	48	218	1,397	415	1,028	31,8	1,187
G	16	3,54	0,166	7,18	0,139		
	24	3,35	0,184	7,00	1,146		
	32	3,18	0,228	6,54	0,162		
	40	3,12	0,273	6,30	0,182		
	48	3,10	0,319	6,28	0,205		
EV(2)	32	59,1	1,167	397	0,348	106	1,336

Таблица 2

Средние значения характеристических величин, найденные усреднением по полному набору реализаций

Вариант	N	$\langle h^2 \rangle$	$\langle h_x^2 \rangle$	$\langle M_x^2 \rangle$			
				i	s	a	alt
EV	16	96,65	33,62	6,34	6,65	6,53	7,49
	24	161,6	53,60	9,99	10,50	10,21	11,54
	32	237,3	80,88	13,32	14,09	13,91	15,56
	40	324,5	109,2	16,84	18,18	17,56	20,25
	48	399,5	124,6	20,02	22,21	21,56	23,96
SR	16	88,6	28,77	6,64	6,65	6,57	7,47
	24	128,4	42,72	10,22	10,05	10,20	11,25
	32	184,9	62,12	13,48	13,98	13,98	15,20
	40	229,5	75,66	17,46	17,58	17,69	19,14
	48	279,5	97,12	20,88	20,98	20,71	22,64
G	16	45,03	15,09				
	24	69,13	23,04				
	32	93,12	30,85				
	40	117,3	39,50				
	48	142,0	47,25				
EV(2)	32	362,1	116,8				

П р и м е ч а н и е: i — изотактическое, s — синдиотактическое, a — атактическое, alt — альтернирующее распределение.

и p_{EV} . Интересно, что сумма $p_{NC} + p_{EV}$ по сравнению с вариантом EV практически не изменилась, то есть число перемещений кинетических единиц осталось постоянным.

Значения времен релаксации в решеточной модели могут сравниваться с полученными в теории гауссовых субцепей лишь в том случае, если ввести в рассмотрение величину, аналогичную константе трения в гидродинамической модели. Необходимо при этом найти некоторые соотношения

Таблица 3

Средние доли числа транс-участков (p_{NC}) и числа самопересечений (p_{EV}) за $N^3/256$ циклов

Средние доли	Вариант	Число узлов				
		16	24	32	40	48
p_{NC}	EV	0,256	0,276	0,293	0,300	0,303
	SR	0,266	0,304	0,321	0,330	0,338
	EV(2)	—	—	0,234	—	—
p_{EV}	EV	0,270	0,299	0,317	0,326	0,334
	SR	0,253	0,258	0,287	0,290	0,299
	EV(2)	—	—	0,374	—	—

ния между этой величиной и числом испытаний (циклов) для цепей заданной длины при наличии объемных эффектов, которые, как видно из приведенных результатов, существенно искажают временной масштаб. Чтобы убедиться в этом, достаточно сравнить графики корреляционных функций вариантов EV и G.

Изменение масштаба времени нельзя объяснить только уменьшением числа «чистых» перескоков. Причина лежит в наличии больших внутрицепных корреляций как пространственных, так и временных, даже при учете только близких взаимодействий. Метод Монте-Карло позволяет в принципе рассмотреть эти корреляции; причем можно без особых затрат машинного времени ввести в рассмотрение движение других типов кине-

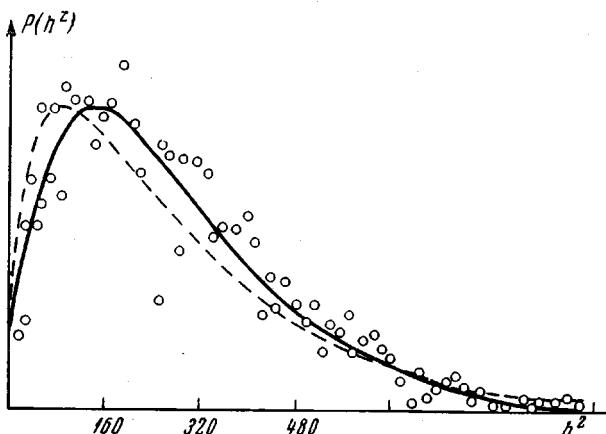


Рис. 8. Распределение по h^2 , $P(h^2)$ для $N = 40$. Пунктирная кривая — распределение Гаусса $P(h^2) = 2,08 \langle h^2 \rangle^{-3/2} h \exp[-1,5h^2/\langle h^2 \rangle]$, сплошная линия — распределение Домба [11] $P(h^2) = 2,06 \langle h^2 \rangle^{-7/4} h^{3/2} \exp[-1,24h^2/\langle h^2 \rangle]^{1/25}$

тических единиц (см. напр. [7]). При этом необходимы оценки вероятностей определенного типа движений, а также введение распределения вероятностей для неэквивалентных кинетических единиц одного типа. Кроме того, важной характеристикой динамического поведения служит трансляционная диффузия цепи, изучение которой также позволит получить сведения о механизме поворотно-изомерного движения при наличии объемных эффектов.

Автор выражает благодарность Ю. Г. Малама и Б. Е. Лухминскому за помощь и Т. Н. Хазановичу и Н. А. Платэ за постоянный интерес к работе.

Выводы

Метод Монте-Карло применен для рассмотрения поворотно-изомерной модели движения полимерной цепи, заданной случайной ломаной на тетраэдрической решетке. Найдены средние значения некоторых геометрических характеристик и их релаксационное поведение для случая, когда движение осуществляется переориентацией кинетических единиц, состоящих из трех связанных звеньев. Показано, что релаксационное поведение цепей при наличии объемных эффектов в значительной мере отличается от такого в случае свободно-сочлененной цепи, что связано с изменением внутрицепных корреляций при введении объемных эффектов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. P. H. Verdier, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **36**, 227, 1962.
2. F. T. Wall, S. Windwer, P. Gans, Methods in Computational Physics, v. I, N. Y., 1963, p. 217.
3. P. H. Verdier, J. Chem. Phys., **45**, 2122, 1966.
4. В. Ф. Попов, Л. С. Присс, Тезисы отчетной конференции отдела физики и химии каучука и резины за 1966—1967 гг., НИИШП, 1968.
5. K. Iwata, M. Kugata, J. Chem. Phys., **50**, 4006, 1969.
6. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., **A11**, 2400, 1969.
7. L. Monplie, F. Gely, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **66**, 1691, 1969.
8. Ю. А. Таран, Докл. АН СССР, **191**, 1330, 1970.
9. J. Mazur, F. L. McCrackin, J. Chem. Phys., **49**, 648, 1968.
10. P. H. Verdier, J. Comput. Phys., **4**, 204, 1969.
11. C. Domb, J. Gillis, G. Wilmers, Proc. Phys. Soc., **85**, 625, 1965.

SIMULATION OF THE DYNAMICS OF LATTICE-MODEL CHAINS BY THE MONTE-CARLO METHOD

Yu. A. Taran

Summary

The dynamical and equilibrium behavior of lattice-model polymer chains has been studied by the Monte-Carlo method with the use of a digital computer. The chain has been simulated by random walks in a tetrahedral lattice with account taken of the motion of kinetic segments consisting of three units. Results are given for the equilibrium and relaxation behavior for chains of 16, 24, 32, 40 and 48 units, with and without excluded volume restrictions.
