

где  $Z$  – полное число электронов в атоме,  $A$  – атомный вес данного вещества,  $\lambda$  – длина волны, можно определить  $\rho$  – плотность данного вещества. Этой методикой нами была определена средняя плотность изотактического полистирола. Исследования проводили на рентгеновской установке УРС-60 с излучением  $\text{Cu} K\alpha$  на рентгено-дифракционной камере со сканирующим устройством типа А-3 (японского производства). Образцу полистирола шлифовкой придавали форму клина. Измерения проводили при комнатной температуре  $22 \pm 0,3^\circ$ .

Значение  $\rho_{22 \pm 0,3^\circ}$ , вычисленное по рентгеноинтерферометрическому методу, равно  $1,0805 \pm 0,0005 \text{ г/см}^3$ , тогда как по [8, 9] оно равно  $1,08 \text{ г/см}^3$ .

В заключение выражаем глубокую благодарность Ф. О. Эйрамджяну за любезное представление интерферометра и за консультации по интересующим нас вопросам.

Ереванский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
13 VI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Химия, 1968.
2. Л. Азаров, М. Бургер, Метод порошка и рентгенографии, Изд-во иностр. лит., 1961.
3. М. А. Блохин, Физика рентгеновых лучей, ГИТЛ, 1957.
4. А. О. Абоян, Ф. О. Эйрамджян, П. А. Безирганян, Изв. ВУЗов СССР, Физика, 12, 160, 1973.
5. Ф. О. Эйрамджян, П. А. Безирганян, Изв. АН АрмССР, Физика, 5, 453, 1970.
6. Ф. О. Эйрамджян, Т. О. Эйрамджян, П. А. Безирганян, Изв. АН АрмССР, Физика, 9, 242, 1973.
7. Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновых лучей, Изд-во иностр. лит., 1954.
8. G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1708, 1955.
9. G. Natta, Makromolek. Chem., 35, 94, 1960.

УДК 541.64:539.107:681.142

#### ИМИТАЦИЯ ДВИЖЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ВИДЕОЭКРАНЕ ЭВМ

Ю. А. Таран, Л. Б. Стrogанов, Н. А. Платэ

Поворотно-изомерная модель использована для рассмотрения на видеоэкране ЭВМ (дисплее) теплового движения одной или двух макромолекул, представленных непересекающимися ломаными на квадратной решетке. При изменении внутрицепного взаимодействия, являющегося параметром в случае одной цепи, можно моделировать движение макромолекулы в растворителях различного состава. Изменение межцепного взаимодействия для двух цепей позволяет рассматривать процессы упорядочения и разупорядочения на двутяжевых структурах.

Современная вычислительная техника позволяет ставить и решать задачи о поведении моделей достаточно сложных молекулярных систем. Помимо приближенных расчетов по аналитическим схемам большое распространение получили прямые модельные расчеты, иначе имитация с помощью ЭВМ. Такие расчеты основаны или на интегрировании уравнений движения всех частиц системы, или на вероятностной монте-карловской процедуре, или на промежуточной схеме, использующей уравнение Ланжевена (применении к полимерам см. [1-3]). При этом ЭВМ необходима в качестве быстро действующего процессора и хранилища большого объема информации. Вывод данных осуществляется обычно в цифровом или графическом (графопостроитель) виде. Участие человека в моделируемом на ЭВМ процессе обычно сводилось к изменению параметров модели путем замены перфокарт и к обработке выданной ЭВМ цифровой информации.

Однако достаточно вспомнить историю открытия двойной спирали ДНК, чтобы понять, что наглядность и визуальность являются очень сильным методологическим средством научного познания. Наглядность в процессе математического моделирования поведения некоей молекулярной системы в настоящее время может обеспечить система вывода информации на видеоэкран компьютера, называемая дисплеем.

В последнее время эффективность использования видеоэкрана для визуализации сложных физических процессов и математических уравнений была продемонстрирована в серии интересных работ Гринфилда [4] по применению так называемой компьютерографии к решению гидродинамических и инженерно-конструкторских задач.

В применении к физике и физико-химии полимеров очень удобной для демонстрации на видеоэкране является поворотно-изомерная решеточная модель макромолеку-

лы. Эта модель, как показывают приведенные различными авторами расчеты, достаточно хорошо описывает как равновесные [5], так и кинетические [6] свойства макромолекул в растворе и, несмотря на ряд недостатков, является одним из способов представления динамических конформационных перестроек на макромолекулах. Модель может быть легко переведена на машинный язык, т. е. алгоритмизирована.

В настоящей работе предлагается опыт рассмотрения на видеозкране теплового движения макромолекулы и конформационных переходов типа вытянутая структура – статистический клубок и клубок – глобула для одной цепи, представленной непересекающейся ломаной на плоской квадратной решетке. Рассмотрено также поведение двух цепей. В последней задаче моделировался переход порядок – беспорядок, а также упорядочение взаимодействующих цепей. В общем случае взаимодействия могут быть любыми, вплоть до химической реакции типа макромолекула – макромолекула, например образование комплекса или сплава.

**Операционная система и особенности программы расчета.** Расчеты и демонстрация проводились на базе микро-ЭВМ «Nicolett-BNC-12». Эта машина снабжена телетайпом для ввода-вывода цифровой информации и экраном для вывода графической или другой изобразительной информации. Размер экрана  $8 \times 10 \text{ см}^2$ . Видеосистема представляет собой по существу осциллограф, поэтому для вывода каждой точки необходимо записывать на  $X$ - и  $Y$ -регистры системы экрана ее координаты.

Звено цепи с числом узлов  $N$  на квадратной решетке может иметь одно из четырех направлений:  $(1, 0)$ ,  $(-1, 0)$ ,  $(0, 1)$  или  $(0, -1)$ . Каждому направлению мы приписываем число  $m$ , равное соответственно  $1$ ,  $-1$ ,  $2$  или  $-2$ . Имея в памяти машины в каждый момент времени последовательность индексов направлений звеньев  $M = \{m_i\}$ ,  $i=0, 1, \dots, N-2$  и зная координаты начала цепи  $X_0, Y_0$ , легко построить цепь на экране осциллографа. Для этого необходимо задать число точек  $l$ , последовательно высвечиваемых для каждого направления, и расстояние между точками  $d$  на экране. Скорость построения изображения определяется для заданного  $N$  соотношением параметров  $l$  и  $d$ . Поскольку изображение подвижное, наборы  $M$  преобразуются по некоторому дискретному временному закону  $M(t)$  (см. алгоритм преобразования); необходима такая скорость смены «кадров» в последовательные моменты времени, чтобы полное движущееся изображение, естественно воспринимаемое зрением, было достаточно крупным и ярким.

Быстро действие компьютера (около  $5 \cdot 10^5$  операций в 1 сек.) как раз соответствует возможности выводить на экран кадры, соответствующие одному циклу работы программы преобразования  $M(t)$ ; иначе говоря, цикл дисплея соответствует перемещению одной кинетической единицы цепи. При этом удовлетворяются все перечисленные выше требования к изображению.

**Параметры взаимодействия и управление изображением с телетайпа.** Основным параметром, характеризующим поведение изолированной макромолекулы в растворе, является энергия внутрицепного взаимодействия. Параметр взаимодействия  $E$  в простейших случаях определяется составом растворителя (качеством), температурой или наличием каким-либо образом взаимодействующих (например, химически) боковых групп. В рассматриваемой модели взаимодействие включается в том случае, когда несвязанные узлы цепи приближаются друг к другу на расстояние, равное постоянной решетки. Для двух цепей интересно вычислить разность между межцепным и внутрицепным взаимодействием (считая, что внутрицепное взаимодействие одинаково для обеих цепей). Особый интерес представляет случай специфических взаимодействий. Учет специфических взаимодействий всегда необходим при рассмотрении задач упорядочения двуязычевых структур (типа ДНК), химических реакций между макромолекулами, а также когда исследуется поведение изолированных цепей сополимеров с функционально различными сомономерами. Наиболее просто и наглядно в случае двух цепей специфическое воздействие можно задать так: первый узел первой цепи взаимодействует с первым узлом второй цепи, второй узел со вторым и т. д. Здесь всегда под взаимодействием мы понимаем притяжение. Энергию притяжения можно задавать в единицах, пропорциональных  $kT$ , где  $k$  – постоянная Больцмана и  $T$  – абсолютная температура.

Для того чтобы изменять любой параметр цепи, не прерывая изображения, на ми реализована диалоговая однознаковая программа управления моделируемым процессом с помощью телетайпа.

Программа работает в следующих режимах: 1) число цепей (1 или 2); 2) число звеньев в цепях (15, 31, 63); 3) возвращение к начальным условиям; 4) способ взаимодействия (специфическое или изотропное с координационным числом 2); 5) установка величины параметра взаимодействия  $E$ ; 6) остановка (фиксирование) изображения; 7) продолжение работы программы.

При выключении изображения программа может работать в режиме расчета.

Фотографии изображений на экране компьютера приведены на рис. 1–3.

**Алгоритм преобразования  $M(t)$ .** Механизм подвижности в рассматриваемой моделиложен Вердье и Штокмайером [7]. Макромолекула представляется ломаной на квадратной решетке. Движение ломаной осуществляется последовательным набором перескоков двухзвенных кинетических единиц по закону  $\mathbf{r}_k(t+1) = \mathbf{r}_{k-1}(t) - \mathbf{r}_k(t) + \mathbf{r}_{k+1}(t)$ , где  $\mathbf{r}_k(t)$  – радиус-вектор  $k$ -узла в момент  $t$ . Это соответствует просто обмену  $k-1$ -го и  $k$ -го векторов звеньев в последовательности  $\{\mathbf{a}_k(t)\}$ ,  $k=0, 1, \dots, N-2$ ,

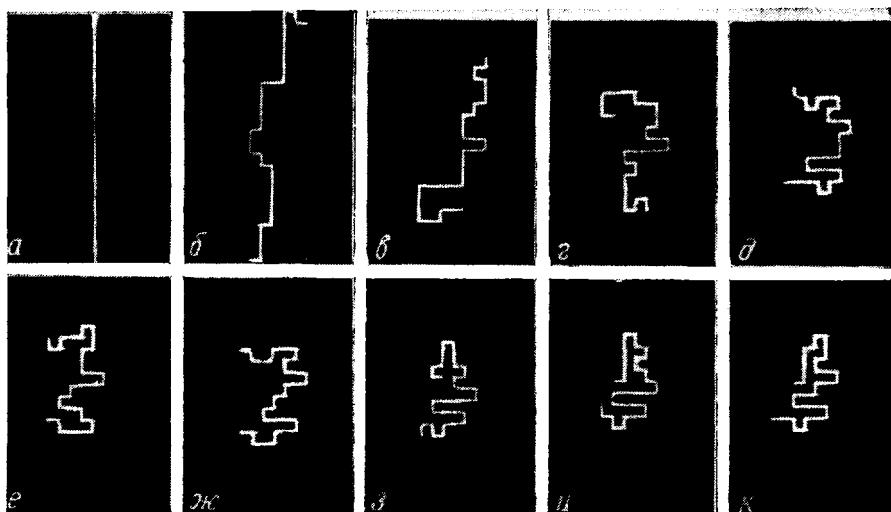


Рис. 1. Кинетика перехода полностью вытянутая цепь — компактная структура  
 $T = 0$  (a), 100 (б), 1000 (в), 10 000 (г), 15 000 (д), 20 000 (е), 21 000 (ж), 22 000 (з), 25 000 (и)  
 и 30 000 (к)

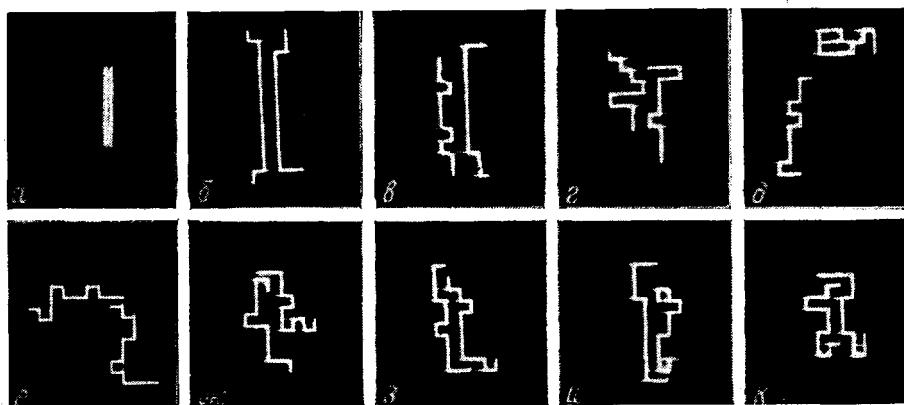


Рис. 2. Переход порядок — беспорядок в системе двух взаимодействующих цепей  
 $T = 0$  (а), 100 (б), 500 (в), 1000 (г), 2000 (д), 5000 (е), 10 000 (ж), 20 000 (з), 30 000 (и) и 50 000 (к)

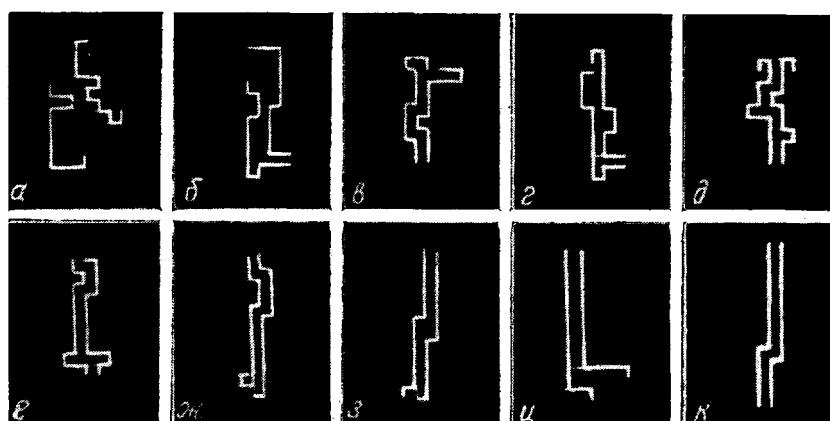


Рис. 3. Упорядочение двух специфически взаимодействующих цепей при  $E=2.5 \text{ к}T$   
 (Хорошо видно, что концы цепей быстро «находят» друг друга, после чего идет медленное рассасывание дефектов.)  
 $T = 0$  (а), 5000 (б), 10 000 (в), 20 000 (г), 40 000 (д), 45 000 (е), 50 000 (ж), 55 000 (з), 60 000 (и)  
 и 61 0000 (к)

где  $a_k$  – вектор  $k$ -го звена. Соответственно меняются местами индексы  $m_{k-1}$  и  $m_k$  в последовательности  $M(t) = \{m_k(t)\}$ . Номер кинетической единицы, участвующей в перескоке, выбирается случайно с вероятностью  $1/M$ . В данном случае число кинетических единиц  $M$  как раз равно числу узлов  $N$ . Концевые звенья с равной вероятностью занимают одно из свободных мест, совместимых с решеткой.

Перескок может произойти или не произойти в зависимости от положения ближайших к кинетической единице звеньев (ближний порядок) и в зависимости от конформации всей цепи в целом в момент перескока (запрет самопересечений). Если конформация цепи в данный момент времени позволяет совершить перемещение выбранной  $k$ -й кинетической единицы, но у  $k$ -го узла имеются контакты, то перемещение совершается с вероятностью  $\exp(-nE)$ , где  $n$  – число контактов. В случае специфических взаимодействий  $n=1$  или 0 в зависимости от номеров узлов, образующих контакт. Таким образом, на одном шаге или цикле преобразование  $M(t)$  может быть символически записано в виде кинетического уравнения для вероятности индекса  $m_k$

$$P(m_k, t+1) = P_0 \{ P(m_{k-1}, t) W_k V_k + P(m_{k+1}, t) W_{k+1} V_k - P(m_k, t) [1 - V_k (W_k + W_{k+1})] \}$$

Здесь  $P_0 = 2/N$  – вероятность выбора для перемещения  $k$ -го звена;  $W_k$  и  $W_{k+1}$  – вероятности «активных» конформаций участков цепи в момент  $t$ , включающих  $k$ -ю и  $k+1$ -ю кинетические единицы с соседними звеньями;  $V_k = (1 - U_k) E_k$ , где  $U_k$  – вероятность самопересечения на  $t+1$  шаге, а  $E_k$  – вероятность перемещения при условии, что в момент времени  $t$   $k$ -й узел цепи имел контакт.

Можно записать аналогичное выражение и для двух цепей, но оно будет более громоздким.

#### Полученные результаты

На рис. 1 приведены фотографии видеоэкрана, на которых изображена одна цепь из 31 звена в последовательные моменты перехода из полностью вытянутой структуры в статистический клубок ( $a - d$ ). Параметр внутреннего взаимодействия  $E=0$ . Фотографии  $e - k$  иллюстрируют процесс «глобуляции» клубка с параметром внутреннего неспецифического взаимодействия  $E=2 \text{ к}T$ , время  $T$  выражено в циклах (см. выше).

На рис. 2 видна последовательность состояний системы двух цепей из 15 звеньев в процессе перехода порядок – беспорядок. Фотографии  $a - d$  показывают процесс разупорядочения при  $E=0$ . Фотографии  $e - k$  иллюстрируют поведение цепей при включении неспецифического притяжения с параметром межцепного взаимодействия  $E=2 \text{ к}T$ . Время  $T$  также выражено в циклах. В этом случае система «ищет» состояния с максимальным числом контактов.

Рис. 3 демонстрирует «ренатурацию», т. е. процесс упорядочения двух специфически взаимодействующих цепей с параметром взаимодействия  $E=2.5 \text{ к}T$ . Наиболее энергетически выгодной при этом является полностью вытянутая структура. Более подвижные концы быстрее «находят» друг друга в пространстве. Образуется сильно дефектная структура, которая со временем все более приближается к полностью вытянутой. В дальнейшем система флюкутирует вблизи равновесного положения. Размер флюкутаций, так же как и время «ренатурации», в данном случае зависит от числа звеньев в цепях и величины параметра взаимодействия  $E$ .

Уже реализованные выше примеры дают возможность качественно по-новому взглянуть на моделирование различных процессов с участием макромолекул. С этой точки зрения описываемый подход имеет, как нам представляется, в первую очередь, методологическое значение. С другой стороны, совершенно ясно, что возможности «компьютерографии» этим далеко не исчерпываются, она может быть применена для моделирования процессов синтеза полимерной цепи из малых молекул, матричной полимеризации, химических реакций цепей с низкомолекулярными реагентами, изучения формы и динамики цепей в разбавленных и концентрированных растворах, для изучения процессов агрегации и кристаллизации макромолекул, адсорбции и катализа и многих других физических и химических процессов.

Авторы благодарят фирму «Brucker-Phyzik» за любезно предоставленную возможность работы на микро-ЭВМ «Nicolet-BNC-12».

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
3 V 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Балабаев, А. Г. Григорьев, Э. Э. Шноль, Препринт Ин-та прикл. математики, 1972, № 4.
2. Ю. А. Таран, Высокомолек. соед., A13, 2020, 1971.
3. E. Simon, B. Zimm, J. Stat. Phys., 1, 41, 1969.
4. H. Greenfield, Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs, 18, 607, 1972.
5. F. Wall, S. Windwer, P. Gans, Methods in Comp. Phys., 1963.
6. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., A11, 2400, 1969.
7. P. Verdier, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 36, 227, 1962.