

УДК 541.64 : 539.3

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ  
ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО**

*Бирштейн Т. М., Гриднев В. Н., Готлиб Ю. Я.,  
Скворцов А. М.*

Методом Монте-Карло на ЭВМ моделировали динамическое поведение индивидуальной макромолекулы в разбавленном растворе в случае хорошего растворителя и без гидродинамического взаимодействия. Поворотно-изомерное движение модели макромолекулы на кубической решетке представлялось посредством перескоков случайно выбранных групп из двух и трех звеньев. Расчеты проводились для значений степени полимеризации  $N=16, 32$  и  $64$ . Показано, что для модели цепи с двумя типами подвижных единиц в отличие от цепи с одним типом подвижных единиц времена корреляции крупномасштабных флуктуаций растут с повышением степени полимеризации  $N$  как  $N^2$  и близки по значениям к временам корреляции для свободно-сочлененной цепи. Исследованы времена корреляции характеристик индивидуальных звеньев.

Разработка строгой аналитической теории динамического поведения полимерных цепей, учитывающей наличие как близкодействия, так и дальнодействия (объемные эффекты) в цепях, наталкивается на значительные трудности. Поэтому целесообразно использовать для этой цели имитацию цепей на ЭВМ. К настоящему времени этим методом выполнено значительное число работ [1–8]. Однако, как установлено в [7, 9], преобладающая часть этих работ основывалась на отборе недостаточно полной системы элементарных подвижных единиц и поэтому не давала адекватного описания системы для тех предельных случаев, которые были изучены ранее на опыте и в теории.

Данная работа посвящена имитации на ЭВМ динамического поведения отдельной полимерной цепи при расширении системы элементарных подвижных единиц в модельной системе. Рассмотрена цепь с запретом само-пересечений (хороший растворитель) без учета гидродинамических взаимодействий (свободное протекание).

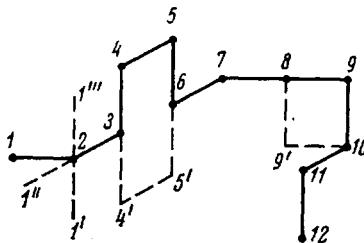
Мы будем моделировать флуктуационное движение цепи, происходящее в отсутствие внешних воздействий, за счет случайных столкновений звеньев цепи друг с другом и с молекулами растворителя, анализируя флуктуации различных характеристик цепи в целом и ее участков, которые обычно исследуются теоретически и определяют наблюдаемые релаксационные свойства цепи. Временные характеристики флуктуаций непосредственно определяют закономерности ряда явлений (например, поляризованный люминесценция). Динамическое поведение систем в слабых переменных внешних полях (например, диэлектрическая и механическая релаксация) также связано с их флуктуационным движением при отсутствии внешних воздействий [10, 11].

**Модель и метод.** Мы будем рассматривать модель гибкой полимерной цепи на простой кубической решетке. Равновесные свойства такой цепи задаются следующими условиями: для каждого звена вероятности транс-изомера (по направлению предшествующего звена) и каждого из четырех гош-изомеров (под углом  $90^\circ$  к предшествующему звену) предполагаются равными (условие 1); звенья цепи не могут пересекаться.

ся, т. е. в каждом узле решетки может находиться не более одного звена (условие 2). Это условие характеризует цепь в хорошем растворителе (положительный исключенный объем звеньев).

Динамические свойства модельной макромолекулы помимо условий 1 и 2 определяются также механизмом элементарных движений в цепи и его количественными характеристиками. В реальной цепи при поворотно-изомерном дискретном механизме подвижности, который только и может моделироваться на решеточной модели цепи, движение осуществляется за счет элементарных перескоков участков различной протяженности. Естественно предположить, что частоты перескоков убывают с ростом размеров участков (по крайней мере начиная с некоторых размеров). Это позволяет рассматривать динамическое поведение модельной гибкой цепи, выбирая в первом приближении в качестве элементарных подвижных единиц лишь наиболее короткие

Рис. 1. Цепь на кубической решетке. Движение концевого звена  $(1, 2 \rightarrow 1', 2)$  или  $(1, 2 \rightarrow 1'', 2)$  или  $(1, 2 \rightarrow 1''', 2)$ ; Г-элемента  $(8, 9, 10 \rightarrow 8, 9', 10)$  и П-элемента  $(3, 4, 5, 6 \rightarrow 3, 4', 5', 6)$ .



участки цепи, для которых по геометрическим соображениям допустимо перемещение. Вердье и Штокмайер, первыми применившие метод Монте-Карло для изучения динамики модельных полимерных цепей [1] (см. также [2–8]), постулировали для кубической решетки лишь один тип элементарных подвижных единиц — движение цепи «уголками». Мы будем называть их Г-элементами. Оказалось, однако, что такой выбор недостаточен. Он накладывает существенные ограничения на последовательные во времени состояния цепи [9]. В работе [9] было высказано предположение, что эти ограничения могут быть устранены введением второго типа подвижных единиц — «воротниками» (П-элементы, рис. 1).

Поэтому мы учтем два типа элементарных подвижных единиц и задаем следующие условия движения в цепи: каждое звено цепи может случайным образом двигаться в составе Г- или П-элементов. В участке цепи, находящемся в транс-конформации, движение не осуществляется; концевые связи цепи могут менять свою ориентацию на  $90^\circ$  (условие 3). Движение не осуществляется, если узлы, в которые должны прийти звенья в результате элементарного перескока, заняты, см. условие 2 (условие 4).

Процесс конформационной перестройки цепи моделируется по условиям 3, 4 последовательностью перескоков случайно выбранных звеньев. Как обычно, назовем циклом каждый выбор звена, вне зависимости от того, будет ли реализован перескок при этом выборе. Рассмотрим содержание цикла.

С помощью генератора псевдослучайных чисел выбирается звено цепи. Если оно оказывается концевым, то разыгрывается новое положение звена (изменение ориентации связи на  $90^\circ$ ), проверяется свободен ли узел и, если свободен, осуществляется переход. Если звено не является концевым, то проверяется, имеется ли необходимая для движения гомо-конформация в данном месте цепи (соседние связи взаимно перпендикулярны). Если связи колinearны, движение невозможно. Если звено лежит в вершине угла, то вычисляется новое положение для движения Г-элемента и, если оно свободно, осуществляется переход. Если оно занято, то проверяется, не принадлежит ли выбранное звено П-элементу (в положении 4 или 5 на рис. 1). Если это так, то вычисляются новые координаты П-элемента и, если узлы свободны, осуществляется переход. Отметим, что возможности движения в составе Г- или П-элементов взаимно исключают друг друга, так что порядок проверки двух механизмов не играет роли.

По завершении каждого цикла начинается новый цикл. Число циклов  $v$ , очевидно, является мерой времени в системе.

В реальной цепи из  $N$  звеньев вероятность локального движения в коротком участке цепи не зависит от  $N$ , а в модели вероятность выбора заданного звена пропорциональна  $1/N$ , поэтому время  $t=v/N$  (среднее время одного цикла принято равным единице).

Мы будем рассматривать флуктуации ряда физических характеристик цепи в равновесных условиях, т. е. стационарные случайные функции. Для анализа временного поведения флуктуаций используют нормированные автокорреляционные функции [11], определяемые соотношением

$$K_A(t) = \frac{\langle A(t_0+t)A(t_0) \rangle - \langle A \rangle^2}{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}, \quad (1)$$

где  $A(t_0)$  и  $A(t_0+t)$  — значение некоторой характеристики системы (например, расстояния между концами цепи) в моменты времени  $t_0$  и  $t_0+t$ , усреднение проводится по всевозможным значениям времени  $t_0$ .

Автокорреляционная функция  $K_A$  характеризует корреляцию между значениями величины  $A$  в моменты времени, отстоящие друг от друга на  $t$ . Она определяет также среднее квадратичное изменение величины  $A$  за время  $t$ .

$$\langle [A(t_0+t) - A(t_0)]^2 \rangle = 2\delta^2(1-K_A), \quad (2)$$

где  $\delta^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$  — дисперсия распределения величины  $A$ . В случае стационарного случайного процесса  $K_A(t)$  является симметричной функцией  $t$  с максимумом  $K_A=1$  при  $t=0$ . При  $t \rightarrow \pm\infty$   $K_A \rightarrow 0$ . В дальнейшем мы будем без ограничения общности полагать  $t>0$ .

Времена корреляции для различных характеристик цепей на кубической решетке при запрете (А, Б) и разрешении (В) самопересечений ( $\ln K_A(\tau_A) = -1$ )

N	Характеристики цепи как целого					Локальные характеристики звеньев					
						среднего			крайнего		
	$\tau_{h^2}$ $(N/16)^2$	$\tau_{R^2}$ $(N/16)^2$	$\tau_h$ $(N/16)^2$	$\tau_m$	$\tau_\mu$	$\tau_m$	$\tau \cos^2 \theta$	$\tau \cos \theta$	$\tau_m$	$\tau \cos^2 \theta$	$\tau \cos \theta$
Подвижные Г- и П- единицы (А)											
16	14	15	54	2,4	0,4	0,9	1,0	2,4	0,9	0,5	0,8
32	13	16	68	4,8	0,4	1,1	1,0	2,7	1,1	0,5	0,8
64					0,4	1,1	1,0	2,7	1,1	0,5	0,8
Подвижные Г- единицы (Б)											
16	20	30	135	8	0,3	1,6	1,0	6,5	1,2	0,5	1,0
16	25 *		166 *	—	—	—	—	—	—	—	—
32	61 *		416 *	—	—	—	—	—	—	—	—
64	166 *		962 *	—	—	—	—	—	—	—	—
Свободно-сочлененная цепь, подвижные Г- и П'-** единицы (В)											
16	12 *	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	12 *	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
64	13 *	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\* Данные работ [2, 3], время корреляции определено из условия  $K_A(\tau_A) = 0,3$ .

\*\* Два наложенных друг на друга звена цепи.

При термодинамических флуктуациях физических величин уменьшение корреляции со временем в простейшем случае описывается соотношением [12]

$$K_A(t) = e^{-t/\tau_A}, \quad (3)$$

где  $\tau_A$  — время корреляции величины  $A$ .

В общем случае зависимость  $K_A(t)$  может быть представлена в виде дискретного или непрерывного спектра времен корреляции

$$K_A(t) = \sum_j f_{A,j} e^{-t/\tau_{A,j}} \quad (4)$$

$$K_A(t) = \int f_A(\tau) e^{-t/\tau} d\ln \tau \quad (5)$$

Расчет автокорреляционных функций  $K_A$  для всех интересующих нас физических характеристик макромолекулы проводился по следующей процедуре. Выбирались исходная произвольная конформация цепи. После эволюции в течение времени  $\Delta t$  фиксировались все ее характеристики, которые затем учитывались при усреднении по формуле (1) как в качестве начальных для последующей эволюции, так и в качестве конечных для прошедшего интервала. Затем исследовались все характеристики цепи через следующий интервал  $\Delta t$  и т. д. Все значения  $K_A$  с общим аргументом использовались для усреднения по времени.

Мы будем рассматривать автокорреляционные функции для ряда характеристик макромолекулы в целом: вектора  $h$  расстояния между концами цепи, его квадрата  $h^2$  и квадрата радиуса инерции  $R^2$ , вектора  $\mu$  суммарного дипольного момента макромолекулы для случая расположения дипольных моментов звеньев попеременно параллельно и антипараллельно связям цепи (приближенно  $\mu \perp h$ ). В случае, когда

все дипольные моменты звеньев направлены по связям,  $\mu \parallel h$ , и автокорреляционные функции  $\mu$  и  $h$  совпадают. Будет рассматриваться также автокорреляционная функция для числа внутрицепных контактов  $m$ . Кроме того, будут рассмотрены величины, характеризующие поведение отдельных звеньев — среднего и крайнего в цепи: флуктуации локальной плотности около этих звеньев и флуктуации ориентаций звеньев. Они определяются автокорреляционными функциями для числа контактов рассматриваемых звеньев, а также для величин  $\cos \theta$  и  $\cos^2 \theta$ , где  $\theta$  — угол между выбранным звеном и некоторой фиксированной осью. Автокорреляционные функции  $K_{\cos \theta}$  и  $K_{\cos^2 \theta}$  для рассматриваемой модели тождественны функциям ориентационной памяти  $M_1 = \langle \cos \theta(t) \rangle$  и  $M_2(t) = [3\langle \cos^2 \theta(t) \rangle - 1]/2$ , где  $\theta(t)$  — угол отклонения звена от начального положения за время  $t$ . Функция  $M_2(t)$  определяет, в частности, деполяризацию люминесценции метки, включенной в рассматриваемое звено.

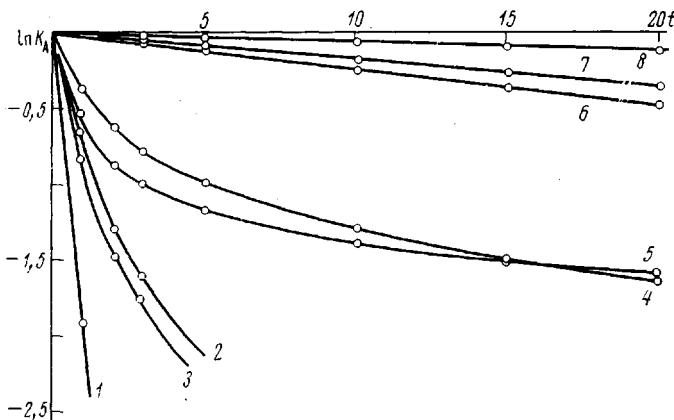


Рис. 2. Автокорреляционные функции  $K_A(t)$  для цепей с  $N=32$ . Значения  $A$ : 1 —  $\mu$ ; 2 —  $m_{cp}$ ; 3 —  $\cos^2 \theta$ ; 4 —  $m$ ; 5 —  $\cos \theta$ ; 6 —  $R^2$ ; 7 —  $h$ ; 8 —  $h$ . (Здесь и на рис. 4  $m_{cp}$ ,  $\cos^2 \theta$  и  $\cos \theta$  для среднего звена)

**Коллективные движения в цепи.** На рис. 2 приведены полученные нами автокорреляционные функции для ряда характеристик цепей с  $N=32$  при движении в цепях Г- и П-единицами. Видно, что крутизна спада функций для различных характеристик цепей сильно отличается. Определим среднее время корреляции  $\tau_A$  для заданной физической величины  $A$  как время убывания соответствующей автокорреляционной функции в  $e$  раз:  $\ln K_A(\tau_A) = -1$ . Значения  $\tau_A$  для всех рассмотренных нами величин суммированы в таблице. Видно, что средние времена корреляции различных величин заметно отличаются, отличается и их молекулярно-массовая зависимость. Начнем с анализа времен корреляции характеристик цепи как целого.

Теория динамического поведения простой модели макромолекулы — модели гауссовых субцепей показывает [13, 14], что в полимерной цепи можно выделить различные нормальные моды, отвечающие коллективным движениям цепи. Каждой моде отвечает свое характерное время и вся совокупность движений в цепи характеризуется спектром времен корреляции. Вклады этих времен во флуктуационное (или релаксационное) поведение различных физических характеристик цепи оказываются различными.

Как следует из теории, флуктуационное поведение величин  $h^2$ ,  $R^2$  и  $h$ , характеризующих размеры и ориентацию цепей как целого, определяется в основном наиболее медленными коллективными движениями, время корреляции которых в гауссовой свободно-сочлененной цепи растет как  $N^2$  с ростом  $N$  [14]. При заданном  $N$  временная зависимость автокорреляционных функций для рассматриваемых величин близка к экспоненциальной (уравнение (3)) и  $\tau_h \approx \tau_R^2$ , а  $\tau_h \approx 2\tau_R^2$ . Эти закономерности выполнены.

няются также [4] для модели свободно-сочлененной гауссовой цепи на простой кубической решетке (шаг назад разрешен, нет запрета самопересечений).

Анализ автокорреляционных функций  $K_{h^2}$  и  $K_{R^2}$  показывает, что они совпадают для цепей с различными  $N$  ( $N=16$  и  $32$ ), если по оси абсцисс отложена величина  $t/N^2$  рис. 3, т. е. соответствующие времена корреляции пропорциональны  $N^2$ . При этом зависимости, построенные в полулогарифмическом масштабе, близки к линейным, и, следовательно, автокорреляционные функции приближенно имеют форму уравнения (3). Таким образом, несмотря на наличие взаимодействия как с соседними звенями, так и со звенями далеко расположеными по цепи, в рассмотренных нами случаях сохраняются те же закономерности, что и в гауссовых цепях.

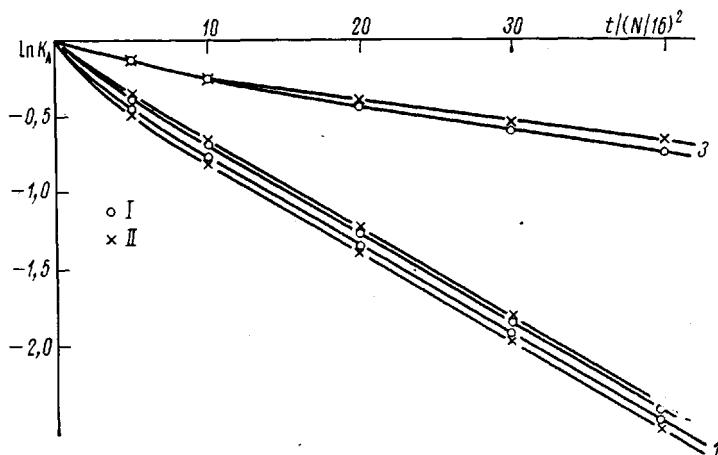


Рис. 3. Автокорреляционные функции  $K_A(t)$  для цепей с  $N=16$  (I) и  $32$  (II). Значения  $A$ : 1 —  $h^2$ ; 2 —  $R^2$ ; 3 —  $h$

Отметим, что ранее [1–6] при моделировании динамического поведения аналогичных модельных цепях учитывали лишь Г-тип подвижных единиц. При этом времена корреляции для  $h^2$  и  $h$  зависели от  $N$  как  $N^\alpha$  ( $\alpha = -3-3,5$ ), т. е. значительно сильнее чем  $N^2$  (таблица), что авторы [1–6] объясняли влиянием объемных эффектов. Как показал Таран [6], при одном типе подвижных единиц значение  $\alpha = -3-3,5$  сохраняется и для цепей без объемных эффектов при наличии взаимодействий лишь с ближайшими звенями по цепи (запрет шага назад). Согласно [9] (см. также [7]), этот результат является артефактом, связанным с недостаточностью набора подвижных единиц в модели. Данные этой работы полностью подтверждают вывод [9]. Полученные ранее [1–6] результаты оказались неустойчивыми относительно расширения класса подвижных единиц. Более того, при включении П-единиц молекулярно-массовая зависимость времен корреляции  $h^2$  и  $R^2$  для цепей, в которых имеется как близко- так и дальнодействие, стала подобна аналогичной зависимости для гауссовых цепей. Поскольку эта зависимость является предельной и справедлива для цепей без каких-либо ограничений [13, 14], можно предполагать, что полученный нами результат устойчив относительно дальнейшего расширения класса подвижных единиц (включение дополнительных подвижных единиц, в принципе, могло бы способствовать устраниению связей между последовательными во времени конформациями цепи). Отметим, что, как видно из таблицы, полученные значения  $t_h$  близки к значениям для свободно-сочлененных решеточных цепей.

Некоторое отклонение от поведения гауссовых цепей обнаруживает автокорреляционная функция  $K_h$ . Для свободно-сочлененной гауссовой цепи  $\tau_h \approx 2\tau_{h^2}$  [2], тогда как для рассмотренных цепей  $\tau_h$  более чем вдвое превосходит  $\tau_{h^2}$ , причем отклонения увеличиваются с ростом  $N$  (таблица, рис. 3). Отличие в поведении  $h^2$  и  $h$  связано, видимо, с тем, что для изменения  $h^2$  (или  $R^2$ ) необходим лишь процесс «дыхания», т. е. растяжения — сжатия цепи, тогда как для изменения  $h$  необходимо, кроме того, изменение ориентации цепи в пространстве — вращательная диффузия. Этот процесс оказывается замедленным в рассмотренной модели. Разумеется, при замедлении переориентации цепи за счет рассматриваемого здесь поворотно-изомерного механизма движения должно стать существенным не учитываемое нами вращение цепи как целого.

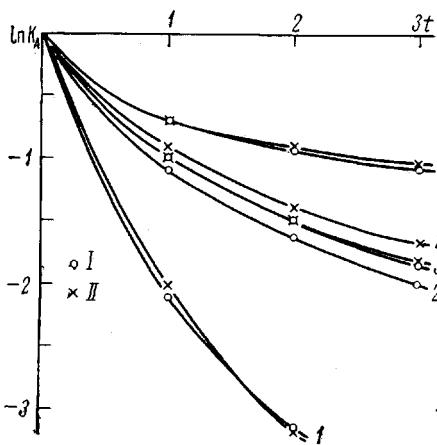


Рис. 4. Автокорреляционные функции  $K_A$  для цепей с  $N=16$  (I) и  $32$  (II). Значения  $A$ : 1 —  $\mu$ ; 2 —  $m_{cp}$ ; 3 —  $\cos^2 \vartheta$ ; 4 —  $\cos \vartheta$

Рис. 5. Автокорреляционные функции  $K_A(t)$  для локальных характеристик цепи с  $N=32$ . Значения  $A$ : 1 —  $\cos \vartheta$ ; 2 —  $m_{cp}$ ; 3 —  $\cos^2 \vartheta$

Наименьшие времена коллективных движений в гауссовой самопересякающейся цепи, согласно теории [15], отвечают движению соседних связей в противофазе. Это время характеризует время релаксации (или корреляции) дипольного момента цепи  $\mu$ , если он может быть представлен суммой элементарных диполей, направленных попеременно параллельно и антипараллельно звеньям цепи (дипольный момент молекул типа  $(-\text{CR}_2-\text{CH}_2-)$ ,  $(-\text{CR}_2-\text{O}-)$  и т. п.). Это время не зависит от  $N$  и, согласно [15], вдвое меньше времени элементарного перескока.

На рис. 2 и 4 представлена рассчитанная нами автокорреляционная функция  $\mu$ . Значения  $\tau_\mu$  приведены в таблице. Видно, что при наличии ближних и дальних взаимодействий в цепи, времена корреляции  $\tau_\mu$  не зависят от  $N$  и примерно вдвое меньше времени элементарного перескока.

Промежуточное время корреляции отвечает еще одной характеристике цепи как целого — среднему числу  $t$  контактов в цепи или локальной плотности звеньев вблизи остова цепи [16]. Как видно из рис. 2, зависимость  $\ln K_m(t)$  от  $t$  для этой величины существенно нелинейна. Это не удивительно, так как в отличие от рассмотренных ранее величин изменение  $t$  не связано с определенной нормальной модой. Автокорреляционная функция  $K_m(t)$  может быть представлена в виде суммы экспонент с различными  $\tau$  (формула (4)). Средние времена релаксации, определенные из условия  $\ln K(\tau) = -1$  и приведенные в таблице, отличаются в 2 раза для цепей с  $N=16$  и  $32$ . В то же время средняя плотность полимерного клубка, опре-

деляемая его общим объемом, т.е. значениями  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$  или  $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ , меняется со временем гораздо медленнее ( $t \sim N^2$ ). Таким образом, при сохранении среднего объема цепи ее контакты успевают многократно перераспределиться.

**Движение изолированных звеньев в цепи.** На рис. 2 и 4 приведены автокорреляционные функции, а в таблице времена корреляции для характеристик отдельных звеньев в цепи (в качестве типичных выбраны средние и крайние звенья цепи). Рассмотрим результаты для средних звеньев. Как видно из рис. 2 и 4, автокорреляционные функции для различных характеристик среднего звена оказываются различными. Во всех случаях наблюдается заметная кривизна зависимости  $\ln K_A(t)$  от  $t$ , т. е. имеется спектр времен корреляций. Однако в области  $0 > \ln K_A \leq -2$  наклон  $\ln K_A \cdot (t)$  для локальной плотности (числа контактов) у звена и  $\cos^2 \theta$  изменяется не очень сильно, а времена корреляции, определены из условия  $\ln K_A(\tau_A) = -1$ , практически не зависят от  $N$  и близки к времени единичного перехода. Следовательно, существенная часть изменений этих характеристик среднего звена осуществляется практически независимо от движения всей цепи.

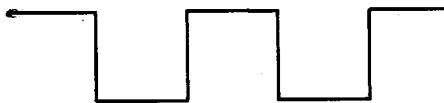


Рис. 6. Участок цепи, замороженный при движении только Г-элементов

Линейной зависимостью  $\ln K_{\cos \theta}$  от  $t$ . В начальной области  $\ln K_{\cos \theta} \geq -1$  автокорреляционные функции слабо зависят от  $N$ . Соответственно слабую зависимость от  $N$  обнаруживает время корреляции  $\tau_{\cos \theta}$  (таблица). В области  $-1 \geq \ln K_{\cos \theta} \geq -2$  график  $\ln K_{\cos \theta}(t)$  заметно меняется с  $N$  и (для  $N = 16$  и  $32$ ) становится приближенно параллельным графику  $\ln K_b(t)$  (рис. 2). Отметим, что при флуктуационном изменении  $\cos \theta$  существенную роль играет как частичная (поворот на  $90^\circ$ ), так и полная переориентация звена (поворот на  $180^\circ$ ), тогда как изменение  $\cos^2 \theta$  осуществляется только за счет поворотов на  $90^\circ$ . Полученные результаты показывают, что полная переориентация звеньев осуществляется как непосредственным участием в мелкомасштабных перестройках цепи, так и путем участия в перестройках значительных участков цепи, изменение конформации которых происходит значительно медленнее переходов Г- и П-единиц для отдельных звеньев.

Согласно теории для длинных свободно-сочлененных цепей при  $t \gg 1$ , когда существенную роль играют большие времена релаксации, результат суммирования по формулам (4) или (5) представляется в виде  $K_{\cos \theta}(t) \sim t^{-0.5}$ . Из рис. 5, на котором представлены автокорреляционные функции характеристик среднего звена для цепи с  $N=32$  в двойном логарифмическом масштабе, видно, что приведенные зависимости с хорошей точностью являются линейными, причем  $K_{\cos \theta}(t) \sim t^{-0.32}$ , а  $K_{m_{cp}}(t) \sim K_{\cos^2 \theta}(t) \sim t^{-0.72}$ .

Отличие  $K_{\cos \theta}$  от теоретического значения может быть обусловлено конечностью длины цепи, влиянием исключенного объема, а также недостаточно большими значениями  $t$ .

Флуктуации ориентаций крайних звеньев оказываются быстрее, чем средних: время корреляции  $\tau_{\cos^2 \theta}$  уменьшается в 2 раза, а  $\tau_{\cos \theta}$  — в 3 раза. Это связано с дополнительной возможностью движения крайних звеньев. В то же время в рассмотренной модели при заданных элементарных подвижных единицах время корреляции локальной плотности одинаково для среднего и крайнего звеньев.

Как уже отмечалось, корреляционные функции  $K_{\cos \theta}(t)$  и  $K_{\cos^2 \theta}(t)$  для звена в нашей модели эквивалентны функциям ориентационной памяти звена  $M_1(t) = \langle \cos \theta(t) \rangle$  и  $M_2(t) = \frac{3 \langle \cos^2 \theta(t) \rangle - 1}{2}$ . Действительно, по-

скольку для кубической решетки проекция звена на выбранную ось (параллельную оси кубической решетки) имеет одно из трех значений 0,  $\pm 1$ , получаем

$$\begin{aligned}\langle \cos \theta(t) \rangle &= \langle (\mathbf{e}(t_0), \mathbf{e}(t_0+t)) \rangle = 3\langle e_x(t_0)e_x(t_0+t) \rangle = \\ &= 3\langle \cos \theta(t_0) \cos \theta(t_0+t) \rangle\end{aligned}\quad (6)$$

и

$$\begin{aligned}\langle \cos^2 \theta(t) \rangle &= \langle (\mathbf{e}(t_0), \mathbf{e}(t_0+t))^2 \rangle = 3\langle e_x^2(t_0)e_x^2(t_0+t) \rangle = \\ &= 3\langle \cos^2 \theta(t_0) \cos^2 \theta(t_0+t) \rangle,\end{aligned}\quad (7)$$

где  $\mathbf{e}$  — единичный вектор звена,  $\theta$  — угол звена с осью  $x$  и усреднение произведений проводится по всевозможным  $t_0$ . Подстановка выражений (6) и (7) в формулу (1) приводит к доказательству равенства  $K_{\cos \theta}(t) = M_1(t)$  и  $K_{\cos^2 \theta}(t) = M_2(t)$ . Полученные нами времена корреляции  $\tau_{\cos \theta}$  и  $\tau_{\cos^2 \theta}$  характеризуют временную зависимость функций ориентационной памяти.

**Влияние механизма подвижности на динамические характеристики цепи.** Как уже указывалось, крупномасштабные флуктуации цепи, определяемые автокорреляционными функциями для  $h^2$ ,  $R^2$  и  $h$ , оказались весьма чувствительными к выбору достаточно полного набора элементарных подвижных единиц. Это иллюстрируется данными таблицы, где приведены значения времен корреляции для различных характеристик цепей, рассчитанные как для случая разных подвижных единиц, так и при учете подвижности лишь Г-единиц. Как отмечалось, в последнем случае наблюдается аномальная зависимость  $\tau_h$ ,  $\tau_{R^2}$  и  $\tau_h$  от  $N$ , что объясняется возникновением конфигураций типа, представленных на рис. 6 [9], которые не могут исчезать, рекомбинировать и непроникаемы друг для друга. Подвижность Г-единиц обеспечивает перемещение таких конфигураций вдоль цепи, подвижность П-образных единиц обеспечивает их устранение внутри цепи.

Аномальные зависимости  $\tau_h$  и  $\tau_h$  от  $N$  наблюдались также при моделировании непересекающейся цепи на тетраэдрической решетке, когда подвижными были лишь тройки связей. Можно предполагать, что и в этом случае аномалии могут быть устранины расширением класса подвижных единиц, например включением подвижности четверок связей (ср. [8]).

Мелкомасштабные флуктуации (таблица) в меньшей степени, чем крупномасштабные, зависят от типа подвижных единиц. Величина  $\tau_{\cos^2 \theta}$  вообще не зависит от подвижности П-образных единиц, перескоки которых не меняют величины  $\cos^2 \theta$  входящих на них звеньев. Таким образом, эти единицы не активны для флуктуаций  $\cos^2 \theta$ , хотя их подвижность заметно влияет на флуктуации  $\cos \theta$ : время корреляции  $\tau_{\cos \theta}$  уменьшается в 2,5 раза при учете двух типов движений. Выбор подвижных единиц влияет и на величину показателя степени в зависимости  $K_{\cos \theta}(t) \sim t^{-\alpha}$ . При подвижности лишь Г-образных единиц  $\alpha=0,24$ , тогда как при подвижности Г- и П-единиц  $\alpha=0,32$ .

Таким образом, для правильного описания динамических свойств макромолекул необходимо рассматривать достаточно полный набор элементарных подвижных единиц, а не ограничиваться одним типом единиц. При этом эффективность тех или иных типов движений (подвижных единиц) может оказать заметное влияние на временное поведение различных физических характеристик макромолекулы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *P. H. Verdier, W. H. Stockmayer*, J. Chem. Phys., **36**, 227, 1962.
  2. *P. H. Verdier*, J. Chem. Phys., **45**, 2118, 2122, 1966.
  3. *D. E. Kranbuehl, P. H. Verdier*, J. Chem. Phys., **56**, 3145, 1972.
  4. *P. H. Verdier*, J. Chem. Phys., **59**, 6119, 1973.
  5. *P. H. Verdier*, J. Comput. Phys., **4**, 204, 1969.
  6. *Ю. А. Таран*, Высокомолек. соед., **A13**, 2020, 1971; Диссертация, 1971.
  7. *Л. Б. Строганов, Ю. А. Таран*, Высокомолек. соед., **A16**, 2317, 1974.
  8. *L. Monnerie, F. Geny*, J. chim. phys. et phys-chim. biol., **66**, 1691, 1969; J. Polymer Sci., C **30**, 93, 1970.
  9. *H. J. Hilhorst, J. M. Deuth*, J. Chem. Phys., **63**, 5153, 1975.
  10. *P. Kubo*, Сб. Термодинамика необратимых процессов, Изд-во иностр. лит., 1962.
  11. *T. H. Хазанович*, Сб. Релаксационные явления в полимерах, под ред. Г. М. Бартенева, Ю. В. Зеленева, «Химия», 1972.
  12. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц*, Статистическая физика, «Наука», 1964.
  13. *B. A. Каргин, Г. Л. Слонимский*. Ж. физ. химии, **28**, 563, 1949.
  14. *B. Zimm*, J. Chem. Phys., **24**, 269, 1956.
  15. *Ю. Я. Гоглиб, А. А. Даринский*, Высокомолек. соед., **A11**, 2400, 1969.
  16. *T. M. Бирштейн, А. А. Сарiban, А. М. Скворцов*, Высокомолек. соед., **A17**, 1700, 1975.
-