

УДК 541.64:539.199

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ДИНАМИКИ РЕШЕТОЧНЫХ ЦЕПЕЙ

Таран Ю. А., Стrogанов Л. Б.

Аномальные зависимости кинетических характеристик решеточных цепей от длины цепи, полученные методом имитации на ЭВМ, показывают, что при учете объемных эффектов необходим более строгий выбор набора кинетических единиц. В связи с этим проведен расчет средних времен корреляции геометрических характеристик и коэффициентов поступательной диффузии различных участков цепи, в том числе и центра масс, для расширенного набора кинетических единиц, включающего единицы двух типов — из двух и трех связанных звеньев. Показано, что учет перемещений кинетических единиц из трех связанных звеньев (единиц П-типа) снимает внутрицепные ограничения, ответственные за аномальные зависимости. Расчеты проведены для цепей на простой кубической решетке с запретом наложения соседних звеньев. Длину цепей варьировали от 7 до 63 звеньев. Объемные эффекты дальнего порядка не учитывали.

Модель Вердье — Штокмайера [1] является по существу единственной в настоящее время, на основе которой можно проводить машинные расчеты кинетических свойств макромолекул. Движение цепей, согласно этой модели, осуществляется за счет совместимых с решеткой перескоков кинетических единиц, состоящих из двух (для цепей на простой кубической решетке) или из трех (на тетраэдрической решетке) связанных звеньев. В дальнейшем по терминологии, принятой в работе [2], будем называть их кинетическими единицами Г-типа. Машинные расчеты кинетических характеристик этой модели, проведенные для цепей в отсутствие исключенного объема, согласуются с результатами, которые дает модель гауссовых субцепей. Это соответствие было обнаружено и объяснено в ряде работ, где свойства такой поворотно-изомерной модели изучались с помощью приближенных аналитических расчетов [3–6].

В то же время машинные расчеты для цепей в присутствии исключенного объема показывают, что учет перемещений только таких «минимальных» кинетических единиц как на кубической, так и на тетраэдрической решетках [7, 8] приводит к сильно заторможенному движению цепей как целого, что отражают оценки зависимостей коэффициентов поступательной диффузии и времен корреляции размеров цепей от числа звеньев N . Оценки эти следующие: для предельных (на больших временах) и средних (уменьшение временной автокорреляционной функции в e раз) времен корреляции $\tau \sim N^A$, где $A \geq 3$, и для коэффициентов диффузии $D \sim N^{-B}$, где $B \geq 2$. Такие зависимости получены и для непересекающихся цепей, и для цепей с учетом исключенного объема ближнего порядка (без шага назад).

С другой стороны, экспериментально наблюдаемые времена релаксации, связанные с крупномасштабными движениями гибких макромолекул в разбавленном растворе, пропорциональны N^2 , а коэффициенты поступательной диффузии меняются как N^{-B} , где $B \leq 1$. Такие же оценки получены с помощью теории в приближении гауссовых субцепей [9] и, как уже указывалось, в поворотно-изомерном приближении.

Модель Вердье – Штокмайера с перемещениями кинетических единиц только одного Г-типа не дает, таким образом, правильных количественных оценок релаксационных параметров для изолированной гибкой цепи при учете ближних и дальних объемных взаимодействий. Рассмотрим качественно причины такого поведения модели [2, 10]. Все рассуждения в дальнейшем будут вестись для цепей на простой кубической решетке.

Цепь можно представить набором векторов звеньев $A = \{a_1, a_2, \dots, a_{N-1}\}$, где каждый из a_k один из единичных векторов кубической решетки

$$\pm\alpha = (\pm 1, 0, 0); \pm\beta = (0, \pm 1, 0); \pm\gamma = (0, 0, \pm 1) \quad (1)$$

Перескок кинетической единицы Г-типа – обмен местами векторов a_{k-1} и a_k в последовательности A с условием, что после перескока не произойдет наложения соседних звеньев, т. е.

$$a_k = -a_{k-2}; a_{k-1} \neq -a_{k+1} \quad (2)$$

Объемные взаимодействия дальнего порядка, т. е. запреты типа

$$\sum_{j=n}^m a_j = r_m \neq 0 \quad (3)$$

мы не рассматриваем.

При таком перескоке кинетической единицы Г-типа конформационный набор A сохраняется и сохраняется число противоположных по направлению векторов звеньев. Набор A «обогащается» с концов, где ориентация звеньев при перескоке меняется случайным образом. Перемешивание ориентаций происходит благодаря диффузии ориентаций с концов вдоль цепи. Флуктуационное накопление противоположных ориентаций в середине цепи в значительной степени замедляет диффузию, а время перемешивания зависит от размеров таких флуктуационных структур.

Если следить за каким-то одним звеном a_k , процесс обмена местами этого звена с соседними будет представлять собой некое блуждание на отрезке. Однако от простого симметричного случайного блуждания процесс будет в значительной степени отличаться, поскольку вероятность сместиться вправо или влево зависит от выполнения условий (2), другими словами, от наличия или отсутствия вблизи противоположных по направлению звеньев, которые в свою очередь имеют тот же закон перемещения. Отменив запрет (2), получим симметричное случайное заблуждение. Как показал Вердье [6], в этом случае задача решается асимптотически точно, и крупномасштабные времена релаксации ведут себя как N^2 .

Пусть в середине цепи образовалась последовательность звеньев

$$\{\dots -\alpha, \beta, \alpha, \beta, -\alpha, \beta, \alpha, \beta, -\alpha, \dots\} \quad (4)$$

Такая структура благодаря запрету (2) будет заморожена, т. е. неподвижна до тех пор, пока обрамляющие ее векторы $-\alpha$ за счет перемешивания ориентаций с окружением не примут новых направлений, в данном случае $\pm\gamma$ или α . Разрушение структуры (4) не с концов, а в середине, возможно только тогда, когда введен еще один тип кинетических единиц: единиц П-типа [2]. На простой кубической решетке эти единицы состоят из трех связанных звеньев типа $(\pm b, c, \mp b)$ с правилом перескока

$$(\pm b, c, \mp b) \xrightarrow{\quad} (\pm d, c, \mp d) \\ \xrightarrow{\quad} (\mp b, c, \pm b) \quad (5)$$

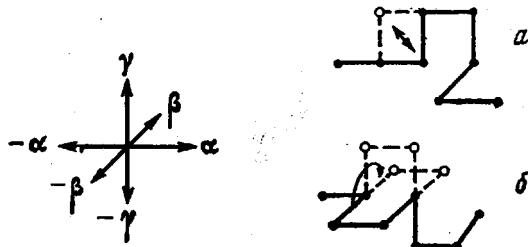
где b, c, d – векторы, принадлежащие набору (1), а перескок должен осуществляться с соблюдением запрета наложения соседних звеньев. Для замороженной структуры (4) единицами П-типа будут $(\pm\alpha, \beta, \mp\alpha)$ с перескоком

$$(\pm\alpha, \beta, \mp\alpha) \xrightarrow{\quad} (\pm\gamma, \beta, \mp\gamma) \\ \xrightarrow{\quad} (\mp\alpha, \beta, \pm\alpha)$$

Рис. 1 иллюстрируют сказанное.

Машинные расчеты с кинетическими единицами Г- и П-типа были проведены в работах Моннери и др. [11] для цепей на тетраэдрической решетке. Однако авторы не варьировали длину цепей и не ставили перед собой задачу получения кинетических параметров. Впервые зависимости типа $\tau \sim N^2$ и $D \sim N^{-1}$ были получены Агреном [12] для цепей на плоской треугольной решетке с перемещениями Г- и П-кинетических единиц. Специально выяснению роли кинетических единиц П-типа была посвящена работа Бирштейн и др. [2] для цепей с учетом исключенного объема на простой кубической решетке. Поскольку в этой работе расчеты проводили

Рис. 1. Единичные векторы на простой кубической решетке и возможные перемещения кинетических единиц Г-типа (а) и П-типа (б)



только для непересекающихся цепей, неясно, какой вклад в оценки времен релаксации геометрических характеристик цепи вносят объемные эффекты ближнего и дальнего порядка в отдельности. Поэтому возникает необходимость провести подобные расчеты для цепей с учетом объемных взаимодействий только ближнего порядка (запрет наложения соседних звеньев), что и является предметом настоящей работы. Кроме оценок времен релаксации, в нашей работе найдены коэффициенты поступательной диффузии цепи как целого, так и отдельных ее участков. Расчеты проводили для цепей длиной от 7 до 63 звеньев как с подвижностью за счет кинетических единиц только Г-типа, так и с подвижностью за счет единиц Г- и П-типа.

Временная шкала. В реальных полимерах, если учитывать движения, связанные с крутильными колебаниями, по-видимому, возможны перемещения кинетических единиц любых размеров. Вероятности перемещения этих единиц будут определяться интенсивностью теплового движения, высотой и крутизной барьеров внутреннего вращения и кинематическими особенностями системы. Истинное распределение вероятностей перемещений кинетических единиц можно оценить, решив задачу молекулярной динамики для достаточно длинной и сложной цепи совместно с молекулами растворителя. В подобной постановке эту задачу следует решать с помощью метода, развитого в работах Балабаева и др. [13].

В решеточных моделях заранее неясно, с какой вероятностью в общем наборе кинетических единиц любых размеров должны участвовать кинетические единицы той или иной структуры. Поскольку вводя единицы П-типа, мы лишь расширяем набор «элементарных» перескоков, примем, как и прежде, что реальному времени соответствует N попыток к перескоку кинетической единицы независимо от ее типа. Вероятность перескока будет задаваться не параметрически, как в работе Моннери и др. [11], а по следующему правилу: если для Г-кинетической единицы выполняется запрет (2), то перескок совершает П-единица, обусловившая этот запрет.

Время t везде в дальнейшем будет выражаться в единицах $\tau = N^3/256$ циклов, где циклом мы называем одну попытку к перескоку кинетической единицы. Такой выбор является скорее традиционным, чем необходимым. Удобство его в том, что для N , кратных 8, τ — целое число. Таким образом, переход к реальному времени для величин, в размерность которых входит время, осуществляется по правилу

$$t_{\text{реал}} \sim \omega_0 t N^3 / 256, \quad (6)$$

где ω_0 — вероятность, с которой выбирается кинетическая единица, а t — время в единицах τ . Поскольку в нашем случае $\omega_0=1/N$, оценки зависимостей времен корреляции от числа узлов цепи будут получены из соотношений

$$T_{\text{peak}} \sim \text{const} \cdot N^2 T, \quad (7)$$

где T — оценка, полученная в единицах τ . Для коэффициентов диффузии ((ед. решетки) $^2/t$) подобным же образом находим

$$D_{\text{peak}} \sim \text{const} \cdot D \cdot N^{-2} \quad (8)$$

Средние времена корреляции геометрических характеристик. Были выбраны следующие геометрические характеристики: 1) квадрат расстояния между концами цепи h^2 ; 2) проекция вектора h на ось X h_x ; 3) квадрат расстояния между двумя точками в середине цепи $b^2 = (r_{N/4} - r_{3N/4})^2$; 4) квадрат радиуса инерции s^2 ; 5) проекция вектора b на ось X b_x .

Таблица 1

Средние времена корреляции T_{cp}^* геометрических характеристик цепи и показатель степени A зависимости $T_{\text{cp}} \sim N^A$

N	Кинетические единицы									
	Г-типа					Г- и П-типа				
	A									
	2,9	2,9	3,1	2,9	3,1	1,9	1,8	1,8	2,0	2,0
	h^2	h_x	s^2	b^2	b_x	h^2	h_x	s^2	b^2	b_x
8	15	52	16	9	57	45	40	15	5,5	23
16	24	98	34	24	110	15	32	19	7,5	20
32	43	176	62	54	205	13	30	16	6	25
48	68	245	106	70	282	12	27	15	7	23
64	93	362	160	95	390	12	25	14	6	24

* T_{cp} выражены в единицах τ (циклы).

Средним временем корреляции в данном случае мы называем время, за которое соответствующая нормированная автокорреляционная функция уменьшается в e раз. Вклад в среднее время корреляции могут вносить как крупные, так и мелкомасштабные времена корреляции. Оценка T_{cp} будет зависеть от выбора длины последовательности θ , по которой строится автокорреляционная функция [14]. Эту последовательность следует выбирать такой длины, чтобы охватить по возможности весь спектр времен корреляции. При учете движения только кинетических единиц Г-типа за разумное машинное время эксперимента не удается построить последовательность необходимой длины. Поэтому заранее можно сказать, что оценки средних времен корреляции для проекций вектора, связанных с цепью, окажутся заниженными.

Длину указанной последовательности выбирали следующим образом. Для цепей с $N=8$ и 16 , $\theta=100$, $N=32$ и 48 , $\theta=200$ и для $N=64$, $\theta=400$.

В табл. 1 сведены полученные оценки средних времен корреляции для перечисленных геометрических характеристик. Времена выражены в единицах τ . В первой строке таблицы приведены показатели степеней зависимостей $T_{\text{cp}} \sim N^A$ с учетом выражения (7), оцененные методом наименьших квадратов.

Отметим прежде всего, что средние времена корреляции при движении только за счет кинетических единиц Г-типа ведут себя приблизительно как N^3 . Учет перемещений П-кинетических единиц, т. е. снятие запретов,

вызванных ограничениями (2), приводит к «нормальной» зависимости времен корреляции от длины цепи N^2 .

Укажем также на ряд особенностей модели, объяснение которых потребует, по-видимому, дополнительных машинных и аналитических оценок.

1. При движении цепей только за счет кинетических единиц Г-типа отношение средних времен корреляции для проекций векторов, связанных с цепью, к средним временам корреляции для квадратов векторов $T_{cp}(h_x)/T_{cp}(h^2)$ и $T_{cp}(b_x)/T_{cp}(b^2)$ равно ≈ 4 . (По оценкам Бердье [15] соответствующие отношения предельных времен корреляции для цепей с учетом исключенного объема ≈ 5 .)

2. Средние времена корреляции для квадрата радиуса инерции в этом случае в $\sim 1,5$ раза превышают времена корреляции для квадрата расстояния между концами.

Добавление кинетических единиц П-типа меняет абсолютные значения и соотношения между временами корреляции. С ростом длины цепи

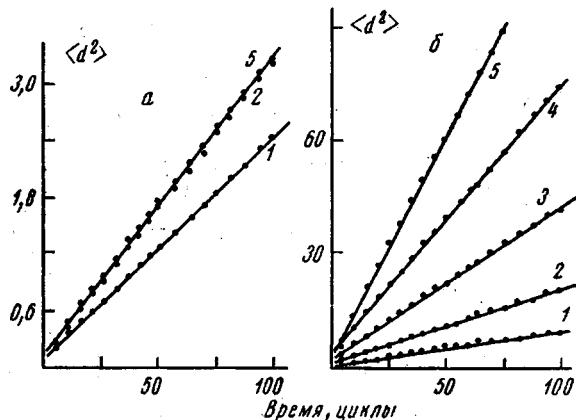


Рис. 2. Зависимость среднего квадрата смещения центра масс цепи $\langle d^2 \rangle$ от времени. Движение за счет перемещений кинетических единиц Г-типа (а) и Г- и П-типа (б) при $N=8$ (1), 16 (2), 32 (3), 48 (4), 64 (5)

отношение $T_{cp}(h_x)/T_{cp}(h^2) \rightarrow 2$ и становится примерно равным $T_{cp}(h^2)$ и $T_{cp}(s^2)$. Отношение же $T_{cp}(b_x)/T_{cp}(b^2)$ остается ≈ 4 . То, что показатель степени A несколько меньше двух для $T_{cp}(h^2)$, $T_{cp}(h_x)$ и $T_{cp}(s^2)$, во-первых, может быть связано с концевыми эффектами из-за малых длин цепей, а во-вторых, может быть следствием того, что для этих характеристик в оценки средних времен корреляции заметный вклад вносят мелко- и среднемасштабные процессы.

Поступательная диффузия цепи и отдельных ее участков. Коэффициенты поступательной диффузии D оценивали из предельного наклона кривых зависимостей среднего квадрата смещения от времени

$$D = \langle d^2(\infty) \rangle / 6t \quad (9)$$

Кроме диффузии цепи как целого оценивали коэффициенты диффузии конца цепи и узла в середине цепи. Соответственно обозначим их как D_R , D_1 и $D_{N/2}$. Кинетические кривые $\langle d^2(t) \rangle$, как видно из рис. 2, практически на всем временном интервале представляют собой линейные функции времени (за исключением начального участка $\sim 10\tau$). Оценки коэффициентов диффузии сведены в табл. 2. В первой строке приведены оценки показателей степени зависимости коэффициентов диффузии от длины цепи $D \sim N^{-\beta}$ с учетом выражения (8).

Когда цепь движется только за счет перемещений кинетических единиц Г-типа, коэффициенты диффузии цепи как целого (центра инерции

цепи) D_R и узла в середине цепи меняются с хорошей точностью как N^{-2} . Абсолютные значения $D_{N/2}$ в данном случае в $\sim 1,5$ раза превышают D_R . Подвижность концов цепи значительно выше (для длинных цепей почти на порядок). Связь движения концевых узлов цепи с движением всей цепи отражает зависимость $D_1 \sim N^{-1,2}$.

Следует отметить, что оценки коэффициентов диффузии мы проводили на интервале времени порядка $0,5N^3$ циклов. За это время не успевает установиться стационарное состояние процесса перемещения цепи как целого. Согласно Де Женне [16], истинные коэффициенты поступательной

Таблица 2

Коэффициенты диффузии D^* и показатель степени B зависимости $D \sim N^{-B}$

N	Кинетические единицы					
	Г-типа			Г- и П-типа		
	2,0	2,0	1,2	0,81	0,80	0,73
D_R	$D_{N/2}$	D_1	D_R	$D_{N/2}$	D_1	
8	0,021	0,033	0,060	0,090	0,093	0,126
16	0,030	0,054	0,102	0,201	0,228	0,300
32	0,030	0,045	0,165	0,405	0,384	0,605
48	0,033	0,045	0,240	0,726	0,837	0,981
64	0,030	0,048	0,360	1,446	1,233	2,121

* D выражены в единицах $1/\tau$ (циклы $^{-1}$).

диффузии должны оцениваться на интервале времени большем, чем N^3 циклов. Поэтому полученные нами оценки являются заниженными. Несмотря на это, основная тенденция прослеживается достаточно ясно. Учет кинетических единиц П-типа значительно увеличивает подвижность цепей и меняет зависимость коэффициентов диффузии от длины цепи. При этом D_R и $D_{N/2}$ оказываются практически равными, а величина D_1 только в 1,5 раза превышает D_R . Зависимость от N для всех коэффициентов диффузии (концевого узла, узла в середине цепи и центре масс) примерно одинакова: $D \sim N^{-0,8}$.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
11 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. P. H. Verdier, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 36, 227, 1962.
2. Т. М. Бирштейн, В. Н. Гридинев, Ю. Я. Готлиб, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A19, 1398, 1977.
3. R. A. Orwoll, W. H. Stockmayer, Advances Chem. Phys., 15, 305, 1969.
4. K. Iwata, M. Kurata, J. Chem. Phys., 50, 4008, 1969.
5. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., A11, 2400, 1969.
6. P. H. Verdier, J. Chem. Phys., 52, 5512, 1970.
7. P. H. Verdier, J. Chem. Phys., 45, 2118, 1966.
8. Ю. А. Таран, Л. Б. Строганов. Высокомолек. соед., A16, 2317, 1974.
9. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
10. H. J. Hilhorst, J. M. Deutch, J. Chem. Phys., 63, 5153, 1975.
11. L. Monnerie, F. Geny, J. chim. phys. et phys-chim. biol., 66, 1691, 1698, 1708, 1969.
12. G. Agren, J. Chim. phys. et phys-chim. biol., 69, 329, 1972.
13. Н. К. Балабаев, А. Г. Григорьев, Э. Э. Шноль, Докл. АН СССР, 220, 1096, 1975.
14. R. Zwanzig, Phys. Rev., 182, 280, 1970.
15. D. E. Kranbuehl, P. H. Verdier, J. Chem. Phys., 56, 3145, 1972.
16. P. G. de Gennes, J. Chem. Phys., 55, 572, 1971.

**SOME FEATURES IN DYNAMICS OF
LATTICE-MODEL CHAINS**

Taran Yu. A., Stroganov L. B.

Summary

The anomalous relationships between the kinetic characteristics of lattice chains and the chain length obtained by the method of computer simulation show that in taking into account the volume effects it is necessary to choose more rigorously the set of kinetic units. In this connection, the calculation has been carried out of time-averages of correlation of geometric characteristics and translational diffusivities of various chain fragments including also the mass center for the increased set of kinetic units involving the units of two types — of two and three linked elementary units. It has been shown that the account of kinetic unit translations of three linked elementary units (the units of the second type) removes the intrachain restrictions responsible for the anomalous relationships. The calculations have been carried out for the chains on a simple cubic lattice with the prohibition of imposing of the neighbor units. The chains length was varied from 7 to 63 units. The volumetric effects of long-range order have not been considered.