

УДК 541.64:539.199

**ИМИТАЦИЯ НА ЭВМ ДВИЖЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ
СО СПИВКАМИ**

Романцова И. И., Таран Ю. А.

В работе предложен и реализован алгоритм имитации броуновского движения макромолекул со спивками для простой решеточной модели полимерной цепи. Движение спивок осуществлено путем совместимых с решеткой перескоков кинетических единиц, содержащих от четырех до шести связанных звеньев. Предложенный метод использован для расчета стандартных физико-кинетических характеристик четырехконцевых симметричных звездообразных макромолекул с одной точечной спивкой. Результаты сопоставлены с соответствующими характеристиками линейных цепей. Расчеты проведены для цепей длиной до 64 звеньев на объемно-центрированной решетке.

Статистическое описание полимерных сеток представляет собой очень трудную и до конца не решенную задачу физической химии полимеров. Сложная геометрия сеток, топологические эффекты, структурная неоднородность не позволяют количественно интерпретировать термодинамические и неравновесные характеристики таких систем. Поэтому в последние годы для решения этих задач получили развитие методы статистического моделирования на ЭВМ (Монте-Карло).

Для расчета вязкоупругих и других кинетических характеристик полимерных сеток необходимо прежде всего уметь описать собственное движение спивки и выяснить его общие закономерности в зависимости от типа спивки (спивающий агент, радиационное спивание и т. д.) и способа внешнего воздействия. Наиболее строго в настоящее время можно получить искомые характеристики, решая задачу молекулярной динамики для объекта со сложной системой связей [1, 2]. Более простой (хотя и менее строгий) путь состоит в использовании традиционной решеточной модели, движение цепи в которой осуществляется за счет случайных, совместимых с решеткой перескоков кинетических единиц (так называемая модель Вердье – Штокмайера [3]). В рамках этой модели на объемно-центрированной решетке нам удалось отыскать набор относительно простых кинетических единиц, перемещающихся вместе со спивкой.

В работе построен и реализован алгоритм машинного моделирования броуновского движения макромолекул со спивками. Проведена полная классификация кинетических единиц, включающих спивку, разработан алгоритм их поиска и перемещения. Предложенный метод использован для расчета стандартных физико-кинетических характеристик изолированных четырехконцевых звездообразных макромолекул с одной точечной спивкой.

Модель и метод расчета. Конформация цепи на объемно-центрированной решетке задается последовательностью векторов звеньев $\mathbf{A} = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_N)$, каждый из которых принадлежит набору

$$\begin{aligned}\pm\alpha &= (\pm 1, \pm 1, \pm 1) \\ \pm\beta &= (\mp 1, \mp 1, \pm 1)\end{aligned}$$

(1)

$$\begin{aligned}\pm\gamma &= (\pm 1, \pm 1, \pm 1) \\ \pm\delta &= (\pm 1, \mp 1, \mp 1)\end{aligned}$$

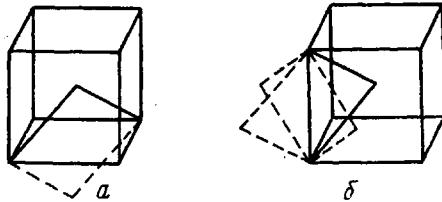
Начальная конформация строится с учетом требований ближнего порядка (запрета на наложение соседних связей). Дальний порядок в настоящей работе не учитывается.

Механизм подвижности цепи состоит в случайному поиске и перемещении кинетических единиц, реализующих движение линейных участков цепи и сшивок.

Линейные участки цепи. Движение линейных участков осуществляется путем перескоков кинетических единиц трех видов.

1. Концевые звенья. Для каждого конца с равной вероятностью разыгрывается одно из восьми возможных положений.

2. Двузвенные кинетические единицы. Согласно терминологии, принятой в работе [4], будем называть их Г-единицами. Два типа таких кинетических единиц, представленных ниже, будем условно называть простыми (a) и сложными (b).

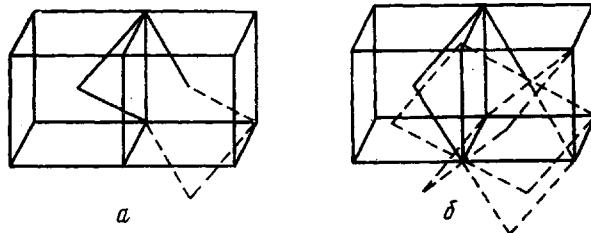


Штриховыми линиями показаны возможные положения кинетических единиц после перескока. Видно, что простые Г-единицы перестраиваются по закону

$$\begin{aligned}a'_{i+1} &= a_i \\ a'_i &= a_{i+1}\end{aligned}\tag{2}$$

Для сложных Г-единиц новое положение выбирается с равной вероятностью из четырех возможных.

3. Трехзвенные кинетические единицы. Если перескок Г-единицы невозможен из-за запретов ближнего порядка, перемещается трехзвенная кинетическая единица, обусловившая этот запрет. Такой способ уже использовался для моделирования движения линейных макромолекул на кубической решетке [4, 5]. Согласно терминологии авторов [4], будем называть подвижные конфигурации трех звеньев цепи П-единицами, а два их типа «косыми» (a) и «параллельными» (b).

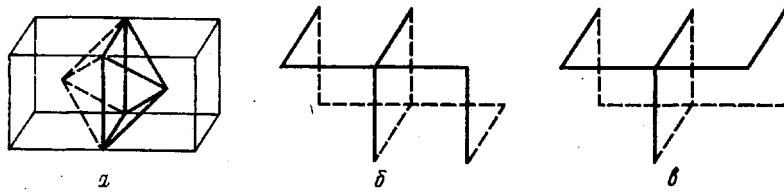


Перестройка косых П-единиц проводится по правилу

$$\begin{aligned}a'_{i+2} &= a_i \\ a'_i &= a_{i+2}\end{aligned}\tag{3}$$

Параллельные П-единицы могут вращаться вокруг оси, проходящей через их начальную и конечную точки, и занимать с равной вероятностью одно из шести положений. Поиск новых конфигураций сложных Г- и параллельных П-единиц автоматизирован простой матричной процедурой, параметрами которой являются векторы звеньев, образующих кинетические единицы до перескока (приложение). Отметим, что простые Г-единицы могут перемещаться в составе только параллельных П-единиц, а сложные – в составе как тех, так и других.

Сшивки. На объемно-центрированной решетке можно выбрать в качестве «элементарных» три типа кинетических единиц, включающих сшивку. Их положения до и после перескока показаны ниже. При перемещении сшивки изменяется положение на решетке четырех (a) и шести звеньев (b, e).



Движение спивки первого типа осуществляется совокупностью перескоков двух образующих ее простых Г-единиц, поэтому задача в данном случае сводится к нахождению соответствующих пар звеньев.

Для двух других типов механизм включает перемещение как самой спивки, так и двух соседних с ней узлов цепи. Достаточно сложная классификация всевозможных способов расположения векторов звеньев с соответствующими запретами ближнего порядка и построение конечной конфигурации проводится также с помощью матричного метода, принцип которого приведен в приложении. Применение таких матричных процедур позволило свести к минимуму затраты машинного времени на перемещение кинетических единиц.

Таким образом, в предложенном механизме движение линейных участков цепи реализуется путем перескоков кинетических единиц, содержащих от одного до трех звеньев, движение спивок – перескоками кинетических единиц, содержащих от четырех до шести звеньев. Естественно предположить, что частоты перескоков убывают с ростом размеров участков, поэтому при моделировании движения цепи сначала пытались перемещать Г-единицы и лишь, если это невозможно, перестраивали П-единицы. Кинетические единицы выбирали с вероятностью $1/M$, где M – полное число двузвенных единиц. Если перескок соседней со спивкой кинетической единицы невозможен из-за запретов ближнего порядка, обусловленных конфигурацией спивки, делали попытку перестроить спивку.

Процесс броуновского движения моделировали согласно предложенному механизму и через t попыток к перескоку или циклов пересчитывали функции координат цепи. Как обычно, в качестве единицы времени выбирали $\tau = N^3/256$ циклов, где N – полное число звеньев. Переход к реальному времени осуществляли по правилу

$$t_p \sim \omega t \tau, \quad (4)$$

где t – время в единицах τ , ω – вероятность выбора кинетической единицы, или

$$t_p \sim \text{const} N^2 t \quad (4')$$

Для расчета физико-кинетических характеристик цепи строили достаточно длинную временную последовательность зависящих от координат параметров, которую затем обрабатывали стандартным образом для нахождения автокорреляционных функций и средних квадратов смещений точек системы. Длину одной реализации стохастического процесса, имитирующего движение макромолекулы, выбирали равной 200, число последовательностей, по которым проводили усреднение, также составляло не менее 200. Расчеты проводили на ЭВМ БЭСМ-6 для симметричных звездообразных цепей с полным числом звеньев от 16 до 64, для сравнения рассматривали также линейные цепи.

Размеры цепей. В работе оценивали средние размеры цепей: квадрат расстояния между концами $\langle h^2 \rangle$ (для звездообразных – между двумя лучами звезды) и квадрат радиуса инерции $\langle R^2 \rangle$.

Согласно поворотно-изомерной теории [6], для линейных цепей со средним косинусом валентного угла $\cos \phi$

$$\langle h^2 \rangle = Nl^2 \frac{1 + \cos \phi}{1 - \cos \phi}, \quad (5)$$

откуда для цепей с учетом ближнего порядка на объемно-центрированной решетке $\langle h^2 \rangle = 4N$, $\langle R^2 \rangle = 2N/3$. Расчеты средних размеров разветвленных макромолекул проводились в работе [7]. Для $\langle R^2 \rangle$ свободносочлененной симметричной четырехконцевой звездообразной цепи было получено

$$\langle R^2 \rangle = \frac{5Nl^2}{48} \quad (6)$$

Тогда для линейных и звездообразных цепей с одинаковым числом звеньев имеем

$$\frac{\langle R_{\pi}^2 \rangle}{\langle R_s^2 \rangle} = \frac{8}{5} = 1,6 \quad (7)$$

Средние размеры макромолекул, рассчитанные в машинном эксперименте (табл. 1), хорошо согласуются с теоретическими значениями.

Автокорреляционные функции. Были рассчитаны автокорреляционные функции геометрических характеристик цепей: квадрата расстояния между концами и квадрата радиуса инерции.

Как обычно, назовем средним временем корреляции время, за которое нормированная автокорреляционная функция уменьшается в e раз. Значения времен корреляции размеров линейных цепей приведены в табл. 2.

Таблица 1

Средние размеры линейных и звездообразных цепей, рассчитанные методом Монте-Карло, и их теоретические значения

N	$\langle h_{\pi}^2 \rangle$		$\langle R_{\pi}^2 \rangle$		$\langle h_s^2 \rangle$		$\langle R_s^2 \rangle$		$\langle h_{\pi}^2 \rangle / \langle R_{\pi}^2 \rangle$
	Монте-Карло	теоретическое значение	Монте-Карло	теоретическое значение	Монте-Карло	теоретическое значение	Монте-Карло	теоретическое значение	
16	$60,5 \pm 0,4$	64	$10,56 \pm 0,04$	10,66	$29,6 \pm 0,2$	32	$6,89 \pm 0,04$	6,66	1,53
32	131 ± 1	128	$22,0 \pm 0,1$	22,33	$62,7 \pm 0,5$	64	$13,61 \pm 0,04$	13,33	1,62
48	180 ± 1	192	$31,0 \pm 0,1$	32	100 ± 1	96	$20,2 \pm 0,1$	20,0	1,53
64	253 ± 2	256	$43,0 \pm 0,2$	42,66	128 ± 1	128	$27,37 \pm 0,08$	26,66	1,57

Здесь же представлены показатели степени зависимостей $T \sim N^x$. Модель гауссовых субцепей и другие приближенные теории динамического поведения макромолекул [8, 9] дают набор времен корреляции, максимальное время в котором меняется как N^2 с ростом N . Результаты табл. 2 хорошо согласуются с теоретическими зависимостями.

Для макромолекул сложной конфигурации, в том числе и для симметричных звездообразных цепей, в работе [10] были получены соотношения между временами корреляции для линейных и сложных конфигураций. Для симметричной звездообразной цепи, содержащей f лучей

$$T_{\pi} = f T_s \quad (8)$$

при одинаковом общем числе звеньев.

Временные зависимости автокорреляционных функций размеров звездообразных цепей в полулогарифмических координатах приведены на рис. 1. Время выражено в единицах τ . Видно, что в исследованном интервале времени форма зависимостей близка к линейной. Оценки средних времен корреляции представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что наличие сшивки значительно уменьшает время корреляции, но молекулярно-массовые зависимости $T_{\langle h_{\pi}^2 \rangle}$ и $T_{\langle R_{\pi}^2 \rangle}$ подобны соответствующим зависимостям для линейных молекул.

В табл. 2 приведены отношения времен корреляции размеров линейных и звездообразных цепей, которые согласно выражению (8), должны быть равны четырем. Некоторые отклонения этих отношений от теоретического значения обусловлены большими погрешностями $T_{\langle h_{\pi}^2 \rangle}$ и $T_{\langle R_{\pi}^2 \rangle}$.

Внутрицепная подвижность и трансляционная диффузия. Для описания поступательной диффузии цепей рассчитывали среднеквадратичные смещения $\langle d^2 \rangle$ как отдельных точек системы, так и макромолекул как целого. Истинные коэффициенты диффузии D необходимо оценивать по предельным наклонам зависимостей средних квадратов смещений узлов цепи от времени. Согласно условию де Женна [11], линейное соотношение

$$\langle d^2 \rangle \sim \text{const} \cdot D t \quad (9)$$

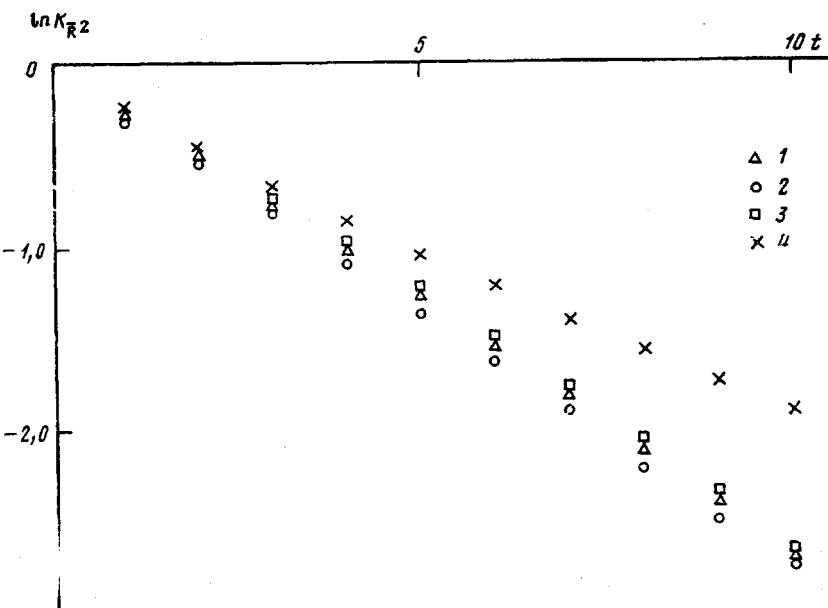


Рис. 1. Временные автокорреляционные функции квадрата радиуса инерции звездообразных цепей: $N=16$ (1), 32 (2), 48 (3), 64 (4)

выполняется при условии $t \gg N^3$. В настоящей работе из-за больших затрат машинного времени это условие не было выполнено, поэтому можно говорить лишь об относительной подвижности выбранных точек системы в данный момент времени.

На рис. 2, а приведены временные зависимости среднеквадратичных смещений спивки и среднего узла линейной цепи. Как видно из рисунка, $\langle d^2 \rangle$ спивки оказывается в ~ 2 раза меньше соответствующих смещений узлов линейных цепей. Такой же результат получается и при исследовании подвижности полимерных цепей со спивками методом молекулярной

Таблица 2
Средние времена корреляции размеров макромолекул (выраженные в единицах τ),
отношения $\gamma = T_{\text{л}}/T$ и показатели степени зависимостей $T \sim N^\alpha$

N	$T \langle h_{\text{л}}^2 \rangle$	$T \langle R_{\text{л}}^2 \rangle$	$T \langle h_s^2 \rangle$	$T \langle R_s^2 \rangle$	$\gamma \langle h^2 \rangle$	$\gamma \langle R^2 \rangle$
16	13±2	16±4	3,6±0,8	3,8±1,7	3,6	4,2
32	15±3	19±4	3,0±0,6	3,7±1,3	5,0	5,1
48	10±3	15±4	3,8±0,9	4,2±1,5	2,6	3,6
64	9,5±3,1	12±4	3,4±0,7	4,8±1,6	2,8	2,5

Значения α

—		1,8		1,9		2,0		2,0		—		—
---	--	-----	--	-----	--	-----	--	-----	--	---	--	---

динамики [12]. Хотя причины такого поведения спивки в обоих случаях различны: в молекулярной динамике они чисто динамические и связаны с распределением во времени и в пространстве сил, действующих на спивку, а в нашем случае — статистические, связанные с распределением вероятностей активных конформаций спивки, тем не менее наш статистический эксперимент верно отражает физическую картину.

На рис. 2, б продемонстрированы временные зависимости $\langle d^2 \rangle$ для различных точек звездообразных макромолекул из 64 звеньев. Здесь и в дальнейшем k — номер звена цепи. При нумерации звеньев макромолекулы со

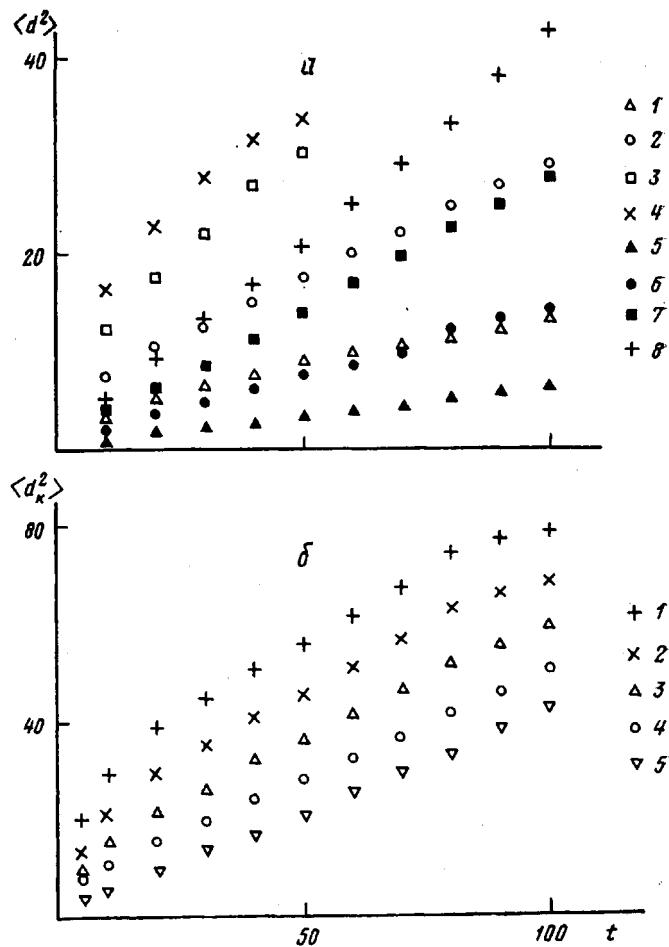


Рис. 2. Временные зависимости средних квадратов смещений спивки и среднего угла линейной цепи (α), а также некоторых узлов цепи со спивкой (β):
 а: 1—4 — линейные, 5—8 — звездообразные макромолекулы; $N=16$ (1, 5), 32 (2, 6), 48 (3, 7) и 64 (4, 8); б: $k=1$ (1), $N/16$ (2), $N/8$ (3), $3N/16$ (4) и $N/4$ (5). Время t выражено в единицах τ .

спивкой рассматривали как совокупность двух линейных цепей, спитых в среднем узле; тогда звенья одной из цепей имеют номера от 1 до $N/2$, второй — от $N/2+1$ до N . Из рисунка видно, что по мере удаления от спивки величина смещения возрастает. Такой результат, по-видимому, связан с недостаточной длиной временного интервала и малой длиной рассматриваемых цепей. Для длинных цепей на больших временах узлы, отстоящие от спивки на расстояние, большее некоторого критического, не должны «чувствовать» спивку.

Помимо временных зависимостей рассчитывали среднеквадратичные смещения узлов цепи в единицу времени. Найденные значения относили к одному циклу и получали, таким образом, среднеквадратичное смещение узла цепи за одну попытку к перескоку кинетической единицы, содержащей этот узел. Результаты для звездообразных молекул приведены на рис. 3, а. Как видно из рисунка, при $k=N/4$ наблюдается четкий минимум, соответствующий смещению спивки. Абсолютное значение этого смещения почти не зависит от длины цепи и определяется совокупностью двух факторов: долей подвижных конфигураций спивок из общего числа возможных конфигураций и условиями ближнего порядка около нее, которые,

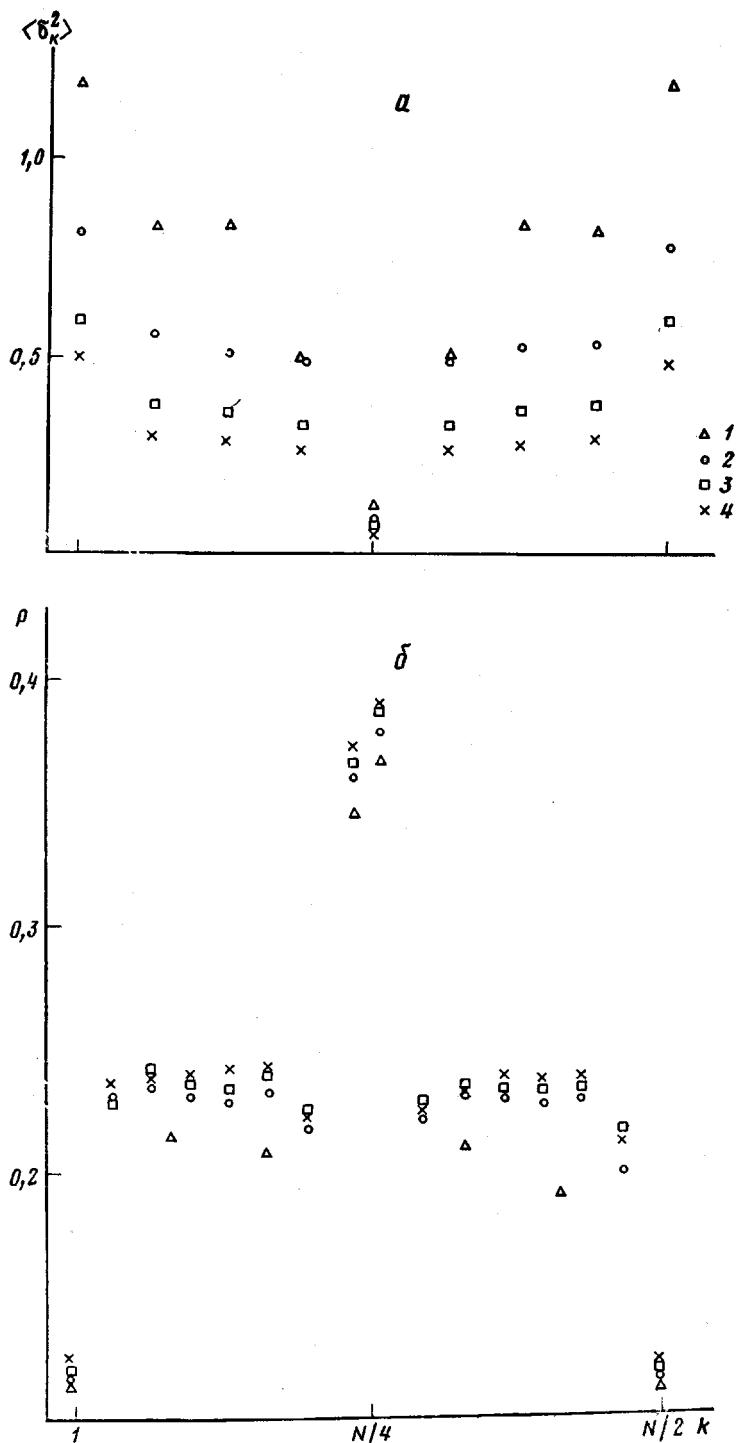


Рис. 3. Среднеквадратичные смещения узлов цепи за одну попытку к перескоку (а) и распределение вероятностей неактивных конформаций кинетических единиц по номерам узлов (б) для звездообразных макромолекул. $N=16$ (1), 32 (2), 48 (3), 64 (4)

Таблица 3

Средние вероятности кинетических единиц разных типов и соответствующих запретов ближнего порядка

Тип кинетической единицы	P	$P_{6\pi}$	P	$P_{6\pi}$	P	$P_{6\pi}$	P	$P_{6\pi}$
	$N=16$		$N=32$		$N=48$		$N=64$	
Г								
простая	0,286	0,223	0,352	0,245	0,377	0,253	0,389	0,256
сложная	0,285	0,169	0,353	0,185	0,379	0,191	0,390	0,193
П								
параллельная	0,064	0,173	0,100	0,212	0,114	0,219	0,120	0,222
косая	0,026	0,207	0,040	0,251	0,046	0,261	0,048	0,265
Сшивка	0,185	0,918	0,097	0,916	0,066	0,916	0,050	0,918
типа 1	0,097	0,513	0,097	0,499	0,095	0,490	0,091	0,472
типа 2	0,033	0,461	0,034	0,475	0,034	0,488	0,033	0,470
типа 3	0,033	0,498	0,033	0,475	0,034	0,469	0,033	0,500
Линейная	0,094	—	0,119	—	0,126	—	0,130	—

начиная с некоторого минимального числа звеньев, не зависят от длины «хвостов».

По результатам машинного эксперимента рассчитано распределение вероятностей запретов ближнего порядка по номерам кинетических единиц. Эти результаты приведены на рис. 3, б. Видно, что для звездообразных макромолекул наблюдается резкий максимум в середине цепи, соответствующий уменьшению $\langle \delta^2(N/4) \rangle$ на рис. 3, а.

В работе были оценены вероятности кинетических единиц различных типов, в том числе и коллинеарного расположения двух соседних векторов P . Рассчитаны также вероятности запретов ближнего порядка для кинетических единиц каждого типа $P_{6\pi}$. Эти результаты представлены в табл. 3. Видно, что с увеличением длины цепи доля спивок в процессе ее перестройки уменьшается, при этом из всех возможных конфигураций спивок подвижными оказываются только $\sim 15\%$. Соотношение между различными типами спивок практически не зависит от N .

Завершая изложение результатов расчета, отметим, что хотя предложенный алгоритм использован нами для имитации броуновского движения простейшей системы (симметричной звездообразной макромолекулы с одной точечной спивкой), однако он применим и в случае несимметричного положения спивки, а также для цепей с большим числом спивок, расположенных на произвольных местах. Алгоритм удобен не только при моделировании движения сетки; он позволяет упростить расчеты по генерированию конформаций сеток или внутримолекулярноспитых цепей при решении равновесных задач. Использованный в данной работе вариант программы предусматривает учет ограничений только ближнего порядка, однако при необходимости может быть добавлена процедура поиска самопресечений в объеме с периодическими граничными условиями.

Приложение

При построении модельной цепи каждому из векторов объемно-центрированной решетки ставится в соответствие индекс по следующим правилам: $\pm\alpha \rightarrow \pm 1$, $\pm\beta \rightarrow \pm 2$, $\pm\gamma \rightarrow \pm 3$, $\pm\delta \rightarrow \pm 4$, и конформация цепи в памяти машины представляется в виде последовательности индексов. При этом изменению конформации участка цепи отвечает изменение индексов соответствующих звеньев. Рассмотрим основные принципы, используемые при перестройке сложных Г-единиц, параллельных П-единиц и спивок.

Способ перестройки сложных Г-единиц основан на применении таблицы, в которой для каждой пары звеньев, образующих такую единицу, перечислены все возможные положения на решетке. Например, для кинетической единицы, образованной звеньями с индексами +1, +3, возможно еще три положения: -4, -2; +3, +1;

-2, -4. При перестройке с равной вероятностью разыгрывается один из этих четырех вариантов.

Для определения нового положения параллельных П-единиц используется матрица

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 2 & 0 & 2 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & -1 & -1 & -2 & 0 & -2 & -1 & -1 & -1 \\ 2 & 2 & 3 & 3 & 0 & 3 & 3 & 2 & 2 \\ -2 & -2 & -3 & -3 & 0 & -3 & -3 & -2 & -2 \\ 3 & 4 & 4 & 4 & 0 & 4 & 4 & 4 & 3 \\ -3 & -4 & -4 & -4 & 0 & -4 & -4 & -4 & -3 \end{pmatrix} \quad (10)$$

Если индексы звеньев, образующих исходную конфигурацию кинетической единицы, есть m_i, m_{i+1} и m_{i+2} , новое положение определяется по закону

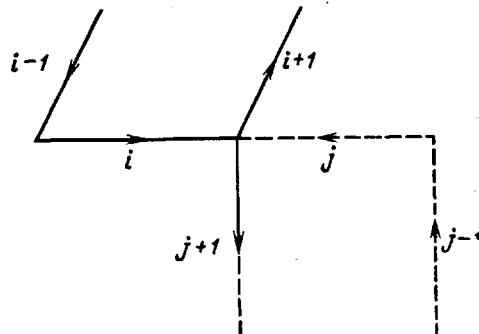
$$\begin{aligned} m'_i &= A([ξ]+1, m_{i+1}+5) \\ m'_{i+2} &= -A([ξ]+1, m_{i+1}+5), \end{aligned} \quad (11)$$

где $ξ$ – случайное число, равномерно распределенное в интервале 0–6, знак $[]$ означает целую часть.

Рассмотрим теперь механизм перемещения спивки, например второго типа (схематическое изображение кинетических единиц, включающих спивку, представлено выше). Пусть спивку образуют узлы с номерами i и j (положим для определенности $i < j$). Для вычисления номеров i и j в системе с большим числом спивок в программе используется двумерная матрица $NOM(2, n)$, где n – число спивок. Если рассматриваемая спивка имеет номер k , получаем $i = NOM(1, k)$, $j = NOM(2, k)$.

Индексы четырех звеньев, образующих спивку, есть $m_i, m_{i+1}, m_j, m_{j+1}$. В зависимости от того, какие два из них коллинеарны, возможно шесть конфигураций, соответствующих спивке второго типа. Для каждой из этих конфигураций возможно еще по два варианта, отличающихся знаками коллинеарных векторов. При попытке передвинуть спивку необходимо сначала определить, имеет ли она одну из подвижных конфигураций (см. выше) и какому именно из двенадцати вариантов соответствует данная конфигурация.

Рассмотрим теперь метод собственного движения спивки. Пусть для определенности, мы имеем дело с l -м вариантом, которому соответствует конфигурация, схематически изображенная ниже.



Легко видеть, что в данном случае перемещение спивки реализуется по правилам

$$\begin{aligned} m'_{i-1} &= m_{j+1} & m'_{j+1} &= m_{i-1} \\ m'_{i+1} &= m_{j-1} & m'_{j-1} &= m_{i+1} \end{aligned} \quad (12)$$

при соблюдении следующих условий ближнего порядка:

$$\begin{aligned} m_{j+1} &\neq -m_{i-2} & m_{i-1} &\neq -m_{j+2} \\ m_{j-1} &\neq -m_{i+2} & m_{i+1} &\neq -m_{j-2} \end{aligned} \quad (13)$$

Сочетания номеров звеньев, индексы которых меняются при перестройке, различны для двенадцати вариантов. Для автоматизации нахождения нужных номеров на ЭВМ в каждом конкретном случае используется матрица KS , элементы которой

для рассматриваемой конфигурации следующие:

$$KS = \begin{pmatrix} \dots & 1 & -1 & \dots \\ & 2 & -1 & : \\ & 2 & 1 & \\ 1 & 1 & & \\ 2 & 2 & & \\ 1 & 2 & & \\ 1 & -2 & & \\ \dots & 2 & -2 & \dots \end{pmatrix} \quad (14)$$

Для l -го варианта сшивки ($1 \leq l \leq 12$) эти столбцы имеют номера $2l-1$ и $2l$. Тогда с использованием матриц NOM и KS номера перестраиваемых звеньев вычисляются следующим образом:

$$\begin{aligned} i-1 &= NOM(KS(1, 2l-1), k) + KS(1, 2l) \\ j-1 &= NOM(KS(2, 2l-1), k) + KS(2, 2l) \end{aligned} \quad (15)$$

и. т. п.

Строки матрицы KS расположены так, что при перемещении сшивки для всех вариантов попарно меняются местами индексы звеньев, номера которых закодированы в первой и третьей строках матрицы KS и во второй и четвертой строках (сравни выражения (12) и (15)). Для проверки на близкий порядок используются строки с пятой по восьмую матрицы KS . Легко убедиться, что условие (13) эквивалентно следующему требованию: не должны быть попарно противоположны по знаку индексы звеньев, номера которых закодированы в строках 1 и 5, 2 и 6, 3 и 7, 4 и 8. Если это требование выполнено, возможно перемещение сшивки по закону (12).

Матрица KS содержит информацию для вычисления нужных номеров звеньев для всех двенадцати вариантов сшивки второго типа. Алгоритм движения сшивки третьего типа основан на аналогичном принципе. Для нахождения нужных номеров звеньев используется матрица, подобная KS .

Институт горючих ископаемых
Институт вулканологии
ДВНЦ АН СССР

Поступила в редакцию
20 XI 1979

Литература

1. Н. К. Балабаев, А. Г. Гриевцов, Э. Э. Шноль, Численные эксперименты по моделированию движения молекул, ч. 3, препринт № 4, Ин-т прикладной математики АН СССР, 1972.
2. W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen, Molecular Physics, 34, 1311, 1977.
3. P. H. Verdier, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 36, 227, 1962.
4. Т. М. Бирштейн, В. Н. Гридинев, Ю. Я. Готлиб, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A19, 1398, 1977.
5. Ю. А. Таран, Л. Б. Строганов, Высокомолек. соед., A20, 1787, 1978.
6. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 158.
7. B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
8. B. H. Zimm, ibid., 24, 269, 1956.
9. E. Dubois-Violette, F. Geny, L. Monnerie, O. Parodi, J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 66, 1865, 1969.
10. A. J. Chomppff, J. Chem. Phys., 53, 1566, 1970.
11. P. G. de Gennes, J. Chem. Phys., 55, 572, 1971.
12. И. М. Неелов, А. А. Даринский, Ю. Я. Готлиб, Н. К. Балабаев, Высокомолек. соед., A22, 1761, 1980.

A COMPUTER SIMULATION OF THE MOTION OF MACROMOLECULES WITH CROSS-LINKAGES

Romantsova I. I., Taran Yu. A.

Summary

The algorithm of the simulation of the Brownian motion of macromolecules with cross-linkages for the simple lattice model of the chain has been proposed and realized. The motion was represented by the jumps of kinetic unities of 1-3 units for the linear parts of the chain and of 4-6 units for the cross-linkages. This method was used for the calculation of standard physico-kinetic characteristics of symmetric star-like macromolecules with four ends and one cross-linkage. The results of the calculations for chains of the length up to 64 units are compared with corresponding parameters of linear chains.