

8. Эуйков А. В., Грицкова И. А., Малюкова Е. Б., Бедина Ж. А., Медведев С. С. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 2. С. 252.
9. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. С. 115.
10. Дьячков А. И., Ефимов А. Л., Ефимов Л. И., Бугрова Т. А., Зубов В. П., Самарин А. Ф., Артемичев В. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2176.
11. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л., 1985. С. 65.
12. Череп Е. И., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 18. № 3. С. 165.
13. Friis N., Hamielec A. // J. Polymer Sci. A. 1974. V. 12. P. 251.
14. Zimmt W. S. // J. Appl. Polymer Sci. 1959. V. 1. P. 323.
15. Налчаджян С. О., Асланян А. С. Уч. зап. Ереванского гос. ун-та, 1986. № 3. С. 159.
16. Schulz G., Harborth G. // Makromolek. Chem. 1948. B. 1. S. 106.
17. Smith W. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 3695.
18. Brodnyan J. G., Cohn-Ginsberg E., Conen Th. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. P. 2393.
19. Blackey D. C., Haynes A. C. // Brit. Polymer J. 1977. V. 9. P. 312.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
9.III.1988

УДК 541.64:539.199

МАСШТАБИРОВАНИЕ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ МЕТОДОМ БРОУНОВСКОЙ ДИНАМИКИ ПОВЕДЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

Иоффе А. Ю., Кабанов Н. М.

При математическом моделировании поведения полимерной цепи в растворе динамическими методами весьма важным является вопрос адекватности модели. Для обоснования выбора математической модели (которая, как правило, реализуется на ЭВМ) существенно масштабирование параметров реальной системы и переход от них к безразмерным параметрам математической модели. Строго говоря, непосредственный переход к математической модели от реальной системы невозможен. В растворе полимера существует огромное количество различных взаимодействий, математическое описание которых либо недостаточно разработано, либо существенно усложняет моделирование. В связи с этим целесообразно рассмотреть промежуточную физическую модель раствора полимера, свойства которой определяются ограниченным кругом взаимодействий, выбранным, как правило, в соответствии с интуитивными соображениями. Построение математической модели, т. е. получение уравнений, описывающих поведение физической модели, и последующее ее упрощение на основе чисто математических соображений есть второй этап моделирования.

В качестве физической модели макромолекулы в растворе может быть рассмотрена совокупность броуновских частиц, моделирующих статистические сегменты. Частицы находятся в вязком растворителе, соединены в цепь и взаимодействуют как друг с другом, так и с внешними полями. Математическая модель в этом случае представляет собой систему уравнений Ланжевена [1].

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = -\zeta \dot{\mathbf{r}}_i + \mathbf{A}_i - \nabla W, \quad (1)$$

где m — масса частицы; \mathbf{r}_i — радиус-вектор, характеризующий положение i -й частицы; ζ — коэффициент вязкого трения звена цепи при его перемещении в растворителе; \mathbf{A}_i — случайная величина, моделирующая градиент давления, возникающего в результате хаотических ударений частиц с молекулами растворителя; W — потенциальная энергия взаимодействия частиц друг с другом и с внешними полями.

Рассмотрим подробнее величину A_i . В методе броуновской динамики случайные силы $A_i(t)$ обычно характеризуются соотношениями [1, 2]

$$\langle A_i(t) \rangle = 0, \quad \langle A_i(t_1) A_j(t_2) \rangle = \delta_{ij} \delta_{t_1 t_2} \langle A^2 \rangle,$$

где δ_{ij} и $\delta_{t_1 t_2}$ — символы Кронекера; угловыми скобками обозначено усреднение, а $\langle A^2 \rangle$ — величина среднего квадрата силы, обычно задаваемая экспериментатором и связанная с параметрами физической модели.

Из этого следует, что величины $A_i(t)$ и $A_i(t+\tau)$ являются независимыми при $\tau \neq 0$ (τ — временной интервал). Очевидно, что численными методами нельзя смоделировать такую функцию $A(t)$, для которой $\langle A(t) A(t+\tau) \rangle = 0$ при сколь угодно малом положительном τ .

В связи с приведенным выше, следует рассмотреть некоторое время релаксации τ_p , характеризующее уменьшение автокорреляции случайной силы. Данная величина может быть введена, например, исходя из соотношения

$$\ln \left(\frac{\langle A(t) A(t+\tau) \rangle}{\langle A^2 \rangle} \right) = -\frac{\tau}{\tau_p} + o(\tau) \quad (2)$$

Таким образом, случайные силы в математической модели цепи характеризуются двумя параметрами $\langle A^2 \rangle$ и τ_p .

При машинном интегрировании уравнений Ланжевена приращение времени Δt , соответствующее одному шагу, обычно принимают постоянным. Предполагается также, что величина случайной силы $A(t)$ в течение одного шага не меняется и не зависит от значения случайных сил на других шагах [1, 2]. Для такого случая на основании этих предположений, учитывая соотношение (2), можно рассчитать время релаксации. Действительно

$$\begin{aligned} \langle A(t) A(t+\tau) \rangle &= \frac{1}{T} \int_0^T A(t) A(t+\tau) dt = \frac{1}{T} \sum_{n=0}^{T/\Delta t - 1} \int_0^{\Delta t} A_n A_{n+\lceil \frac{t+\tau}{\Delta t} \rceil} dt = \\ &= \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \left(\frac{\Delta t}{T} \sum_{n=0}^{T/\Delta t - 1} A_n A_{n+\lceil \frac{t+\tau}{\Delta t} \rceil} \right) dt, \end{aligned}$$

где T — большой по сравнению с τ и Δt интервал усреднения, а n — номер шага; квадратные скобки обозначают целую часть числа. Учитывая, что взятое в скобки подынтегральное выражение при $\frac{t+\tau}{\Delta t} < 1$ есть $\langle A^2 \rangle$,

а при $\frac{t+\tau}{\Delta t} \geq 1$ равно 0, и предполагая $\tau < \Delta t$ (при $\tau > \Delta t$ $\langle A(t) A(t+\tau) \rangle = 0$), получим $\langle A(t) A(t+\tau) \rangle = \frac{1}{\Delta t} - \langle A^2 \rangle (\Delta t - \tau)$, откуда

$$\ln \left(\frac{\langle A(t) A(t+\tau) \rangle}{\langle A^2 \rangle} \right) = \ln \left(1 - \frac{\tau}{\Delta t} \right) \approx -\frac{\tau}{\Delta t} + o(\tau)$$

Сравнивая это выражение с уравнением (2), получим $\tau_p = \Delta t$. Таким образом, рассматриваемое в настоящей работе время релаксации случайной силы совпадает со временем, соответствующим одному шагу в модельных расчетах, выполненных методом броуновской динамики.

В наиболее простом случае, когда взаимодействие звеньев с внешними полями и с несоседними звеньями отсутствует и расстояние между соседними звеньями фиксировано (жесткие связи), кроме параметров $\langle A^2 \rangle$ и τ_p математическая модель характеризуется еще только тремя параметрами, имеющими размерности: m , ζ , l (l — расстояние между соседними по цепи звеньями). Такой набор параметров в соответствии с теорией раз-

мерности [3] позволяет сформировать два независимых безразмерных критерия подобия

$$\mu = \frac{m}{\tau_p \zeta} \text{ и } \delta = \frac{\sqrt{\langle A^2 \rangle} \tau_p}{l \zeta}$$

Физический смысл этих критериев можно понять, рассматривая уравнение Ланжевена для одной частицы в отсутствие внешних взаимодействий (в уравнении (1) $W=0$). Для простоты рассматривается проекция на координатную ось x .

$$m\ddot{x} = -\zeta \dot{x} + A(t) \quad (3)$$

Переходя к переменным $\rho = \frac{x}{l}$ и $\theta = \frac{t}{\tau_p}$, получим

$$m\rho'' = -\rho' + \delta A(t)/\sqrt{\langle A^2 \rangle}, \quad (4)$$

где $\rho' = d\rho/d\theta$.

Критерий μ характеризует соотношение между временем релаксации скорости частицы и τ_p или, иными словами, μ – безразмерное время релаксации скорости.

В ряде работ [1, 4] указано, что для обычных полимерных молекул можно пренебречь левой частью уравнения (3), тогда уравнение (4) преобразуется к виду

$$\rho' = \delta A_\theta \quad (5)$$

($A_\theta = A(t)/\sqrt{\langle A^2 \rangle}$ – нормированная по дисперсии проекция случайной силы). При этом следует иметь в виду, что адекватность моделирования теряется на масштабах времени, меньших τ_p .

Рассмотрим теперь величину квадрата проекции перемещения частицы, движение которой описывается уравнением (3) за время t

$$\Delta x(t)^2 = \left(\frac{1}{\zeta} \int_0^t A(t) dt \right)^2 = \frac{1}{\zeta^2} \int_0^t \int_0^t A(t_1) A(t_2) dt_1 dt_2 \quad (6)$$

Учитывая выражение (2), можно показать, что при $t \gg \tau_p$ выражение (6) преобразуется к виду¹

$$\Delta x(t)^2 = \frac{1}{\zeta^2} \tau_p t \langle A^2 \rangle \quad (7)$$

Соотношение (7) позволяет оценить проекцию на координатную ось перемещения модельной частицы за время τ_p

$$\sqrt{\langle \Delta x(\tau_p)^2 \rangle} = \frac{\sqrt{\langle A^2 \rangle} \tau_p}{\zeta}$$

Отсюда следует, что введенный ранее критерий $\delta = \frac{\sqrt{\langle \Delta x(\tau_p)^2 \rangle}}{l}$ характеризует соотношение между броуновским перемещением частицы за характерное время τ_p и характерным линейным размером l .

Перейдем теперь к рассмотрению физической модели. Выбор масштаба расстояний не вызывает затруднений. Как и в математической модели, за единицу длины разумно принять расстояние между соседними по цепи звенями. Масштабирование по времени таким естественным образом провести не удается – в физической модели отсутствует очевидное характер-

¹ Полученное выражение отличается от приведенного в работе [1] множителем τ_p . Это, по-видимому, связано с предположением о независимости $A(t_1)$ и $A(t_2)$ при $t_1 \neq t_2$, следуя которому двойной интеграл в формуле (6) заменяют на выражение

$\int_0^t (A(t))^2 dt$, что приводит к ошибке в размерности.

ное время. Тем не менее выбрать временной масштаб можно, если задаться определенным значением параметра δ , сохраняющего в физической модели свой смысл.

Действительно, рассматривая диффузию индивидуальной броуновской частицы, среднеквадратичное значение проекции перемещения которой за время t_1 определяется [5] как $\langle \Delta x^2 \rangle = 2Dt_1 = \frac{2kT}{\zeta} t_1$ (D – коэффициент поступательной диффузии низкомолекулярного аналога статистического сегмента, T – абсолютная температура, а k – константа Больцмана), получим выражение для δ

$$\delta^2 = \frac{2Dt_1}{l^2} = \frac{2kT}{\zeta l^2} t_1$$

Следует отметить, что либо величина δ , либо характерное время в физической модели может быть выбрано в известной степени произвольно, после чего другой параметр вычисляется по полученной формуле. Таким образом, времени τ_p соответствует время $\delta^2 \zeta l^2 / 2kT$ или $\delta^2 l^2 / 2D$, а безразмерному времени θ математической модели соответствуют безразмерные величины $2tD/\delta^2 l^2$ или $2kTt/\delta^2 \zeta l^2$, вычисляемые по параметрам физической модели.

Возможность машинного интегрирования уравнения Ланжевена с шагом, равным τ_p , определяется соблюдением условия $\delta \ll 1$. Это связано с тем, что перемещение броуновской частицы за один шаг должно быть меньше характерного размера системы. Кроме того, как было указано выше, должно выполняться условие $\mu \ll 1$, или с учетом полученных соотношений $\delta^2 \gg \frac{2mD}{\zeta l^2}$.

Рассмотрим теперь уравнение Ланжевена для проекции на координатную ось броуновской частицы во внешнем поле в безразмерной форме:

$$\mu \rho' = -\rho' + \delta A_\theta - \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}.$$

Пренебрегая левой частью и переходя от дифференциального уравнения к уравнению в конечных разностях (интегрирование ведется на ЭВМ с шагом $\Delta\theta=1$), получим

$$\rho(\theta+1) - \rho(\theta) = \delta A_\theta - \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}, \quad (8)$$

где $\epsilon = \frac{W\tau}{\zeta l^2}$ – безразмерная потенциальная энергия.

В физической модели наиболее естественно измерять в единицах kT . Каково же значение величины ϵ , соответствующее kT ? Ответ на этот вопрос нельзя получить, рассматривая среднее значение кинетической энергии частицы, движение которой описывается уравнениями (5) или (8), так как скорость частицы в рамках математической модели определяется как среднее значение скорости за время τ_p , и намного ниже среднеквадратичной скорости ее движения. К масштабированию потенциальной энергии в математической модели можно подойти, рассматривая поведение частицы в линейном потенциальном поле $\epsilon = b\rho$ (b – коэффициент пропорциональности). Пусть в начальный момент $\theta=0$, частица находится в начале координат, т. е. $\rho=0$, как и ранее, рассматривается одномерное движение. Вероятность того, что частица в момент времени

θ_1 окажется в интервале $(\rho, \rho+d\rho)$ есть $P\left\{\sum_{\theta=1}^{\theta_1} (\delta A_\theta - b) = \rho\right\} d\rho$. Так как

A_θ — независимые случайные величины с единичной дисперсией, $\sum_{\theta=1}^{\theta_1} A_\theta$ — есть величина, распределенная по закону Гаусса с дисперсией θ_1 . Таким образом, указанная вероятность равна

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\theta_1}} \exp\left(-\frac{(\rho+b\theta_1)^2}{2\theta_1\delta^2}\right) \frac{d\rho}{\delta}$$

Проинтегрировав эту величину по θ_1 от 0 до ∞ , получим среднее число «заходов» с частицы в точку ρ или среднюю ее «концентрацию» в этой точке

$$c(\rho) = \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{2\pi\theta_1\delta}} \exp\left(-\frac{(\rho+b\theta_1)^2}{2\theta_1\delta^2}\right) d\theta_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\delta}} \exp\left(-\frac{\rho b}{\delta^2}\right) \times \\ \times \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{\theta}} \exp\left(-\frac{\rho^2}{2\delta^2\theta} - \frac{b^2\theta}{2\delta^2}\right) d\theta = \frac{1}{|b|} \exp\left(-\frac{2\rho b}{\delta^2}\right) = \frac{1}{|b|} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\delta^2/2}\right)$$

При вычислениях использованы табличные интегралы [6].

Следовательно, соотношение «концентраций» в двух точках, характеризующихся энергиями ε_1 и ε_2 , составляет $\exp\left(\frac{-\Delta\varepsilon}{\delta^2/2}\right)$. Это означает, что энергии kT в физической модели соответствует $\varepsilon=\delta^2/2$ в математической модели.

Общность полученного результата не ограничивается случаем линейности потенциальной кривой, так как любой ее профиль может быть аппроксимирован кусочно-линейной функцией. Таким образом, если пре-небречь инерцией звеньев цепи ($\mu=0$), переход от параметров физической модели к формальным параметрам математической модели определяется всего одной безразмерной величиной δ . Расстояние r , время t и потенциальная энергия W в физической модели связаны с их безразмерными аналогами ρ , θ , ε соотношениями: $r=\rho l$,

$$t = \theta\delta^2 \frac{\zeta l^2}{2kT} = \theta\delta^2 \frac{l^2}{2D}; W = \varepsilon \frac{1}{\delta^2} 2kT.$$

ЛИТЕРАТУРА

- Даринский А. А., Неелов И. М. Исследование молекулярного движения в полимерах методом броуновской динамики. Пущино, НЦБИ АН СССР, 1981. 17 с.
- Acieno D., Titomanlio G., Marrucci G. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. № 11. Р. 2177.
- Седов Л. И. Методы подобия и размерности в механике. М., 1987. 432 с.
- Pear M. R., Weiner J. H. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 1. Р. 212.
- Эйнштейн А., Смолуховский М. Броуновское движение М.; Л., 1936.
- Прудников А. П., Брычков Ю. А., Маричев О. И. Интегралы и ряды. М., 1981. 798 с.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт лакокрасочной
промышленности НПО «Спектр»

Поступила в редакцию
14.III.1988