Доклады Академии наук СССР
1970. Том 191, № 6

УДК 539.199

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. А. ТАРАН

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

(Представлено академиком В. А. Каргиным 20 VIII 1969)

Вердье и Штокмайер ([1, 2]) предложили метод моделирования на ЭВМ микроброуновского движения изолированной полимерной цепи. Макромолекула задавалась произвольной непересекающейся ломаной на простой кубической решетке, и ее движение осуществлялось за счет последовательного набора поворотов двух случайно выбранных связанных звеньев цепи в соответствии с решеткой. Авторы получили равновесное распределение и временные корреляционные функции для квадрата расстояния между концами цепи h_N^2, для числа звеньев цепи N от 8 до 64.

Интересно рассмотреть влияние типа решетки на поведение корреляционных функций для подобного механизма движения, а также получить временные автокорреляционные функции для других, зависящих от координат характеристик цепи. В связи с этим был проведен расчет корреляционных функций для h_N^2, а также для x-компонент h_N вектора отдельного звена $\mathbf{a}$ и вектора, соединяющего концы связанной группы из шести звеньев $\mathbf{b}$. Такой выбор обусловлен связью h_{Nx} и a_x соответственно с механической и диэлектрической релаксациями в полимерах.

Обозначим $\mathbf{a}_i$ — вектор i-го звена и r_i — радиус-вектор i-го узла цепи, так что $r_i = r_{i-1} + a_{i-1}$ $(0 \leqslant i \leqslant N-1)$. Начальным состоянием является произвольная непересекающаяся ломаная на тетраэдрической решетке, которая может быть реализована на ЭВМ с помощью одного из методов, описанных, например в работах ([3, 4]). Любую конфигурацию цепи можно определить набором $(\mathbf{a}_0\mathbf{a}_1\ldots\mathbf{a}_{N-2})$, в котором каждые $\mathbf{a}_i$ и $\mathbf{a}_{i+1}$ принадлежат двум различным классам векторов решетки (нулевой узел исходной цепи лежит в начале координат):

$$\begin{aligned} \alpha &= (1\ 1\ 1), & -\alpha &= (-1\ -1\ -1),\\ \beta &= (-1\ -1\ 1), & -\beta &= (1\ 1\ -1),\\ \gamma &= (-1\ 1\ -1), & -\gamma &= (1\ -1\ 1),\\ \delta &= (1\ -1\ -1), & -\delta &= (-1\ 1\ 1). \end{aligned} \tag{1}$$

Ясно, что должно выполняться условие $\mathbf{a}_i \neq -\mathbf{a}_{i+1}$. Каждое последующее состояние задается предыдущим, а также случайным выбором номера звена k. При этом конфигурация $(\mathbf{a}_0, \mathbf{a}_1, \ldots, \mathbf{a}_{k-2}, \mathbf{a}_{k-1}, \mathbf{a}_k, \ldots, \mathbf{a}_{N-2})$ переходит в конфигурацию $(\mathbf{a}_0, \mathbf{a}_1, \ldots, \mathbf{a}_k, \mathbf{a}_{k-1}, \mathbf{a}_{k-2}, \mathbf{a}_{N-2})$. Перестановка $\mathbf{a}_{k-2}$ и $\mathbf{a}_k$ в последовательности $\{\mathbf{a}_i\}$ соответствует «повороту» случайно выбранной группы из трех связанных звеньев вокруг прямой, проходящей через ее концы в соответствии с решеткой (рис. 1). Для цепи на простой кубической решетке число звеньев, участвующих в элементарном движении, равно двум, и «поворот» осуществляется перестановкой двух соседних звеньев $\mathbf{a}_{k-1}$ и $\mathbf{a}_k$ в последовательности. Новое состояние совпадает с исходным, если $\mathbf{a}_{k-2} = \mathbf{a}_k$ (транс-участок), а также, когда в результате перестановки звеньев происходит самопересечение цепи (исключенный объем).

Реализация на ЭВМ последовательности состояний $\{\mathbf{a}_i\}_\tau$ позволяет получить средние значения зависящих от координат характеристик цепи.

Искомые характеристики пересчитывались так же, как в работах [1, 2], после $N^3/256$ «циклов», и равновесные их значения находились усреднением по всему полученному набору. Найденная таким образом зависимость $\langle h_N{}^2\rangle$ от N в исследуемом интервале N представлена на рис. 2. Здесь же приведены данные, взятые для сравнения из работы [3].

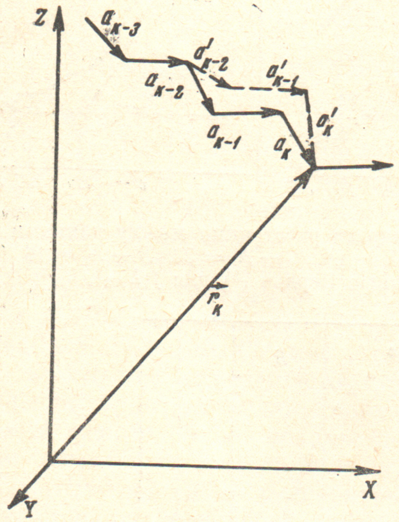

Рис. 1

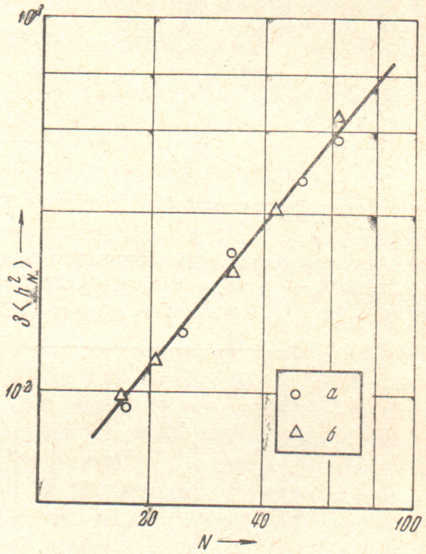

Рис. 2

Рис. 2. *а* — зависимость $\lg 3\langle h^2\rangle$ от $\lg N$; *б* — данные, взятые для сравнения из работы [3]

Автокорреляционные функции для $h_N{}^2$, h_{Nx}, a_x и b_x получены как функции от времени в форме

$$f(q_0, q, t) = \frac{\langle q_0 q_t\rangle - \langle q\rangle^2}{\langle q^2\rangle - \langle q\rangle^2}. \tag{2}$$

Пусть число реализаций величины q, зависящей от координат цепи, равно T. Напомним, что каждая реализация получена после $N^3/256$ циклов. Разобьем последовательность T реализаций на θ одинаковых интервалов $T_1, T_2, \ldots, T_\theta$. Если принять конечную реализацию q в интервале T_1 начальной в интервале T_2 и т. д., то можно записать

$$\langle q_0 q_t\rangle = \theta^{-1}\sum_{\tau=1}^{\theta}\langle q_{T_\tau} q_{T_{\tau+t}}\rangle, \tag{3}$$

где

$$\langle q_{T_\tau} q_{T_{\tau+1}}\rangle = (T_\tau - t)^{-1}\sum_{j=0}^{T_\tau - t} q_j q_{j+t}, \quad t = 0, 1, \ldots, T_\tau - 1. \tag{4}$$

Выражение (4) является, очевидно, следствием стационарности процесса.

Расчеты проводились на ЭВМ БЭСМ-6 для $N = 16$, 32 и 64. Интервал T_τ содержал $4N^3$ циклов для $N = 64$ и $32N^3$ — для $N = 16$ и 32. Число интервалов θ менялось от 40 для $N = 64$ до 100 для $N = 16$. Найденные функции корреляции представлены на рис. 3 и 4 в координатах $f - \lg t$, где t соответствует числу реализаций, каждая из которых содержит $N^3/256$ циклов.

В указанном на рис. 3 и 4 интервале t число реализаций, по которому усреднялись корреляционные функции, меняется от θT_τ для t, равного единице, до $\theta(T_\tau - 255)$ для t, равного 256. На рис. 3 для сравнения при-

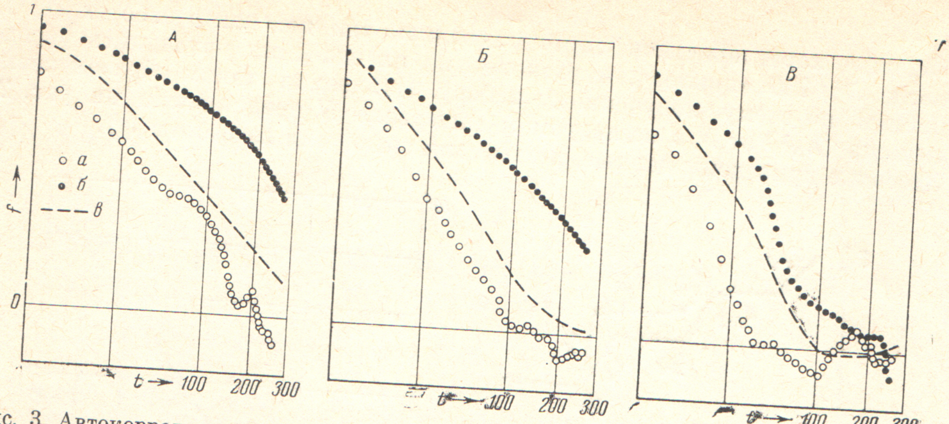

Рис. 3. Автокорреляционные функции для квадрата расстояния между концами h_N^2 и проекции h_{Nx} в зависимости от $\lg t$. $А - N = 64$, $Б - N = 32$, $В - N = 16$ (а — $f(h_{N0'}^2, h_N^2, t)$, б — $f(h_{Nx0}, h_{Nx}, t)$, в — данные Вердье ([2]) для $f(h_{N0}^2, h_N^2, t)$)

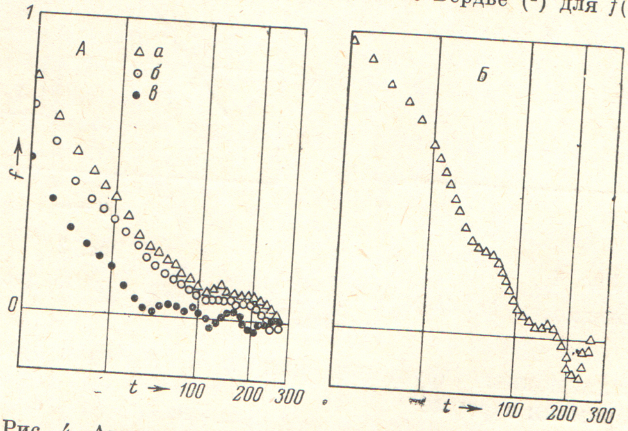

Рис. 4. Автокорреляционные функции для a_x и b_x в зависимости от $\lg t$. А — $f(a_{x0}, a_x, t)$, Б — $f(b_{x0}, b_x, t)$. а — $N = 16$, б — 32, в — 64

ведены данные Вердье ([2]), найденные для $f(h_{N0}^2, h_N^2, t)$ усреднением с $\theta = 10$.

Общий характер зависимости найденных функций корреляции от времени отличается от результатов Вердье. Различие в начальных наклонах, вероятно, свидетельствует о зависимости времен корреляции от механизма движения, связанного в свою очередь с типом решетки. В элементарном движении на тетраэдрической решетке участвует группа из трех звеньев вместо двух на простой кубической. Основным отличием является немонотонное затухание найденных автокорреляционных функций. Осцилляции сглаживаются с ростом длины цепи. Интересно, что функции, найденные Вердье, несмотря на то, что число интервалов θ, по которому они усреднялись, не превышало 10, стремятся к нулю монотонно, во всяком случае, в указанном на рис. 3, 4 интервале t. Возможно, это связано со способом усреднения.

Автор благодарит Т. Н. Хазановича за критические замечания и обсуждение работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 VIII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. H. Verdier, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 36, 227 (1962). [2] P. H. Verdier, J. Chem. Phys., 45, 2118 (1966). [3] F. T. Wall, S. Windwer, P. J. Gans, Methods in Computational Physics, N. Y., 1963. [4] M. N. Rosenbluth, A. W. Rosenbluth, J. Chem. Phys., 23, 356 (1955).