

Н. К. БАЛАБАЕВ, А. Г. ГРИВЦОВ, Э. Э. ШНОЛЬ

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЛИНЕЙНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПОЧКИ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 12 XI 1974)

С развитием быстродействующих ЭВМ появились новые возможности в изучении полимерных цепей небольших размеров. Для цепочек, состоящих из нескольких десятков или сотен атомов, имеется возможность численного решения уравнений движения классической механики, описывающих их поведение (см. (1)). При этом можно следить за движением отдельных атомов и находить средние по времени от различных величин.

В работе рассматривается модель простейшей неразветвленной полимерной цепочки: набор  $n$  материальных точек массы  $m$  («узлов» цепочки), соединенных абсолютно жесткими (геометрическими) связями. Предполагается, что расстояния между соседними по цепочке узлами постоянны, а все несоседние взаимодействуют по предписанному закону. Основная цель работы — проверка возможностей предложенной методики. В связи с этим изучалось движение изолированной цепочки, цепочки с одним закрепленным концом, движение цепочки, погруженной в «жидкость» из неполярных, сферически симметричных молекул.

В каждом отдельном эксперименте рассчитывалось движение системы из некоторых начальных данных на промежутке времени  $0 \leq t \leq t_{\max}$ . Отметим, что в подобных экспериментах могут рассматриваться лишь небольшие промежутки времени:  $t_{\max} \leq 10^3 t_0$ , где  $t_0$  — характерное время, определяемое массой несоседних узлов и параметрами потенциала их взаимодействия. Вычислялись средние значения различных величин (например, кинетической энергии, расстояния между крайними узлами) по этому промежутку и изучалась кинетика установления этих средних.

В случае, если узлы соответствуют отдельным атомам, то можно фиксировать не только длины звеньев, но и углы между ними. Такие расчеты не вызывают никаких принципиальных затруднений, но более громоздки. В наших расчетах для взаимодействия несоседних узлов использовался потенциал Леннарда-Джонса (6—12). Разумеется, можно использовать и другие потенциалы.

§ 1. Постановка численного эксперимента. При наличии связей между координатами частиц типа  $F(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = 0$ , где  $\mathbf{r}_i$  — радиус-вектор  $i$ -го узла, движение системы может быть описано двумя способами.

1. Вводятся некоторые «обобщенные» координаты (в числе, равном числу степеней свободы), и уравнения движения пишутся для этих независимо изменяющихся обобщенных координат. Уравнения связей используются лишь при выборе обобщенных координат и не участвуют явно при составлении уравнений движения.

2. Для описания движения используются декартовы координаты  $x$ ; наличие связей учитывается с помощью множителей Лагранжа.

Для нашей задачи первый способ практически не пригоден, так как приводит к очень сложной системе уравнений.

Уравнения второго способа (уравнение Лагранжа I рода) для цепочки с фиксированными длинами звеньев имеют вид

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = - \frac{\partial U(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}_i} + \lambda_{i-1}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}) - \lambda_i(\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i);$$

$$\lambda_0 = \lambda_n = 0; \quad i=1, 2, \dots, n;$$

$$|\mathbf{r}_{k+1} - \mathbf{r}_k|^2 - l^2 = 0, \quad k=1, 2, \dots, n-1.$$
(1)

В вычислениях определяются параллельно  $n$  векторов  $\mathbf{r}_i$  и  $n-1$  множителей Лагранжа  $\lambda_k(t)$ . При переходе от момента времени  $t$  к моменту  $t+\tau$   $\lambda_k$  подбираются так, чтобы расстояния между соседними узлами цепочки не изменялись. Подробнее описание вычислительного алгоритма приведено в (1).

Множители Лагранжа определяют реакции связей. Величина этих сил в проведенных численных экспериментах была того же порядка, что и силы потенциального взаимодействия между несоседними узлами. Для системы (1) решается задача Коши: при  $t=0$  задаются  $\mathbf{r}_i(0) = \mathbf{r}_{i,0}$  и  $\frac{d\mathbf{r}_i}{dt}(0) = \mathbf{V}_{i,0}$ .

Начальные условия должны удовлетворять уравнениям связей, т. е. должны выполняться условия

$$F_k(\mathbf{r}_{1,0}, \dots, \mathbf{r}_{n,0}) = 0,$$

$$\sum_{i=0}^n \frac{\partial F_k}{\partial \mathbf{r}_{i,0}} \mathbf{V}_{i,0} = 0, \quad k=1, 2, \dots, n-1.$$

В начальном положении цепочки все углы  $\theta_i$  между соседними звеньями выбирались одинаковыми:  $\theta_i = \theta$ , где угол  $\theta$  таков, что расстояние  $|\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i|$  соответствует минимуму энергии взаимодействия  $i+1$  и  $i-1$  узлов. Длина звена обычно принималась равной  $0,688 \sigma$ , где  $\sigma$  — параметр потенциала Леннард-Джонса. Это отвечает тому, что  $\theta \approx 109^\circ$ . Оставшиеся неопределенными (вращательные) углы  $\varphi$  выбирались некоторым случайным образом.

Неудачный выбор начальных данных может привести к возникновению «макроскопических» процессов. Например, в одном из численных экспериментов (см. (1)) начальная конфигурация была выбрана специальным образом — в виде полностью выпрямленной цепочки. При таком специальном выборе начальных данных возникли колебания с «периодом»  $\sim 40 t_0$ , захватывающие всю цепочку.

Точность интегрирования дифференциальных уравнений движения контролировалась величиной уклонения полной энергии всей системы от постоянной величины. В проведенных численных экспериментах колебания полной энергии не превышали  $0,1\%$ .

Расчеты велись обычно с шагом  $\tau = 0,004 t_0$ . Здесь  $t_0 = \sigma \sqrt{m/\varepsilon_0}$  — характерный масштаб времени. Время расчета  $t_{\max}$  обычно равнялось  $200 \div 300 t_0$  ( $\sim 10^5$  шагов).

§ 2. Обсуждение результатов. Использованная нами методика (см. § 1 (1)) оказалась достаточно простой и удобной. В частности, при этом постоянство длин связей легко поддерживается с очень большой точностью ( $\sim 10^{-8} - 10^{-9}$ ). Расчет  $10^4$  шагов для типичного эксперимента с цепочкой при  $n=26$  требует  $\sim 10$  мин. на ЭВМ БЭСМ-6. Были изучены следующие вопросы: 1) изменение конфигураций цепи при изменении температуры; 2) влияние закрепления одного из концов; 3) различие в характере поведения внутренних и граничных звеньев цепи.

В качестве аналога температуры здесь выступает величина  $\bar{T} = \frac{2}{k} \frac{\bar{E}_{\text{кин}}}{N}$ ,

где  $\bar{E}_{\text{кин}}$  — средняя (по времени) кинетическая энергия всей системы,

а  $N$  — полное число степеней свободы\*.  $\bar{T}$  естественно сравнивать с  $T_0 = \epsilon_0/k$ \*\* . В проведенных расчетах  $\bar{T}$  менялось:  $0,4 T_0 \leq \bar{T} \leq 20 T_0$ \*\*\*.

Перейдем к обсуждению некоторых результатов.

1. На рис. 1 представлена средняя длина (расстояние между концами цепи) в зависимости от «температуры»  $\bar{T}$  для изолированной цепочки. В рассмотренном диапазоне изменения  $\bar{T}$  средняя длина цепочки меняется более чем в два раза. Напомним, что в простейшей статистической теории (см. (2)) средняя длина цепочки не зависит от температуры и равняется  $l/s$ , где  $s$  — число звеньев,  $l$  — длина звена.

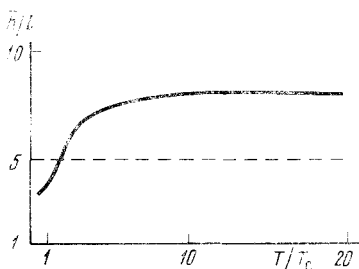


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость от «температуры»  $\bar{T}$  среднего по времени расстояния между концами изолированной цепочки с  $n=26$ . Пунктиром показано значение этой величины для свободносочлененной цепочки

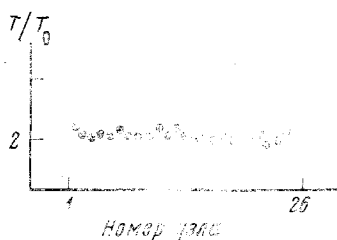


Рис. 2

Рис. 2. Распределение средней кинетической энергии по узлам цепочки  $n=26$ ,  $\epsilon=0,46 \epsilon_0$ . Время осреднения  $T=648 t_0$

2. На рис. 2 для изолированной цепочки из 25 звеньев изображены средние кинетические энергии отдельных узлов. Наблюдается «эффект горячих концов». Концевые атомы имеют энергию, приблизительно на 20% большую, чем внутренние (см. (3)). Различие в кинетических энергиях внутренних узлов лежит в пределах ошибок численного эксперимента. Эффект сохраняется и в случае (неизолированной) цепочки в «жидкости». Превышение кинетической энергии крайних узлов имеет примерно ту же величину  $\sim 20\%$ . Конечно, все узлы цепочки имеют среднюю кинетическую энергию, меньшую, чем не связанные жесткими связями молекулы жидкости.

3. В связи с задачами химической адсорбции был поставлен следующий эксперимент. Один из концов цепочки жестко закреплен. Оказалось, что от этого средняя длина цепочки  $\bar{h}$  заметно уменьшилась. Приведем пример. Для  $\bar{T}=2,4T_0$  при  $n=26$  получено: 1) для свободной цепочки  $\bar{h} = (5,74 \pm 0,06)l$ ; 2) для закрепленной цепочки  $\bar{h} = (5,32 \pm 0,06)l$ . Отметим, что и в этом случае концевой узел движется быстрее остальных.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
18 X 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. К. Балабаев, А. Г. Гривцов, Э. Э. Шноль, Численные эксперименты по моделированию движения молекул, ч. 3, Препринт ИПМ АН СССР, № 4, 1972. <sup>2</sup> М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959. <sup>3</sup> Э. Э. Шноль, О подвижности концевых атомов длинных молекул, Препринт ИПМ АН СССР, № 74, 1974.

\*  $N=2n+1+3v$ , где  $n$  — число узлов,  $v$  — число частиц «жидкости».

\*\* Значение  $\epsilon_0/k$  для аргона, например, равно  $120^\circ \text{K}$ .

\*\*\* Напомним, что в постановке численного эксперимента задается не  $\bar{T}$ , а полная энергия  $E$ .