

УДК 541.64 : 539.199

## МАШИННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛОТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

*Халатур П. Г., Плетнева С. Г., Марченко Г. Н.*

Рассмотрено применение методов Монте-Карло, молекулярной и броуновской динамики для изучения структуры и динамических свойств плотных полимерных систем с сильным межмолекулярным взаимодействием. Обсуждены методические вопросы, возникающие при машинном моделировании полимеров. Представлен обзор данных, полученных в численных экспериментах на ЭВМ для растворов макромолекул в низкомолекулярном растворителе, полуразбавленных полимерных растворов, жидких и аморфных полимеров, а также для частично упорядоченных систем (жидких и ротационных кристаллов). Результаты машинного эксперимента сопоставлены с выводами современных аналитических теорий. Рассмотрены ограничения численных методов и перспективы их дальнейшего развития.

Библиография — 195 ссылок.

## Оглавление

I. Введение . . . . .	679
II. Разбавленные растворы . . . . .	680
III. Полуразбавленные растворы . . . . .	690
IV. Полимерные жидкости . . . . .	696
V. Частично упорядоченные системы . . . . .	701

## I. ВВЕДЕНИЕ

За последние годы в связи с прогрессом вычислительной техники широкое распространение получили методы машинной имитации математических моделей различных физических систем. К числу таких моделей относятся в первую очередь модели многих неупорядоченных систем с сильным межчастичным взаимодействием: молекулярные жидкости, жидкие металлы, плотные газы и плазма, растворы и расплавы полимеров, жидкие кристаллы и др.

При решении целого ряда вопросов физики и химии полимеров используются три основных метода машинной имитации: метод Монте-Карло (МК), молекулярная динамика (МД) и броуновская динамика (БД). В методе МК требуемые свойства получают путем усреднения по ансамблю конфигураций системы, генерируемых на ЭВМ с помощью подходящего алгоритма. Наиболее подробные сведения (как равновесные, так и динамические) дает метод МД, который заключается в численном интегрировании уравнений движения классической механики, записанных для всех частиц системы при заданных начальных условиях. Метод БД приводит к более глубокой картине; в этом методе влияние среды (растворителя) учитывают как суммарное действие сил вязкого трения и случайных сил.

В подавляющем большинстве работ по машинному моделированию полимеров (начиная с работы [1]) методом МК исследовали влияние объемных ( дальних) взаимодействий на конформацию изолированной макромолекулы. Обычно в подобных расчетах реальную макромолекулу представляют ломаной линией, совершающей случайные блуждания на правильной решетке заданного типа (кубической, тетраэдрической и т. п.). При этом окружающий растворитель в явном виде не учитываят, полагая, что его роль целиком сводится к некоторой эффективной перенормировке потенциалов взаимодействия звеньев макромолекулы. Имеются обзоры ранних работ этого направления [2—4].

Увеличение производительности ЭВМ позволило ставить машинные эксперименты с более сложными моделями. С одной стороны, появилась

возможность детализировать сами модели макромолекул, включив в расчет сведения о химическом строении, о тормозящих потенциалах и т. д. Были выполнены работы по моделированию ряда синтетических полимеров [5–9], полипептидов [10], полинуклеотидов [11], полисахаридов (например, амилозы [12], производных целлюлозы [13]). С другой стороны, методы МК и МД стали применяться для изучения конденсированных полимерных систем при непосредственном учете влияния молекул среды и межмакромолекулярного взаимодействия. Такие работы анализируются в данном обзоре.

## II. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

### 1. Методические вопросы

При машинном моделировании разбавленных полимерных растворов (макромолекула + плотная низкомолекулярная жидкость) все частицы помещают в ячейку, имеющую обычно форму куба с заданным ребром  $L$  (рис. 1). Для устранения поверхностных эффектов вводят периодические граничные условия: основную ячейку со всех сторон окружают такими же ячейками. Между соседними ячейками возможен свободный

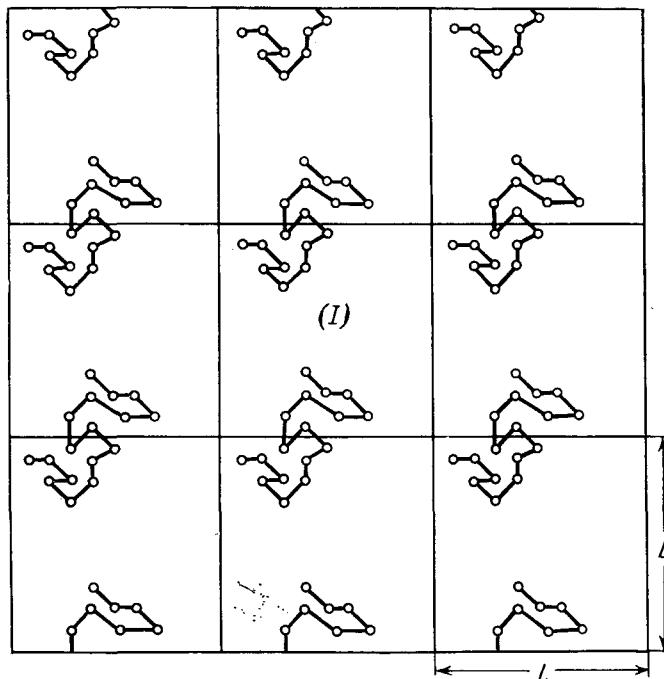


Рис. 1. Проекция на плоскость расчетной ячейки (I) с периодическими условиями на границах. В ячейке содержится одна цепь; частицы растворителя не показаны

обмен частицами через стенки. Кроме того, в динамических методах частица, которая входит в основную ячейку из соседней, имеет тот же импульс, что и пересекающая стенку. Отметим, что периодические условия можно ввести иначе, если разместить молекулы не в кубе, а на поверхности гиперсферы с заданным радиусом и размерностью, на единицу превышающей размерность моделируемой системы [14].

Следует отметить, что среди полимерных систем разбавленные растворы — наиболее неудобные объекты для машинного моделирования. Дело в том, что хотя основной интерес представляет полимерная молекула, тем не менее подавляющие вычислительные усилия затрачиваются не на ее изучение, а на наблюдение за движением молекул растворителя, ибо число последних в ячейке обычно гораздо больше числа полимерных

звеньев. Действительно, для исключения взаимодействия цепей требуется, чтобы длина ребра ячейки превышала максимальные размеры цепи макромолекулы. Следовательно, при моделировании даже весьма короткой цепи, например, из 20 звеньев с контурной длиной  $\sim 20$  расчетная ячейка должна содержать  $\sim 10^6$  частиц растворителя при плотности жидкости  $\rho \sim 1$ . Такие системы лежат на пределе возможностей большинства современных ЭВМ. Кроме того, как и в физическом эксперименте, при изучении разбавленных растворов машинными методами характерна малая величина наблюдаемых эффектов. Поэтому прежде чем переходить к обсуждению конкретных результатов, необходимо остановиться на некоторых новых приемах повышения эффективности вычислений, а также рассмотреть специфические особенности, которые возникают при математическом моделировании полимерных систем.

Рассмотрим систему из  $N$  частиц, взаимодействующих с заданным парным потенциалом  $f(r_{ij})$ , где  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  — радиус-векторы частиц, определяющие конфигурацию системы и ее потенциальную энергию

$$U(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N f(r_{ij}).$$

В классической схеме Метрополиса [15, 16] переходы между конфигурациями разыгрываются следующим образом. После случайного выбора частицы  $i$  и смещения ее в случайном направлении  $(\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}'_i)$  на расстояние  $\leq \delta$ , переход в новую конфигурацию  $(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}')$  происходит с вероятностью

$$p = \min \{1, q(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} \quad (1)$$

где  $q(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \exp [-(U - U')/kT]$ ,  $U$  и  $U'$  — соответствующие потенциальные энергии. С вероятностью  $1-p$  система остается в старом состоянии  $\mathbf{r}$ . Запись (1) означает, что величина  $p$  равна наименьшему из чисел в фигурных скобках. Процесс случайного выбора и последующая попытка перемещения частицы (шаг) повторяется в методе МК большое число раз  $s$  ( $\sim 10^3-10^5$  шагов на частицу); искомая характеристика усредняется по всем  $s$  шагам. Получаемая оценка при  $s \rightarrow \infty$  стремится к истинному среднему по каноническому ансамблю.

Для ускорения сходимости вычислительной процедуры авторы [17, 18] предложили модифицировать схему Метрополиса так, чтобы выбранная частица с большей вероятностью двигалась в направлении мгновенной силы, действующей на эту частицу со стороны всех остальных. В этом алгоритме, названном «методом смещения по силе», новая конфигурация принимается с вероятностью

$$p = \min \left\{ 1, q(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \frac{T(\mathbf{r}', \mathbf{r})}{T(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \right\} \quad (2)$$

где  $q$  дается выражением (1), а величина  $T(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  связанная с переходом  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$ , определяется по формуле:

$$T(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \begin{cases} C \cdot \exp(\lambda \Delta \mathbf{r} \cdot \mathbf{F}_i/kT) & \text{при } \Delta \mathbf{r} \leq \delta \\ 0 & \text{при } \Delta \mathbf{r} > \delta \end{cases} \quad (3)$$

Для обратного перехода величина  $T(\mathbf{r}', \mathbf{r})$  имеет аналогичный вид. В формуле (3)  $\Delta \mathbf{r} = \mathbf{r}'_i - \mathbf{r}_i$  — смещение  $i$ -ой частицы в пределах заданной области  $\delta$ ;  $\mathbf{F}_i = -\partial U(\mathbf{r})/\partial \mathbf{r}_i$  — сила, действующая на эту частицу в конфигурации  $\mathbf{r}$ ;  $\lambda$  — параметр;  $C$  — нормирующая постоянная, которая сокращается в (2). Из (2) и (3) видно, что смещение частиц осуществляется преимущественно в направлении силы  $\mathbf{F}$ . При  $\lambda=0$  описанная схема сводится к схеме Метрополиса. Параметры  $\lambda$  и  $\delta$  подбираются так, чтобы максимизировать среднеквадратичное смещение частиц.

В работах [19–21] предложен МК-алгоритм, формально сходный с методом броуновской динамики и названный авторами [19] SMART.

Если  $N$ -звенная цепь погружена в вязкую среду, то движение любой  $i$ -ой частицы (звена) можно описать уравнением Ланжевена [22]

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -m_i \gamma_i \frac{d \mathbf{r}_i}{dt} + \mathbf{F}_i + \mathbf{R}_i, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4)$$

где  $m_i$  и  $\gamma_i$  — соответственно масса и коэффициент трения;  $\mathbf{F}_i$  — сила, действующая на частицу  $i$  со стороны всех остальных частиц цепи;  $\mathbf{R}_i$  — случайная сила, отражающая хаотичные толчки со стороны молекул среды. В реальной ситуации в (4) должны входить гидродинамические силы, однако можно рассматривать такую высоковязкую среду ( $\gamma \gg 1$ ), где они будут отсутствовать. В этом случае инерционный член в левой части (4) также можно отбросить. Тогда получается следующий алгоритм движения, записанный в конечно-разностной форме

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i + \Delta t D_i \mathbf{F}_i / kT + \mathbf{X}_i, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5)$$

Здесь  $|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}_i|$  — расстояние, пройденное  $i$ -ой частицей за время  $\Delta t$ ;  $D_i = kT/m_i \gamma_i$  — ее коэффициент диффузии;  $\mathbf{X}_i$  — случайное смещение, отвечающее силе  $\mathbf{R}_i$  и имеющее нормированное гауссово распределение

$$W(X_{i\alpha}) = (4\pi a_i)^{-1/2} \cdot \exp(-X_{i\alpha}^2/4a_i), \quad \alpha = x, y, z \quad (6)$$

где  $a_i = \Delta t D_i$  — заданный параметр.

В броуновской динамике уравнение движения (5) описывает последовательность безусловных переходов между состояниями. В методе МК новая позиция  $\mathbf{r}'$  в (5) принимается или отвергается с вероятностью, определяемой формулой (2), где

$$T(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (4\pi a_i)^{-3/2} \cdot \exp\{-[(\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}_i) - a_i \mathbf{F}_i / kT]^2 / 4a_i\} \quad (7)$$

а  $T(\mathbf{r}', \mathbf{r})$  записывается аналогично. По сравнению со стандартной схемой [15], алгоритмы «смещения по силе» и SMART обеспечивают повышение вероятностей перехода (1) в  $\sim 2$ —3 раза.

Наконец, следует упомянуть о принципиально новом подходе к МК-моделированию цепей, основанном на технике функционального интегрирования. В отличие от обычного рассмотрения системы «цепь — совокупность дискретных силовых центров (звеньев)», было предложено [23] описывать макромолекулу непрерывной линией, которая задается в функциональном пространстве рядом Фурье. При случайном выборе коэффициентов ряда линия меняет свою форму (т. е. претерпевает «конформационные перестройки»), а переходы между состояниями разыгрываются по обычной схеме МК.

При изучении полимеров методом МД становится важным вопрос о способе описания валентных связей. Здесь имеется альтернатива: 1) моделировать связи какой-либо гладкой функцией (например, квадратичной), 2) рассматривать связи как абсолютно жесткие ограничения, т. е. моделировать  $\delta$ -функцией. В первом случае для интегрирования уравнений движения  $m_i d^2 \mathbf{r}_i / dt^2 = \mathbf{F}_i$  пригодны стандартные разностные схемы вычислительной математики [24], позволяющие находить координаты и импульсы частиц через конечные промежутки времени  $\Delta t$ . Однако из-за большой «жесткости» валентных потенциалов для частиц цепи характерны высококачественные колебания, учесть которые можно лишь при очень малом шаге интегрирования  $\Delta t$ . Это сокращает длины траекторий, доступные расчёту. Поэтому исключение из расчета соответствующих степеней свободы при рассмотрении химических связей как геометрических ограничений дает значительный вычислительный эффект.

В рамках такого способа моделирования используются специальные процедуры, корректирующие длины связей на каждом шаге. Одна из корректирующих процедур предложена автором работы [25], другая — широко используемая процедура SHAKE — авторами работы [26]. В [27] представлена усовершенствованная версия алгоритма SHAKE, названная автором RATTLE. Именно в наличии таких корректирующих процедур заключается специфика математического моделирования по-

лимеров методом МД. Без всяких изменений они входят и в метод БД, который основан на численном интегрировании уравнений Ланжевена. Работы [28—30] содержат применяемые в настоящее время алгоритмы для расчетов методом БД (в том числе с учетом гидродинамических взаимодействий [29] и эффектов запаздывания случайной силы [30]). Оба динамических метода дают фазовую траекторию, по которой определяют равновесные характеристики (как средние по времени) и временные зависимости.

В заключение этого раздела сделаем два общих замечания: о связи между машинными методами и об их соответствии реальному эксперименту. Как уже говорилось, физические принципы, на которых строится МК- и МД-моделирование, радикально отличаются. В первом случае — это вероятностные принципы статистической механики, а во втором — сугубо детерминистические основы классической механики Ньютона. Метод БД, сочетающий стохастическое и детерминированное описание, занимает в этом смысле промежуточное положение.

Вопрос об эквивалентности равновесных свойств, получаемых усреднением по ансамблю и по времени вдоль динамической траектории, фактически совпадает с известной эргодической проблемой. Если существует термодинамический предел  $(N, V)_{n, V \rightarrow \infty} = \text{const}$  (где  $V$  — объем), то справедливость различных усреднений не вызывает сомнений. Системы из конечного числа  $N$  частиц требуют более внимательного анализа. Отметим, что такую задачу можно решать в рамках самих машинных расчетов. Оказывается, что результаты усреднения обоими способами отличаются на величину порядка  $1/N$ .

Другая часть вопроса о взаимосвязи машинных методов сводится к динамической интерпретации монте-карловского процесса. Такое рассмотрение исходит из того факта, что схема Метрополиса (или ее модификации) воспроизводит эволюционный процесс, в котором система шаг за шагом переходит из одного состояния в другое, причем последовательные состояния сильно скоррелированы. Конечно, подобная эволюция сама по себе уже моделирует некоторую искусственную (стохастическую) кинетику, однако она не отражает действительного чередования состояний системы в реальном времени, как это имеет место в молекулярной динамике. Тем не менее, можно определить такие условия, для которых метод МК дает правильное описание кинетического поведения. Недавно было строго показано [31], что в обычном МК-расчете в пределе малого шага ( $\delta \rightarrow 0$ ) конфигурационная релаксация описывается такими же кинетическими закономерностями, как при моделировании методом БД в пределе высокого трения, когда  $\gamma \gg 1$  и безынерционное движение частиц следует уравнению Ланжевена (5). При этом монте-карловская шкала времени (т. е. число шагов, приходящихся на частицу) и реальное время  $t$  связаны линейно  $s/N \sim Tt/\gamma\delta^2$ , что оказывается справедливым на практике для довольно широкого интервала  $\delta$ . Поэтому, проследив двумя методами за эволюцией какой-либо функции координат, можно соотнести временные шкалы и тем самым установить связь между результатами статистического и динамического моделирования.

Таким образом, методы машинной имитации, основанные на разных физических принципах, обладают важнейшим достоинством — замкнутостью, т. е. возможностью взаимопроверки внутри самих себя результатов, полученных для одной и той же модели.

Основные проблемы в машинном эксперименте возникают в связи с формулировкой модели изучаемого объекта. Это понятие включает в себя прежде всего выбор правил, описывающих взаимодействие частиц между собой или с внешними полями. Способ учета валентных сил, т. е. химического соединения атомов, — один из примеров таких правил. Поскольку с этой целью применяют различного рода валентные и невалентные потенциалы, которые лишь аппроксимируют истинные взаимодействия, это и определяет меру соответствия между физическим и машинным экспериментами. Разумеется, первоначально воз-

можно решение обратной задачи, когда потенциалы спачала калибруют по имеющимся опытным данным, и только потом уже используют для получения более детальных сведений о системе. С другой стороны, так как для заданной модели численные эксперименты дают в пределах статистической погрешности строгие результаты, их можно расценивать как эталон для проверки теорий, имеющих дело с аналогичной моделью, и приближений, на которых основано аналитическое рассмотрение. Именно такая постановка вопроса является, на наш взгляд, наиболее методически оправданной. В обоих случаях, однако, надо помнить (и это — главное ограничение), что любой современный компьютер способен оперировать с неизмеримо меньшим количеством частиц, чем в реальных системах, где  $N \sim 10^{23}$ . Известные авторам «рекордные» расчеты на наиболее мощных многопроцессорных или векторных ЭВМ (типа ПС-3000 или CRAY) ограничены моделями из  $N \sim 10^6$  частиц и временами  $t \sim 10^{-6}$  с, весьма небольшими в макроскопическом масштабе. Как правило же расчеты ведутся для  $N \sim 10^2 - 10^3$  и интервала  $T \leq 10^{-9}$  с.

Хотя малые системы, такие как молекулярные кластеры или изолированные макромолекулы, имеют самостоятельный интерес, в обычной практике машинных расчетов интерпретация макроскопических свойств на основе моделирования совокупности малого числа частиц представляет собой весьма нетривиальную проблему. Наибольшие трудности связаны с изучением систем вблизи точек фазового перехода, когда возникают крупномасштабные флуктуации с низкими частотами. Анализу подобных вопросов, на которых мы не можем здесь подробно останавливаться, посвящена обширная литература [16, 24]. Отметим лишь, что при использовании периодических граничных условий для экстраполяции на термодинамический предел необходимо, чтобы линейный размер ячейки  $L$  ( $L \sim N^{1/d}$  в  $d$ -мерном пространстве) существенно превышал радиус корреляции флуктуаций плотности. Если расчет не проводится вблизи точки фазового перехода, то для обычных короткодействующих потенциалов это требование чаще всего соблюдается при  $N \sim 10^2 - 10^3$ , а ошибка, обусловленная конечностью размера, имеет порядок  $1/N \sim 1/L^d$ .

## 2. Равновесные свойства

Поскольку высокомолекулярные соединения не могут быть переведены в газовую фазу, вопрос о влиянии растворителя на их конформацию и движение является принципиальным. Этот вопрос важен также с методической точки зрения. В самом деле, от его решения зависит обоснование тех машинных экспериментов, в которых растворитель не рассматривают явно, а учитывают либо через потенциал средней силы взаимодействия звеньев, либо как непрерывную вязкую среду, порождающую случайные толчки.

В работе [32] методом МК исследовали систему, состоящую из одной молекулы *n*-бутана и 127 молекул  $CCl_4$  при общей плотности 1,61 г/см<sup>3</sup>. Взаимодействие частиц описывали потенциалом Леннарда-Джонса; заторможенность внутренних вращений вокруг центральной связи С-С в бутане описывали трехбарьерным косинусоидальным потенциалом  $V(\phi)$ . Переходы между конфигурациями разыгрывались по схеме Метрополиса [15]. Анализ распределения по углам внутреннего вращения  $\phi$  показал (рис. 2), что как для растворенных, так и для изолированных (находящихся в разреженном газе) молекул бутана эти распределения практически идентичны. В обоих случаях наиболее вероятные значения  $\phi$  расположены при 0 и  $\pm 120^\circ$ . Близкими оказались и доли *транс*-изомеров: 0,61 и 0,65. Следовательно, можно сказать, что в пределах точности расчета растворитель не оказывает значимого влияния на конформацию *n*-бутана. К такому же выводу пришли авторы работы [33], которые разбавленный раствор *n*-бутана моделировали методом МД.

Разумеется, расчеты для *n*-бутана не вполне адекватно отражают свойства длинных цепей. Поэтому особый интерес имеют машинные эксперименты по моделированию цепей с большим числом звеньев. Отметим работы [34–41], где использовали метод МД. В первых работах такого рода [34, 39] исследовали девятивенную цепочку ( $N=9$ ), помещенную в ячейку, где также находилось  $N_p=855$  атомов растворителя. Взаимодействие между любыми двумя частицами системы описывали потенциалом Леннарда-Джонса:

$$f(r_{ij}) = 4\epsilon [(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6] \quad (8)$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между частицами  $i$  и  $j$ ,  $\epsilon$  и  $\sigma$  — параметры. Напомним, что в методе МД используют приведенные единицы: длины выражают в единицах  $\sigma$ , скорости — в единицах  $(\epsilon/m)^{1/2}$ , время — в единицах  $t=\sigma (m/\epsilon)^{1/2}$ , где  $m$  — масса (в [34, 39] ее принимали одинаковой для всех частиц). Цепочка, рассматриваемая в [34, 39], имела строго фиксированной длины, однако углы между связями и углы

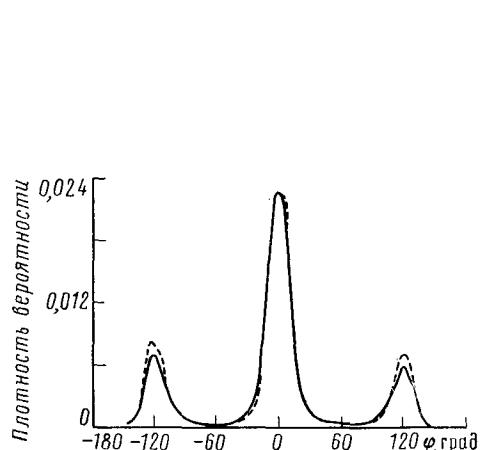


Рис. 2

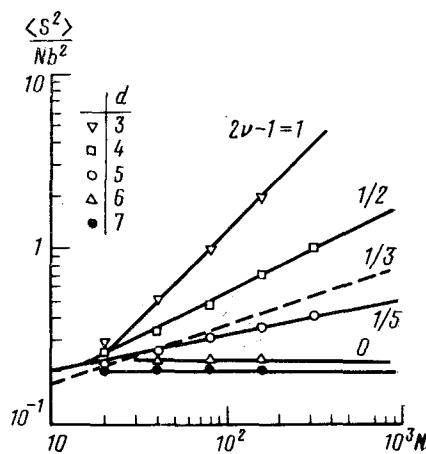


Рис. 3

Рис. 2. Функция распределения по значениям торсионного угла  $\phi$  центральной связи С—С для *n*-бутана при 218 К [32]. Сплошная линия — газ, пунктирная — раствор в  $\text{CCl}_4$ ; углу  $\phi=0$  отвечает *транс*-конформация

Рис. 3. Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции заряженной цепи от числа звеньев для пространств различной размерности  $d$  [47]. Точки — МК-расчет, сплошные линии — расчет по теории Флори, пунктир — расчет методом РГ для  $d=5$

внутреннего вращения не ограничивались. Среднечисленная плотность системы составляла  $\rho=(N+N_p)/L^3=0,85$ . В результате усреднения по траектории длиной 142  $\tau$  были найдены средний квадрат расстояния между концами цепи  $\langle R^2 \rangle$  и среднеквадратичный радиус инерции  $\langle S^2 \rangle$ . Кроме того, проводился расчет статического структурного фактора  $s(Q)$  при  $|\mathbf{Q}| \leq 40/\sigma$ . Для сравнения все расчеты были повторены для той же самой цепи, но без учета растворителя. Оказалось, что в обоих случаях средние размеры цепей близки между собой. Практически совпадают и функции  $s(Q)$ . Небольшие отличия наблюдали в области малых  $Q \leq 1,5/\sigma$ , отвечающих удаленным друг от друга звеньям. Характеристики средней формы полимерного клубка (т. е. соотношения между ортогональными компонентами радиуса инерции) также не обнаруживают заметного различия.

К аналогичным выводам пришел автор работы [36], который исследовал методом МД свободно-сочлененные цепи из 5, 10 и 20 звеньев, погруженные в растворитель, при  $\rho=0,2$  или  $0,3$ . Было показано, что величины  $\langle R^2 \rangle$  и  $\langle S^2 \rangle$  хорошо согласуются с данными предыдущего расчета [42], где растворитель вовсе не принимался во внимание.

Отметим также работу [41] по МД-моделированию плотной системы ( $\rho=0,85$ ) из 246 частиц растворителя и одной десятизенной цепоч-

ки с фиксированными скелетными углами и связями и с заторможенным вращением. Расчеты, учитывающие сильное притяжение между всеми частицами системы, показали, что величины  $\langle R^2 \rangle$  и  $\langle S^2 \rangle$  несколько возрастают по сравнению со случаем чисто отталкивателяного потенциала. На наш взгляд, этот эффект обусловлен уменьшением общего давления в системе.

Поскольку описанные расчеты относятся все же к сравнительно коротким цепям, можно усомниться в том, что они полностью передают свойства полимеров, в которых число звеньев обычно очень велико. Однако на самом деле это не так. Использование метода МК в сочетании с приемами теории ренормгруппы (РГ) [43] показало [44], что для гибких цепей с сильными объемными взаимодействиями асимптотическое поведение достигается очень быстро. Даже при  $N=8-16$  свободно-сочлененные непересекающиеся цепи удовлетворяют зависимости

$$\langle R^2 \rangle \sim N^{2v} \quad (9)$$

в которой критический индекс  $v$  равен  $0,589 \pm 0,003$ , что фактически совпадает с предельным значением (лучший расчет, выполненный к настоящему времени теоретико-полевым методом [45], при  $N \rightarrow \infty$  дает  $v=0,588 \pm 0,001$ ; наиболее надежным экспериментальным результатом является величина  $v=0,586 \pm 0,004$ , полученная в [46] для полистирола с  $M_w \leq 5,6 \cdot 10^7$ ). Критерием асимптотического поведения является неравенство  $N \gg (b/\sigma)^v$ , где  $b$  — длина связи,  $\sigma$  — эффективный жесткий диаметр звена. Для цепей, рассмотренных в численных экспериментах [34–42], это условие, по-видимому, соблюдается, так как во всех случаях  $b/\sigma \approx 1$ . Поэтому даже столь короткие, на первый взгляд, цепочки должны правильно отражать равновесные свойства высокомолекулярных полимеров.

Таким образом, методы машинной имитации показывают, что в разбавленном растворе низкомолекулярный нейтральный растворитель при обычных плотностях и давлениях слабо влияет на конформацию гибкой полимерной цепи. Более заметную роль играют взаимодействия самих звеньев. Поэтому вполне оправданными являются подходы, в которых при моделировании на ЭВМ равновесных свойств полимеров растворитель исключается из рассмотрения в явном виде, а учитывается лишь путем соответствующего подбора потенциалов взаимодействия звеньев. При этом, если эффективные потенциалы таковы, что во взаимодействии звеньев преобладают силы отталкивания и макромолекула набухает, увеличивая свой объем относительно  $\theta$ -размеров  $R_\theta$  ( $R_\theta \sim bN^{1/2}$ ), то естественно считать, что моделируется термодинамически хороший растворитель. Напротив, если клубок сжат по сравнению с  $R_\theta$  за счет сильного притяжения звеньев и переходит в глобулярное состояние, то моделируется растворитель, качество которого хуже, чем  $\theta$ -растворителя. Разумеется, при таком рассмотрении эффективные потенциалы имеют смысл потенциалов средней силы взаимодействия, т. е. они определяют изменение не потенциальной, а свободной энергии взаимодействия.

Особые проблемы возникают при машинном моделировании полиэлектролитов, когда имеются дальние электростатические взаимодействия внутри цепи. Заряженные гибкие цепи с числом звеньев  $N \leq 321$  изучали методом МК в пространствах с размерностью  $d=3-7$  [47]. Для описания электростатических сил был использован иезкранированный потенциал Кулонса. Оказалось, что показатель  $v$  в формуле (9) равен  $v=3/d$ . Такой результат является весьма неожиданным, поскольку он полностью согласуется с выводами классической теории Флори [48], но резко расходится с РГ-рассмотрением [43], предсказывающим при  $4 < d \leq 6$  значение  $v=2/(d-2)$ . Это видно на рис. 3, где машинный расчет  $\langle S^2 \rangle$  сравнивается с РГ-зависимостью для пятимерного пространства. Возможно, что в случае дальнодействующего потенциала даже при  $N \sim 10^2$  длина цепи недостаточна для полной реализации объемных эффектов.

### 3. Динамические свойства

При изучении динамических свойств обычно вычисляют коэффициенты диффузии и различные временные автокорреляционные функции (АФ) вида  $C(A, t) = \langle A(0) \cdot A(t) \rangle$ , характеризующие в стационарных условиях корреляцию между значениями рассматриваемой величины  $A$  в моменты времени, разделенные интервалом  $t$ .

Коэффициент поступательной диффузии  $D$  получают интегрированием АФ скорости  $C(v, t)$  по формуле Грина – Кубо [22]  $D = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \langle v(0) \cdot v(t) \rangle dt$ , либо по формуле Эйнштейна из  $\lim_{t \rightarrow \infty} [\langle \Delta r^2(t) \rangle - \langle \Delta r^2(0) \rangle] = 6tD + B$ , где  $\langle \Delta r^2(t) \rangle = \langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle$  — среднеквадратичное смещение частицы за время  $t$ ;  $B$  — коэффициент, определяющий насколько интенсивнее или слабее идет диффузия по сравнению с марковским процессом, а угловые скобки означают усреднение по времени и по всем частицам. Интервал усреднения  $T$  должен существенно превышать время релаксации  $t_0$  рассматриваемого процесса, поскольку ошибка вычисления нормированной АФ вида  $\langle A(0) \cdot A(t) \rangle / \langle A^2 \rangle$  при данном  $t$  составляет  $(2t_0/NT)^{1/2} [1 - \langle A(0) \cdot A(t) \rangle / \langle A^2 \rangle]$ .

Обратимся к мелкомасштабным и высокочастотным движениям (отвечающим для реальных систем временам  $\lesssim 10^{-6}$  с), информацию о которых дают, например, методы диэлектрической релаксации, поляризованной люминесценции, ЯМР, ЭПР и др. Изучение этого вопроса проводилось методом МД в работах [37, 38], а также [49].

Для лучшего понимания полимерных эффектов рассмотрим прежде всего простейшую анизотропную по форме «молекулу» из двух жестко связанных частиц («гантель»), которая движется в жидкости из несвязанных частиц. Средний квадрат смещения центра масс гантели является линейной функцией  $t$  за исключением короткого начального участка — инерционной области, где  $\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim t^2$ . Как и для однородной системы, граница между инерционной и диффузионной областями определяется временем  $t \sim \gamma/m$ , где  $\gamma$  — коэффициент трения движущейся частицы. Диффузионными законами описывается также вращение гантели. Это означает, что вращательные АФ вектора связи  $\mathbf{b}$  даются выражением  $\langle P_l[\cos \theta(t)] \rangle = \exp[-l(l+1)D_R t]$ , где  $\cos \theta(t) = \mathbf{b}(0) \cdot \mathbf{b}(t)$  — косинус угла поворота  $\mathbf{b}$  за время  $t$ ,  $P_l$  —  $l$ -ый полином Лежандра,  $D_R$  — коэффициент вращательной диффузии. Отметим, что сказанное справедливо при длине связи  $b \gg \sigma$ , когда вклад инерционных движений в релаксацию АФ мал. В противном случае для описания ориентационных АФ недостаточно одного характерного времени.

Имеется сильная взаимозависимость между поступательным и вращательным движением анизотропной частицы в жидкости [50]. Такая особенность может проявляться в спектроскопических экспериментах. Частица в плотной среде вращается тем быстрее, чем быстрее ее поступательное движение. Корреляция объясняется наличием локальной структуры в жидкости. При постоянной плотности системы коэффициент  $D$  для гантели линейно растет с температурой. Это значит, что локальная вязкость среды определяется главным образом величиной свободного объема.

В целом из анализа МД-расчетов можно заключить, что движение анизотропной частицы в растворителе справедливо описывать как движение броуновской частицы в сплошной вязкой среде. Точность такого описания повышается с ростом различий масс, размеров и анизотропии формы рассматриваемой молекулы и молекул среды. Надо особо подчеркнуть, что поступательное перемещение частицы и ее вращение как бы складываются из большого числа малых прыжков, а не из нескольких больших. При этом диффундирующая частица сильно взаимодействует с окружением, и ее движение является коллективным процессом. Такую идею высказывал Френкель [51]. Метод МД позволил прояснить многие тонкие детали движения молекул в плотных средах.

Изучение методом МД гибких цепочек в средах из частиц, взаимодействие которых описывается потенциалом Леннарда–Джонса (8), по-

казывает [49], что при малых временах  $t \leq 0,2 \tau$  звенья движутся как в газовой фазе, а в интервале  $0,3 < t/\tau < 4$ , пока смещение  $\Delta r$  остается малым по сравнению с характерным размером цепи,  $\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim t^\alpha$ , где  $\alpha < 1$ . Более подробное рассмотрение [37] дает  $\alpha \approx 1/2$ . Появление такого особого промежуточного режима движения, отсутствующего для свободных частиц, обусловлено тормозящим действием скелетных связей. Наличие разветвлений вызывает дополнительное торможение:  $\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim t^{1/2}/k$ , где  $k$  — функциональность данного мономера [38]. Напомним, что зависимость  $\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim t^{1/2}$  предсказывается моделью гауссовых субцепей Каргина — Слонимского — Рауза [43]. Разумеется, при больших  $t$  всегда выполняется обычный закон диффузии, однако на смещение мономеров влияет общая длина цепи:  $\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim t/N$ .

Характерной чертой цепей с жесткими связями является повышенная скорость движения концевых звеньев по сравнению с внутренними (разница составляет 10–20% [52]). Подобный эффект «горячих концов» обусловлен различием в числе степеней свободы.

Авторы [37] изучали релаксацию пространственных ориентаций векторов связей цепи, погруженной в растворитель. Сопоставление результатов МД-расчета с аналитическими предсказаниями для вязкоупругой модели Херста — Харриса показало, что релаксация среднего косинуса угла поворота связей (т. е. ориентационной АФ вида  $\langle \cos \theta(t) \rangle$ ) происходит в реальной цепи практически так же, как релаксация эквивалентных квазиупругих элементов в модели Херста — Харриса. При этом упругому элементу модели отвечает жесткая связь цепи, а средний угол между элементами вязкоупругой модели близок к среднему углу между связями. Кроме того, соотношение между средними косинусами и средними квадратами косинусов углов поворота векторов связей цепи оказывается близким к такому же соотношению для отдельной гантеля, диффундирующей в вязкой среде. Иными словами, характерные времена ориентационных АФ с хорошей точностью подчиняются выражению  $t_1/t_2 = l(l+1)/2$ . Однако ориентационные АФ связей макромолекулы не сводятся к простой экспоненциальной зависимости с одним характерным временем  $t_1$  и требуют для своего описания достаточно широкого спектра времен релаксации. Тот же вывод делается и при моделировании отдельной цепи методом БД [53]. Этот факт обусловлен взаимозависимостью различных движений в макромолекуле и является отражением ее цепной структуры, а не связан с наличием или отсутствием растворителя.

Общий итог МД-расчетов можно сформулировать следующим образом. Закономерности локальных движений полимерных звеньев в низкомолекулярном растворителе близки к тем, которые проявляются при движении в континуальной вязкой жидкости. Растворитель ведет себя по отношению к растворенной макромолекуле как сплошная гомогенная среда даже тогда, когда размеры молекулы растворителя и звена соизмеримы. Следовательно, метод МД подтверждает те априорные предпосылки, которые используются при моделировании динамики полимеров методом БД, когда с самого начала среда рассматривается как сплошной континуум и учитывается не явно, а через эффективный коэффициент трения звена  $\gamma$  в уравнении Ланжевена. Предполагая, что звенья цепи движутся подобно броуновским частицам, естественно задавать параметр  $\gamma$ , исходя из предварительных МД-расчетов. Благодаря тому, что в методе БД отпадает необходимость решать уравнения движения для огромного числа молекул растворителя, можно существенно удлинить время наблюдения. Это — главное преимущество метода БД. Оно использовалось, например, при изучении конформационных транс-гоши-переходов в полимерах с барьерами внутреннего вращения [53, 54]. Было установлено, что конформационные перестройки происходят в основном за счет слабо коррелированных однобарьерных  $T \rightleftharpoons G$  переходов. Их скорость описывается зависимостью  $K \cdot \exp(-E^*/kT)$ , близкой к аррениусовой, где энергия активации  $E^*$  мало отличается от высоты потенциального барьера, разделяющего поворотные

изомеры  $T$  и  $G$ . Гораздо реже наблюдаются кооперативные переходы типа  $GTT \rightleftharpoons TTG$  и  $TTT \rightleftharpoons GTG$ .

Рассмотрим теперь движение цепи как целого. Автокорреляционная функция скорости центра масс клубка имеет сложный вид: после быстрого спада до нуля (за время  $t \approx 0,2 \tau$  для  $N=9$ ) наблюдается область отрицательных значений [39]. Такое явление связано, по-видимому, с малым числом звеньев в цепи и объясняется тем, что диффундирующая молекула, наталкиваясь на оболочку из окружающих частиц среды, испытывает своеобразное «отражение назад». Это возможно лишь при условии сохранения в течение некоторого времени локального окружения («ячейки») вокруг рассматриваемой молекулы.

Представляет интерес сопоставление АФ размеров изолированных и погруженных в растворитель цепей. Очевидно, что в вязкой среде релаксационные процессы замедляются. Действительно, времена релаксации  $R^2$  и  $S^2$  девятивзвиненных цепочек, взвешенных в растворителе, более чем на порядок превышают соответствующие значения для изолированной цепи [39]. Наиболее медленно релаксирует вектор  $\mathbf{R}$ , соединяющий концевые звенья. Это обусловлено необходимостью переориентации в пространстве всей цепи. По данным [55], расстояние  $|\mathbf{R}|$  является апериодической функцией времени, испытывающей отдельные относительно большие флуктуации. Для изолированной же цепи характерны регулярные пульсации, период которых растет прямо пропорционально  $N$ . Повышение температуры ускоряет спад АФ. При  $t=10 \varepsilon/k$  для свободно-сочлененной цепи из десяти звеньев АФ размеров уменьшаются до нуля за короткое время  $t \leq \tau$ , отвечающее примерно одному периоду колебания пары частиц [35].

Авторы [41] исследовали влияние притяжения в разбавленном растворе. Было показано, что учет притяжения между всеми частицами системы замедляет спад АФ размеров.

Важным вопросом является изучение молекулярно-массовой зависимости характерных времен АФ, описывающих релаксацию полимерного клубка. Стандартный подход к решению этой задачи для изолированной цепи (без гидродинамического взаимодействия) состоит в использовании метода МК при его динамической интерпретации. В этой связи, однако, необходимо подчеркнуть, что подобные расчеты на решеточных моделях дают результаты, которые в значительной степени определяются выбранным механизмом движения звеньев, и часто приводят к различного рода артефактам, в том числе, к очень резкой зависимости максимального времени релаксации клубка  $t_m$  от  $N$ : поэтому предпочтительны безрешеточные модели.

В работе [56] на примере непересекающихся кольцевых макромолекул с использованием метода МК и принципов динамического скейлинга [57] показано, что, как и для равновесных свойств, асимптотическая зависимость  $t_m$  от  $N$  достигается весьма быстро (при  $N \geq 40$ ), и в соотношении

$$t_m \sim N^\alpha \quad (10)$$

показатель  $\alpha$  близок к 2,2. Такой же вывод делается при моделировании безрешеточных непересекающихся цепей ( $N=5-63$ ) с помощью алгоритма SMART [20]. Из (9) и (10) следует, что с хорошей точностью  $\alpha=2v+1$ . Как известно, для гауссовых цепей  $\alpha=2$  [43]. Дополнительно отметим, что расчет [56] не выявил заметной разницы в динамическом поведении простых циклов и их топологических изомеров — узлов-трилистников; при одном и том же  $N$  времена  $t_m$  практически одинаковы.

Роль гидродинамических взаимодействий можно проследить при МД-моделировании растворов или при изучении отдельной цепи на основе соответствующих алгоритмов броуновской динамики. Расчеты методом МД автокорреляционных функций размеров цепей ( $N \leq 20$ ), окруженных растворителем, показали [36], что при общей плотности системы  $\rho \leq 0,3$  АФ описываются простой экспоненциальной зависимо-

стью  $\exp(-t/t_m)$ , а времена  $t_m$  удовлетворяют соотношению (10) при  $\alpha \approx 2,2$ . С ростом  $\rho$  увеличивается  $t_m$ .

Довольно неожиданный результат получен [58] при моделировании методом БД гидродинамического взаимодействия. Оказалось, что отношение размеров цепи  $R$  к ее гидродинамическому радиусу  $R_h$  зависит как от коэффициента трения звена, так и от числа звеньев; в теории же  $R/R_h = \text{const}$  [43]. Возможно, зависимость  $R/R_h$  от  $N$  объясняется недостаточной длиной исследованных цепей ( $N \leq 56$ ).

### III. ПОЛУРАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

#### 1. Скейлинг и машинная имитация

В разбавленном растворе полимерные клубки разобщены и лишь изредка контактируют, а их размеры при  $T > 0$  задаются формулой (9). Из общих соображений можно определить область «полуразбавленного раствора»  $\rho^* \ll \rho \ll 1$ , где  $\rho^* \sim N/\langle R^2 \rangle^{3/2}$  — критическое значение средней плотности полимерных звеньев  $\rho$ , при которой клубки начинают перекрываться. Из (9) следует, что  $\rho^* \sim N^{-4/5}$ , т. е. для больших  $N$  величина  $\rho^*$  очень мала. Поэтому в полуразбавленном растворе локальная плотность звеньев должна подвергаться сильным флуктуациям. Согласно современным теоретическим представлениям [43], основным параметром такой системы является радиус корреляции флуктуаций плотности  $\xi$  — корреляционная длина, т. е. расстояние  $r$ , на котором локальная плотность звеньев  $\rho(r)$  отличается от средней  $\rho$ . Тем самым  $\xi$  характеризует размеры областей неоднородности в растворе.

Использование параметра  $\xi$  лежит в основе изящного и чрезвычайно наглядного феноменологического описания — так называемой модели блобов (blob — капелька). Идея состоит в том, чтобы, увеличив масштаб рассмотрения, перейти от обычной формулировки свойств в терминах коллективных взаимодействий полимерных звеньев к формулировке этих же свойств в терминах взаимодействия блобов. Блобом называют участок цепи — субцепь — из  $N_\xi$  звеньев со средним размером  $\xi$ . Иными словами, укрупнение масштаба заключается в замене повторяющегося звена с размером  $\sim \sigma$  на субцепь (блоб) размером  $\xi$ . Поскольку на масштабах  $r < \xi$  цепи сохраняют свои индивидуальные свойства, для участков из  $N_\xi$  звеньев по аналогии с (9) можно записать  $\xi \sim N_\xi^{1/v}$ . С другой стороны, на масштабах  $r > \xi$  всякие корреляции по определению исчезают. Поэтому каждая цепь, мысленно разбитая на  $n = N/N_\xi$  блобов, имеет как целое гауссовые размеры:  $R \sim \xi n^{1/2} \sim N^{1/2}$ .

Указанные сведения позволяют выразить такие важнейшие характеристики, как  $\langle R^2 \rangle$  и  $\Pi$  (осмотическое давление), через  $\xi$  или  $\rho$ . При  $T > 0$  в общем случае для  $d$ -мерного пространства:

$$\langle R^2 \rangle \sim N \xi^{(2v-1)/v} \sim N \rho^{(2v-1)/(1-vd)} \quad (11)$$

$$\Pi/kT \sim \xi^{-d} \sim \rho^{vd/(vd-1)} \quad (12)$$

Здесь  $v$  входит в (9) (или дается приближенно как  $v = 3/(d+2)$ ) и учтено, что  $\xi$  — убывающая функция средней плотности:

$$\xi \sim \rho^{v/(1-vd)} \quad (13)$$

Предложенное рассмотрение исходит из весьма общего предположения, что в области сильных флуктуаций термодинамические и корреляционные функции являются обобщенными однородными функциями своих аргументов. Такое предположение составляет суть так называемой гипотезы подобия или скейлинга. Согласно этой гипотезе, преобразование линейного масштаба  $r \rightarrow \lambda r$  (или, в динамическом скейлинге, масштаба частоты) с произвольным параметром подобия  $\lambda$  приводит к тому, что сильно флуктуирующие физические величины  $A(r)$  должны также изменяться подобным образом  $[A(\lambda r) \rightarrow \lambda^\Delta A \cdot A(r)]$  с некоторым показателем подобия  $\Delta_A$ . На основе феноменологической кон-

цепции скейлинга легко установить связь между критическими показателями  $\Delta_A$ , если некоторые из них уже известны. Примером тому служат степенные соотношения (11)–(13), записанные через единственный показатель степени  $v$ . Однако вычисление самих показателей составляет задачу микроскопической теории.

Один из таких подходов, который учитывает кооперативные взаимодействия в системе, известен под названием теории среднего (или самосогласованного) поля. На этом приближении построена вся классическая теория полимерных растворов Флори [48]. В ней предполагается равномерное распределение плотности по системе, т. е. совпадение локальной плотности  $\rho(r)$  со средней  $\bar{\rho}$  на любых расстояниях. При таком рассмотрении  $\langle R^2 \rangle$  не зависит от  $\rho$ , а формулы (12) и (13) принимают вид:  $\Pi \sim \rho^2$  и  $\xi \sim \rho^{-\frac{1}{2}}$ .

Теория Флори оказалась весьма конструктивной, однако по мере возрастания точности эксперимента стали накапливаться противоречащие ей данные. Это привело к появлению в начале 70-х годов альтернативного подхода, основанного на фундаментальном положении о математическом изоморфизме двух систем: полимерного раствора в области сильных флуктуаций и магнетика во внешнем поле  $H$  вблизи критической температуры  $T_c$ . Было строго доказано [43], что между «магнитными» и «полимерными» переменными имеется однозначное соответствие:  $H \leftrightarrow \rho$  и  $T/(T-T_c) \leftrightarrow N$  (или  $N_z$ ). Теоретико-полевые методы, хорошо развитые для магнетиков, позволяют вычислять критические индексы при  $|T-T_c| \rightarrow 0$  (или, в полимерных терминах,  $1/N \rightarrow 0$ ), а благодаря указанной аналогии между полимерами и магнетиками, эти индексы автоматически переносятся в теорию полимеров. В ряде случаев их можно измерить на опыте. Та же цель ставится и в машинном эксперименте, очевидным преимуществом которого является возможность исключить влияние посторонних факторов, таких как неоднородность химической структуры образца и его полидисперсность, ассоциация макромолекул и др. При этом решаются в основном задачи по выявлению меры отклонения от классической теории Флори, уточнению границ применимости скейлинговых зависимостей (11)–(13) для практически важной области параметров  $N$  и  $\rho$  и по проверке феноменологических соотношений между различными критическими индексами в результатах независимого расчета.

Обычно изучение на ЭВМ равновесных свойств полуразбавленных растворов проводят методом МК. Надо отметить две особенности моделирования таких систем.

С одной стороны, имеется общая проблема моделирования длинных цепей, сопряженная с необходимостью учета большого числа геометрических условий, налагаемых скелетными углами и связями. Вообще говоря, при фиксированных геометрических параметрах нельзя рассматривать независимые движения отдельного звена цепи при неподвижных остальных звеньях, подобно тому, как это делается в схеме Метрополиса для системы «разорванных частиц», когда на каждом шаге перемещается только одна случайно выбранная частица. Для цепей с жесткими связями такой тип движения можно организовать тремя искусственными способами. Если цепь моделируется ломаной линией на кубической решетке, возможны перескоки элементарных участков в виде «уголков» (фрагмент из двух связей) или «воротиков» (фрагмент из трех связей); это — модель Вердье и Штокмайера [59]. В алгоритме «скользящей змеи» [60] на каждом шаге «отрывается» концевое звено, которое случайным образом пристраивается к противоположному концу цепи. Этот алгоритм с равным успехом применим как для решеточных, так и для континуальных моделей. Наконец, если скелетные углы не фиксированы, то любое внутреннее звено  $i$  можно перевести в новое состояние поворотом на случайный угол вокруг воображаемой оси, соединяющей соседние звенья  $i-1$  и  $i+1$  (модель Баумгартнера) [61]. Во всех случаях возможность перехода между последовательными конфигурациями определяется формулой (1).

Разумеется, использование гладких потенциалов (а не  $\delta$ -функций) для описания структуры цепи позволяет отказаться от искусственных механизмов движения. Упоминавшиеся выше расчеты по алгоритму SMART [19–21] проводились именно для такой модели. Кроме того, без каких-либо априорных представлений о механизме движения методом МК можно моделировать цепи и со строго фиксированными связями (углами), если привлечь корректирующие алгоритмы (типа SHAKE), применяемые в молекулярной динамике. Однако пока не ясно, имеют ли подобные схемы преимущества по сравнению с традиционными [59–61].

С другой стороны, благодаря тому, что при моделировании полуразбавленных растворов без явного учета молекул растворителя средняя плотность вещества в системе довольно низка ( $\rho \ll 1$ ), появляется возможность использовать способы расчета, основанные на генерировании ансамбля статистически независимых конфигураций, когда в каждой конфигурации цепи строятся от начала до конца путем последовательного наращивания числа звеньев [2–4]. Полимерные растворы — весьма редкий пример физических систем, для которых имеются интересные задачи, допускающие решение методом независимых выборок. Конечно, при  $\rho \approx 1$  этот метод, как правило, бесполезен. Однако там, где его удается применять, он является практически оптимальным.

## 2. Монодисперсные системы: концентрационные зависимости

*Корреляционная длина.* Описав возле какого-либо звена цепи сферу небольшого радиуса  $r$  и найдя число звеньев  $N(r)$  в объеме  $V = 4/3\pi r^3$ , после усреднения по всем звеньям системы и по всем генерированным конфигурациям можно рассчитать локальную плотность  $\rho(r) = \langle N(r) \rangle / V$ . При малых  $r$  подавляющий вклад в  $\rho(r)$  вносит внутрицепная плотность звеньев; по сути она и определяет величину  $\xi$ , являющуюся результатом численного решения уравнения  $\rho(r) = \rho$ , которому удовлетворяет равенство  $r = \xi$ .

Изучение концентрационной зависимости  $\xi$  проводили методом МК для континуальных цепей со свободным внутренним вращением [62, 63], для решеточных цепей [64] и для раствора полиэтилена [65]. Показано, что при малых  $\rho$  величина  $\xi$  соизмерима с  $\langle R^2 \rangle^{1/2}$  и, естественно, не зависит от  $\rho$ . Если  $\rho > \rho^*$ , то  $\xi$  уменьшается с ростом  $\rho$ , что говорит об ослаблении флуктуаций плотности. Установлено [62, 63], что для цепей в объеме ( $d=3$ ) и на плоскости ( $d=2$ ) данные расчета хорошо описываются соотношением (13). Так, для системы 40-звенных цепей в области  $0,05 \leq \rho < 0,37$  показатель  $x_d$ , определяющий в (13) зависимость  $\xi$  от  $\rho$ , был найден равным  $-0,65 \pm 0,04$  при  $d=3$  и  $-1,17 \pm 0,09$  при  $d=2$ . Для цепей на кубической решетке в [64] получено значение  $x_3 = -0,71$ .

Важным результатом работы [65] является доказательство того, что при  $\rho > \rho^*$   $\xi$  не зависит от  $N$ . Этот вывод также вытекает из теоретического рассмотрения [43]. При  $\rho \rightarrow 1$  величина  $\xi$  приближается к размеру звена. Установлено [65], что для цепей полиэтилена при плотности  $\sim 0,7$  от плотности чистой жидкости  $\xi \approx 0,6$  нм.

Эти данные можно соотнести с экспериментом [66], в котором при исследовании рассеяния нейтронов на дейтерированном полистироле при  $\rho = 0,01 \dots 0,15$  наблюдали уменьшение  $\xi$  от 10 до  $\sim 1$  нм. Последняя величина близка к длине сегмента Куна, равного для полистирола 1,7 нм.

Авторы [67] методом МК изучали полуразбавленный раствор, контактирующий с непроницаемой стенкой, и рассчитывали распределение плотности звеньев  $\rho(z)$  в направлении нормали  $z$  к стенке. Величину  $\xi$  находили из условия  $\rho(z) = \rho$ . Анализ подтвердил степенную зависимость (13), а соответствующий показатель оказался равным  $x_3 = -0,74 \pm 0,15$ , что фактически не отличается от приведенных выше значений. Таким образом, концентрационные зависимости  $\xi$  практически

одинаковы при разных способах определения  $\xi$ . Во всех случаях найденные величины  $x_d$  хорошо согласуются с теоретическими [43]. В самом деле, если для индекса  $v$  принять достаточно точное приближение  $v=3/(d+2)$ , то из (13) имеем:  $x_3=-3/4$  и  $x_2=-3/2$ ; в теории Флори  $x=-1/2$ .

Корреляционную длину можно также оценить путем расчета внутренцепленного вклада в статический структурный фактор. Такие расчеты проведены методом МК [68] для 201-звенных цепей на решетке. Найдено, что при  $\rho=0,344$  величина  $\xi$ , выраженная в единицах длины шага тетраэдрической решетки  $b=3^{1/2}$ , составляет  $\approx 10$ , а среднее число звеньев в блобе оценивается на  $N_\xi \approx 16$ .

Таким образом, машинный эксперимент подтвердил возможность описания полуразбавленного полимерного раствора на основе модели блобов. Существенно и то, что рассмотренные сравнительно короткие цепи из нескольких десятков или сотен статистических сегментов соответствуют практически важной области молекулярных масс.

*Средние размеры.* Впервые зависимость  $\langle R^2 \rangle$  от  $\rho$  исследовалась методом МК в [69] для континуальных цепочек из 15 и 20 звеньев. Было найдено, что с ростом  $\rho$  набухшие в хорошем растворителе клубки сжимаются. Аналогичный вывод был сделан в большом числе последующих публикаций. Авторы работы [70] моделировали также систему в условиях термодинамически плохого растворителя при  $T < \theta$ . Для этого парам сблизившихся звеньев приписывали энергию притяжения  $\epsilon = -0,5 kT$ , что приводило к сжатию клубков в разбавленном растворе по сравнению с  $\theta$ -размерами. Для такой системы с ростом  $\rho$  наблюдали обратную тенденцию: сжатые клубки разворачивались, а их размеры приближались к  $\langle R_0^2 \rangle$ .

Изучение на ЭВМ функциональной связи между  $\langle R^2 \rangle$  и  $N$  показывает [68], что для достаточно длинных цепей ( $N \sim 200$ ) в хорошем растворителе уже при  $\rho > 0,2$  выполняется линейная зависимость  $\langle R^2 \rangle \sim N$ , отвечающая гауссовым цепям и согласующаяся с (11). Такой же результат получен в [71] для двумерной системы.

Авторы [72–74] провели критический анализ работ по изучению на ЭВМ концентрационной зависимости размеров цепей. Такую зависимость целесообразно рассматривать, используя скейлинговую переменную  $X = \rho N^{dv-1} / \rho^*$ , которая характеризует меру перекрывания клубков. Отмечается [73, 74], что в большинстве работ при определении показателя степени в (11) использовались системы из недостаточно длинных цепей. Это давало результаты, отличающиеся от теоретических. Действительно, для выполнения (11) необходимо существование сильного неравенства  $\rho \gg \rho^*$ . В терминах переменной  $X$  это эквивалентно  $X \gg 1$ . Но поскольку область изменения  $\rho$  всегда ограничена, условие  $X \gg 1$  достигается лишь для очень длинных цепей, машинная имитация которых по техническим причинам затруднительна. В этой связи авторы [75] предложили иной подход. Из скейлинговых соображений вытекает, что в общем виде величина  $\langle R^2 \rangle$  должна удовлетворять зависимости  $\langle R^2 \rangle \sim N^{2v} \cdot Y^{(2v-1)/(1-vd)}$ , где  $Y = \rho / \tau \rho^*$ ,  $\tau = (T - \theta) / \theta$  — относительное температурное удаление от  $\theta$ -точки. Ясно, что при фиксированном  $Y$  улучшение качества растворителя (т. е. рост  $\tau$ ) будет приводить к росту отношения  $\rho / \rho^* \sim X$ . Следовательно, усиливая объемные взаимодействия, можно достичь условия  $X \gg 1$  без увеличения  $N$ . В машинном эксперименте для этого достаточно приписать контактирующим звеньям статистический вес  $\omega > 1$ . Соответствующие расчеты [75] привели к выводу, что уже для сравнительно коротких цепей ( $N = 40–61$ ) при  $\omega = 0,9$  показатель степени в (11) равен  $-0,212 \pm 0,050$ . Это близко к теоретическому значению  $-1/4$  для трехмерных систем [43].

В работах [76, 77] методом МК изучали решеточную модель раствора полиэлектролита. Отдельную непересекающуюся цепь из  $N = 16$  или 64 звеньев, часть которых имела единичный заряд, поместили в ячейку с подвижными противоионами. Каждый противоион имел также единичный заряд и рассматривался как занятый узел решетки. Взаи-

модействие зарядов описывалось неэкранированным кулоновским потенциалом. Используя метод локальных перескоков [59], авторы изучили зависимость размеров цепи от доли заряженных звеньев  $p_e$  и средней плотности звеньев, которую варьировали путем изменения объема расчетной ячейки при фиксированных значениях остальных параметров. Расчет показал, что цепь набухает с ростом  $p_e$ . Следовательно, окружение из противонов, образующееся вокруг звеньев, неспособно скомпенсировать их электростатическое отталкивание. Этот эффект наиболее выражен в разбавленном растворе (т. е. при низкой ионной силе), когда полная электростатическая энергия положительна и форма полииона близка к палочкообразной. Уменьшение размера ячейки моделировало рост ионной силы. Когда дебаевский радиус меньше радиуса цепи  $R$ , полная электростатическая энергия становится отрицательной, и полион принимает форму клубка. В этом режиме роль электростатических взаимодействий незначительна по сравнению с «обычными» объемными взаимодействиями.

*Взаимодействие клубков и осмотическое давление.* В разбавленном растворе для  $\Pi$  справедливо вириальное разложение

$$\Pi/kT = C/N + A_2 C^2 + \dots \quad (14)$$

где  $C = \pi \sigma^2 \rho / 6$ ,  $A_i$  —  $i$ -ый вириальный коэффициент. С другой стороны, для произвольной концентрации можно записать [22]

$$\frac{\Pi V}{mkT} = 1 - \frac{1}{6kT} \cdot \frac{mN^2}{V} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 g(r) \frac{\partial f(r)}{\partial r} r dr \quad (15)$$

где  $m$  — число цепей в системе,  $g(r)$  — «межмолекулярная часть» радиальной функции распределения звеньев,  $f(r)$  — межзвенный потенциал.

В [78, 79] для решеточных цепей изучали температурную зависимость  $A_2$  и рассматривали инверсию знака  $A_2$  (равенству  $A_2 = 0$  отвечает  $\theta$ -точка). Оказывается, что критическая энергия единичного контакта звеньев  $\varepsilon_0 \sim 1/T$ , при которой  $A_2(\varepsilon_0) = 0$ , зависит от длины цепей и для данного  $N$  отличается от значения  $\varepsilon_0$ , при котором исчезает набухание клубков [80]. Величина  $\varepsilon_0$  приближается к своему пределу  $\varepsilon_0^\infty$  как  $\varepsilon_0(N) = \varepsilon_0^\infty (1 - N^{\theta-1})$  [80, 81]. Таким образом, в случае конечных цепей следует говорить не о единственной  $\theta$ -точке, а о  $\theta$ -области. Подчеркнем, что понятие о  $\theta$ -области впервые было введено именно на основе анализа результатов машинного расчета [82], а строгое физическое обоснование этого понятия было впоследствии дано Хохловым [83].

Величины  $\Pi$  и  $A_2$  непосредственно связаны с парной корреляционной функцией взаимодействия клубков  $G(h)$ , определяющей вероятность их нахождения на расстоянии  $h$  друг от друга. Функцию  $G(h)$  рассчитывали методом МК [84—86]. Принципиальным результатом работ [85—87] является доказательство того факта, что в хорошем растворителе конформации с сильным перекрыванием клубков встречаются с вероятностью, существенно отличной от нуля даже при экстраполяции к  $N \rightarrow \infty$ . В то же время классическая теория Флори — Кригбаума [48] предсказывает нулевую вероятность таких состояний для цепей с исключенным объемом. Объяснение результатов машинного эксперимента и недостатков теории Флори — Кригбаума было дано на основе простых скейлинговых соображений [85, 86]. Эти выводы позже были подтверждены более строгим путем с использованием метода ренормгруппы [88]. Резкие отличия от теории Флори — Кригбаума наблюдаются и для  $\theta$ -области [4, 89].

Концентрационная зависимость  $\Pi$  исследовалась для атермической системы [90—93] и с учетом межзвенного притяжения [94]. Заметим, что если звенья моделируются жесткими сферами с диаметром  $\sigma$ , то (15) преобразуется к простому виду:  $\Pi V / mkT = 1 + 4N C g(\sigma)$ , где  $g(\sigma)$  — значение  $g(r)$  в точке контакта при  $r = \sigma$ , а произведение  $C \cdot g(\sigma)$  определяет среднее число контактов, отнесенное к одному звену.

Расчеты для безрешеточных цепей с  $N \leq 40$  показали [93, 94], что в хорошем растворителе выполняется соотношение  $\Pi \sim \rho^x$ , в котором  $x = 2,44$ . Из (12) при  $d=3$  имеем  $x_s = 9/4$ . В теории же Флори – Хаггинса [48]  $\Pi \sim \rho^2$ . Разница обусловлена тем, что теория [48] преиспользует важными эффектами корреляции, возникающими из-за связности звеньев в цепь. Для осмотической изотермической сжимаемости получили [94]  $\rho^2 \beta_T \sim \rho^{-0,3}$ , в то время как без учета корреляций  $\rho^2 \beta_T = \text{const}$ .

В [95] рассматривалась возможность описания зависимости  $\Pi(\rho)$  на основе интегральных уравнений теории жидкостей (приближение Перкусса – Йевика и гиперцепное приближение). Найдено, что в области  $\rho > \rho^*$  эти приближения дают заниженное давление по сравнению с машинным расчетом. Проводили также имитацию двумерных систем [92, 93]. В [93] для атермической системы континуальных цепей получили  $\Pi \sim \rho^{3,07}$ . Из (12) следует, что  $\Pi \sim \rho^3$ . Кроме того, в той же работе нашли, что  $\Pi \sim \xi^{-d}$ .

Таким образом, машинная имитация полуразбавленных растворов гибких цепей в хорошем растворителе в целом подтверждает справедливость метода скейлинга и дает критические индексы, близкие к тем, которые получаются в современных теориях. С другой стороны, наблюдается систематическое отклонение от классических представлений [48].

### 3. Полидисперсные системы

Реальные полимерные системы практически всегда обладают той или иной степенью полидисперсности. Роль этого фактора анализировали с использованием скейлинговых соображений [96]. Было рассмотрено поведение гибкой цепи из  $N_1$  звеньев в окружении таких же по химическому составу, но более коротких цепей из  $N_2$  звеньев. Установлено, что если  $N_2 \ll N_1^{1/2}$ , то в хорошем растворителе при общей плотности  $\rho > \rho^*$  размеры длинных цепей  $R_{1,2}$  в смеси с короткими должны увеличиваться по сравнению с размерами  $R_1$  тех же цепей при той же плотности, но в отсутствие коротких цепей. Относительный коэффициент набухания  $\beta = \langle R_{1,2}^2 \rangle / \langle R_1^2 \rangle$  зависит как от соотношения между  $N_1$  и  $N_2$ , так и от плотности  $\rho$ .

Авторы [97] исследовали методом МК систему континуальных не-пересекающихся цепей со свободным внутренним вращением. Прежде всего была получена концентрационная зависимость  $\langle R_1^2 \rangle$  для монодисперсного раствора 61-звенных цепей. Затем часть этих цепей (50%) была заменена на более короткие цепочки  $N_2 = 5$ . При этом плотность определяли как  $\rho = (m_1 N_1 + m_2 N_2) / V$ , где  $V$  – объем расчетной ячейки,  $m_1$  и  $m_2$  – число цепей разного сорта в ячейке. В монодисперсной системе с ростом  $\rho$  величина  $\langle R_1^2 \rangle$  уменьшалась. Сжатие клубков наблюдалось и в бикомпонентной системе из цепей двух сортов. Но уменьшение  $\langle R_{1,2}^2 \rangle$  начинается позже, чем  $\langle R_1^2 \rangle$  (при  $\rho / \rho^* \geq 2$ ). Установлено, что при одной и той же плотности  $\langle R_{1,2}^2 \rangle > \langle R_1^2 \rangle$ . Следовательно, относительный коэффициент набухания  $\beta > 1$ . Иными словами, замена части длинных цепей на короткие ведет к набуханию более длинных цепей, что эквивалентно улучшению для них качества растворителя. Конечно, с ростом  $\rho$  абсолютные размеры клубков в хорошем растворителе всегда уменьшаются, однако отношение  $\beta$  увеличивается пропорционально  $\rho$ . Согласно [97], такое увеличение продолжается для изученной системы вплоть до  $\rho \approx 0,2$ , после чего  $\beta$  практически перестает меняться.

Машинное моделирование полидисперсной системы проводилось также с использованием алгоритма SMART [98]. Рассматривали смесь из гибких цепей при  $N_1 = 70$  и  $N_2 = 5$  (в ячейке при  $\rho = 0,3$  содержалось десять 5-звенных цепей и одна 70-звенная цепь). Было найдено, что величина  $\langle R^2 \rangle$  «пробной» 70-звенной цепи в среде коротких цепей увеличивается в 1,1 раза по сравнению с гомогенной системой, что близко к результатам [97]. Концентрационная зависимость  $\beta$  в [98] не изучалась.

Следует отметить, что рассмотренные данные машинных расчетов [97, 98] качественно согласуются с экспериментом [99] по рассеянию нейтронов на смесях полидиметилсилоксанов.

#### IV. ПОЛИМЕРНЫЕ ЖИДКОСТИ

##### 1. Конформационная структура макромолекул

При изучении на ЭВМ макроскопически изотропных (жидких, аморфных) полимеров чаще всего рассматривают два вопроса: 1) чем отличается локальная структура полимерной жидкости, образованной макромолекулами с большим числом химических связей, от структуры простой низкомолекулярной жидкости и 2) как меняется конформация цепей в блоке по сравнению с конформацией цепи в разбавленном растворе.

В большинстве работ этого направления методом Монте-Карло вычисляли размеры макромолекул, представленных простейшими обобщенными моделями на решетках или в континуальном пространстве. Резюмируя полученные результаты, можно сказать, что независимо от использованной модели, размеры гибких непересекающихся цепей в блоке при плотности  $\rho \geq 0,6$  близки к  $\theta$ -размерам. Молекулярно-массовые зависимости  $\langle R^2 \rangle$  являются такими же, как для бесстелесных гауссовых цепей, т. е. в (9)  $\nu = 1/2$ . Эти выводы подтверждают так называемую «теорему Флори» [48]. Подобное поведение — это следствие того, что при  $\rho \approx 1$  локальная плотность звеньев практически не отличается от средней по системе: поэтому флуктуации плотности малы, и становится справедливым рассмотрение в рамках приближения среднего молекулярного поля.

С конца 70-х годов началось интенсивное применение методов численного эксперимента для изучения более сложных систем: жидких  $n$ -алканов и полиэтилена. Неоспоримым преимуществом таких систем является возможность прямого сопоставления результатов расчета с опытными данными. Сочетание же машинных методов, физического эксперимента и аналитической теории дает наилучшее понимание изучаемого вопроса.

В работах [100–105] для моделирования углеводородных цепей в расплаве использовали метод МК. Для каждой молекулы системы учитывали химическую структуру, заторможенность и взаимозависимость внутренних вращений. Взаимодействие химически не связанных групп описывали потенциалом Лениарда – Джонса (8), параметры которого подбирали из опыта. В [100, 101] исследованы цепи с числом углеродных атомов от 8 до 30; более длинные цепи (до  $C_{101}$ ) рассмотрены в [102–105]. Расчеты показали, что при плотности  $\rho \geq 0,7$  (по отношению к плотности чистой жидкости) размеры цепей достигают постоянного значения и зависят только от температуры и длины цепи, но не от  $\rho$ . Найденные для расплава среднеквадратичные радиусы инерции  $\langle S^2 \rangle$  сопоставлены на рис. 4 с соответствующими величинами, измеренными экспериментально методом малоуглового рассеяния нейтронов [106–108]. Во всех случаях наблюдается вполне удовлетворительное согласие результатов. С другой стороны, значения  $\langle S^2 \rangle$  цепей в блоке оказываются близкими к величинам  $\langle S_0^2 \rangle$ , рассчитанным аналитически методом производящих матриц для изолированных цепей без объемных взаимодействий. Следовательно, углеводородные цепи в расплаве свернуты в статистические клубки. Важно отметить и то, что обе серии независимых расчетов [100, 101] и [102–105], выполненные по разным алгоритмам и на разных машинах, дали практически идентичные результаты.

Вопрос о механизме переходов между *транс*( $T$ )- и *гош*( $G$ )-поворотными изомерами занимает важное место при моделировании полимеров на ЭВМ. Понятно, что для решения этого вопроса следует рассматривать реалистичные модели. В этом отношении наиболее удобны опять

же олигомеры полиэтилена. Результаты молекулярно-динамических расчетов для жидкого *n*-бутана и *n*-декана [109–111] можно суммировать следующим образом.

Для жидкого *n*-бутана вблизи температуры кипения (292 К) наблюдается слабое увеличение доли *гоши*-изомеров ( $p_G$ ) связей С–С по сравнению с газовой фазой: в жидкости  $p_G=0,46$ , в газе  $p_G=0,34$ . Среднее время перехода  $T \rightleftharpoons G$  составляет  $\sim 10$  пс. Моделирование жидкого *n*-декана (27 молекул при 481 К) в течение 19 пс показало [111], что средний интервал  $\Delta t$  между конформационными переходами равен  $\sim 2,1$  пс. Доли *гоши*-изомеров для различных связей С–С и времена  $\Delta t$  приведены в табл. 1. Релаксация цепи как целого занимает 2–4 пс. За это время успевает произойти  $\sim 15$  *транс*-*гоши*-переходов. Показано [111], что локальная конформация *n*-декана практически полностью определяется внутримолекулярными взаимодействиями.

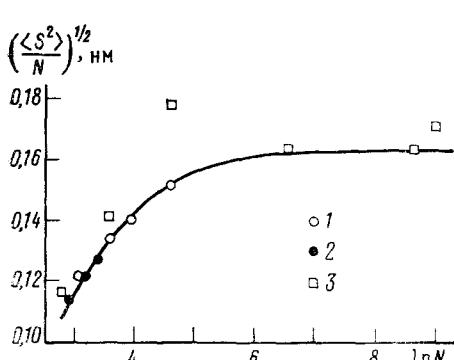


Рис. 4

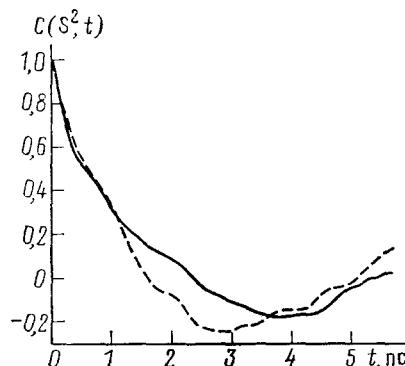


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость  $\langle S^2 \rangle$  цепей полиэтилена в расплаве от числа углеродных атомов  $N$ : 1 и 2 — результаты МК-расчетов из [102–105] и [101] соответственно, 3 — эксперимент [106–108]; сплошная кривая — аналитический расчет

Рис. 5. Автокорреляционная функция квадрата радиуса инерции цепи *n*-декана [111]. Сплошная кривая — МД-расчет для расплава, пунктир — расчет методом броуновской динамики для отдельной цепи

Более детальные расчеты поворотно-изомерного состава проводили для жидких олигомеров полиэтилена методом МК [103, 104]. Определяли не только содержание отдельных *T*- и *G*-изомеров, но и содержание их различных комбинаций типа *TT*, *GG*, *TG*, *TTT* и др. Отметим, что такие сведения научились не так давно извлекать из ИК- и КР-спектров. Сопоставление результатов машинного моделирования [103, 104] для жидких углеводородов  $C_{21}$ ,  $C_{51}$  и  $C_{101}$  с данными, полученными методом ИК-спектроскопии, и с данными аналитического расчета для невозмущенных цепей показало во всех случаях неплохое количественное совпадение. Это говорит о том, что и локальная конформационная структура гибких цепей в блоке мало чем отличается от структуры гауссового клубка.

Перечисленные выше факты являются наиболее убедительными доказательствами «теоремы Флори», которые дал машинный эксперимент.

## 2. Корреляция в жидких полимерах

О радиусе корреляции флюктуаций плотности уже говорилось; по данным МК-расчета [65], для жидких углеводородов  $\xi < 1$  нм. Расчеты функций радиального распределения [100] также показывают, что  $g(r) \approx 1$  при  $r \geq 0,7$  нм. Первый максимум  $g(r)$  в углеводородной жидкости, отвечающий первой координационной сфере, найден при 0,4 нм, что хорошо согласуется с экспериментом по дифракции рентгеновских лучей. Кроме того, в работе [100] определена корреляционная функция

ориентаций межмолекулярных пар С—С-связей. Оказалось, что ориентационная корреляция полностью пропадает уже на расстояниях  $>0,5$  нм. Аналогичный результат получили в [112] методом МД для полиэтилена при плотности 774 кг/м<sup>3</sup>. При  $r \leq 0,5$  нм наблюдали слабую тенденцию к перпендикулярной укладке сегментов.

Установлено, что уже при  $\rho > 0,5$ , и тем более в блочном состоянии, полимерные клубки перекрываются практически нацело [87, 113].

До сих пор не вполне выяснен вопрос о взаимопроникновении клубков на плоскости. Имеющиеся результаты машинных расчетов не однозначны. Данные работы [114] указывают на тенденцию двумерных клубков к сегрегации, что согласуется с предложением, высказанным в [43]. Однако такой вывод противоречит другим машинным экспериментам [67, 115] и теоретическому рассмотрению [85, 86] в рамках метода скейлинга.

Релаксационное поведение углеводородов в расплаве исследовали методом МД [109—111]. Расчеты [111] автокорреляционных функций размеров клубков для жидкого  $n$ -декана

Таблица 1

Доли *гомо*-изомеров связей С—С и времена конформационных *транс*-*гомо*-переходов в жидком  $n$ -декане при 481 К [111]

Номер связи С—С в цепи	$\rho_G$	$\Delta t$ , пс
2 и 8	0,45	1,9
3 и 7	0,36	2,1
4 и 6	0,34	2,4
5	0,44	1,7

показали (рис. 5), что АФ величин  $S^2$  и  $R^2$  спадают до нуля за время  $\sim 1,5\tau$  (2—3 пс). Следовательно, несмотря на высокую вязкость срезы, размеры клубков релаксируют довольно быстро. Включение в расчет сильного притяжения звеньев снижает скорость спада АФ [116], но в гораздо меньшей степени, чем для цепи в разбавленном растворе. Интересно отметить, что АФ, рассчитанные в [111] методом МД, удалось практически количественно воспроизвести методом броуновской динамики для отдельной цепи при соответствующем подборе коэффициента трения метиленовой группы [28]. Этот результат также показан на рис. 5. Конечно, имитация плотной системы одной макромолекулой в методе БД не годится для изучения явлений, связанных с топологическими эффектами, возникающими из-за перепутанности цепей в жидком полимере. К числу таких явлений относится диффузия цепей, рассматриваемая в следующем разделе обзора.

Понятно, что, в отличие от низкомолекулярных жидкостей, в жидких полимерах имеются особого рода корреляции, обусловленные сильной (химической) связью соседних по цепи звеньев. Роль этих корреляций можно проследить, рассчитав пространственно-временную корреляционную функцию Ван Хова  $G(r, t)$  (ее фурье-образ определяет дифференциальное сечение когерентного рассеяния [22]). Эту функцию удобно разбить на две части:  $G(r, t) = G_d(r, t) + G_s(r, t)$ , где  $G_d(r, t)$  — плотность вероятности обнаружения в момент времени  $t$  на расстояние  $r$  от данной частицы любой другой частицы, а  $G_s(r, t)$  — обнаружения той же частицы. Заметим, что  $G_d(r, t)$  описывает эволюцию во времени функции радиального распределения, и  $G_d(r, 0) \equiv g(r)$ . Расчеты  $G_d$  и  $G_s$  проводили методом МД для системы из 20 гибких 16-звенных цепей при  $\rho = 0,8$  [117]. Взаимодействие звеньев описывали отталкивательной частью потенциала (8). На рис. 6 представлены функции  $g(r)$  и  $G_d(r, t)$  в различные моменты времени. Высокий первый пик (с высотой  $\approx 11$ ) на кривой  $g(r)$  при  $r=1$  отвечает ближайшим по цепи (связанным) мономерам, разделенным связями единичной длины. Последующие максимумы отвечают различным координационным оболочкам. В области  $r > 4$  осцилляции  $g(r)$  фактически полностью затухают, что также характерно для простых низкомолекулярных жидкостей [22]. Таким образом, основная специфика равновесной структуры жидкого полимера заключается в наличии на кривой  $g(r)$  интенсивного «валентного» пика. Можно было бы ожидать, что многочисленные связи в цепях должны сильно влиять на динамику распада парных корреляций плотности. Од-

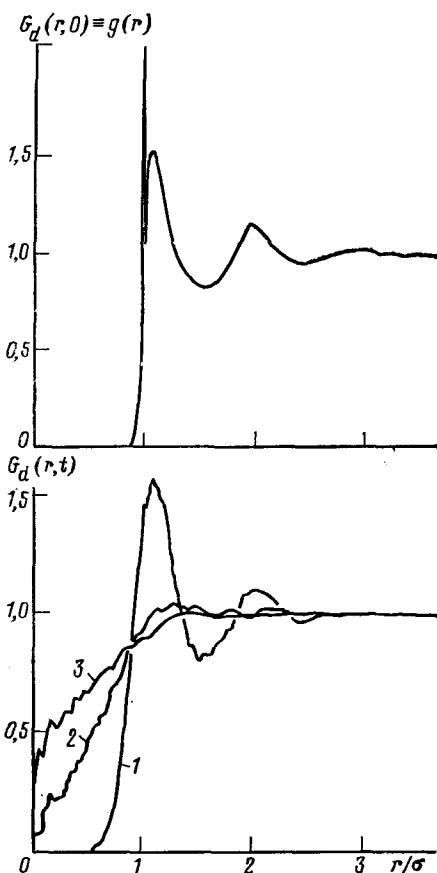


Рис. 6

нако, как видно из рис. 6, уже при  $t > 0,2 \tau$  от «валентного» пика на кривой  $G_d(r, t)$  остается лишь едва заметный след. С ростом  $t$  размываются и постепенно исчезают и другие пики. Тем не менее, даже при  $t \approx \tau$  заметна ячейка ближнего порядка, образованная частицами первой координационной сферы. Еще дольше сохраняется область запрещенного объема при малых  $r$ . Однако за время  $t > 4\tau$  начальная структура  $G_d(r, t)$  в значительной мере распадается, и при  $t \gg \tau$  для всех расстояний  $G_d(r, t) = 1$ , т. е. любые взаимные положения частиц равновероятны. При этом автокорреляционная функция  $G_s(r, t)$ , описывающая самодиффузию частиц, следует гауссовому закону.

### 3. Рептационное движение

Для описания диффузии гибких цепей в плотных средах, где они сильно переплетены, де Жен [118] предложил эвристическую модель, получившую название «модели рептации». Наглядно движение цепи можно представить, используя понятие об эффективной трубке: предполагается, что в любой момент времени каждая цепь как бы заключена в некоторую «трубку» из пространственных ограничений, формируемых другими цепями системы. Макромолекула диффундирует внутри этой трубки за счет локальных конформационных перестроек — «дефектов», которые перемещаются преимущественно вдоль контура цепи. Такое мелкомасштабное (фактически одномерное) движение — основа рептационной модели.

Одним из максимальных характерных времен процесса является время  $t_R \sim N^3$ , за которое цепь проходит вдоль трубки расстояние порядка ее контурной длины. При  $t \sim t_R$  движение звеньев описывается зависимостью  $\langle \Delta r^2 \rangle \sim (t/N)^{1/2}$ . Для времен, гораздо меньших  $t_R (t \leq t_R/N)$ ,

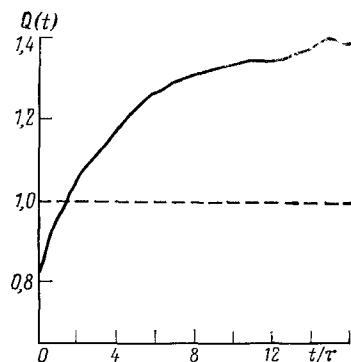


Рис. 7

Рис. 6. Радиальная функция распределения плотности частиц и функция Ван Хова для полимерной жидкости в различные моменты времени  $t$ : 1 —  $0,2$ , 2 —  $1$ , 3 —  $2\tau$

Рис. 7. Зависимость от времени функции  $Q(t)$ , определяющей отношение смещений полимерных звеньев вдоль и поперек контура цепи. Расчет выполнен методом молекулярной динамики для плотной полимерной жидкости [117]

когда среднее смещение любого звена  $\langle \Delta r^2 \rangle^{1/2}$  соизмеримо с эффективным диаметром трубы  $d_t$ , должен наблюдаться особый режим «локальных рептаций», в котором  $\langle \Delta r^2 \rangle \sim t^{1/4}$ . Наконец, при очень малых  $t$  движение звеньев контролируется лишь внутрицепными связями, а не межмолекулярными взаимодействиями, что отвечает обычной модели Рауза, т. е.  $\langle \Delta r^2 \rangle \sim t^{1/2}$ .

Экспериментальное наблюдение рептаций в жидких полимерах — чрезвычайно сложная задача. Поэтому пока все еще нет прямых однозначных данных, подтверждающих или опровергающих постулированный рептационный механизм. В ряде недавних работ [68, 98, 119–123] предпринята попытка обнаружить рептации динамическим методом МК [59, 61]. Однако при моделировании расплавов этого сделать не удалось. На наш взгляд, неудача объясняется по меньшей мере двумя причинами. Во-первых, в указанных работах рассматривались недостаточно плотные системы ( $\rho < 0,7$ ). Поскольку для проявления рептационного движения величина  $\langle \Delta r^2 \rangle^{1/2}$  должна быть близкой к  $d_t$ , то с учетом оценки  $d_t \approx (\sigma \rho)^{-1/2}$  ( $\sigma$  — диаметр мономера) становится ясным, что при малых  $\rho$  трудно воспроизвести нужный режим в численном эксперименте. Во-вторых, при моделировании полимеров динамическим методом МК движение макромолекулы осуществляется за счет последовательных перестроек небольших участков цепей. При этом оказывается, что для цепей с объемными взаимодействиями и жесткими связями скорость перемещения звеньев вдоль контура цепи очень мала. Поэтому рептационный механизм практически не реализуется. Сказанное подтверждают результаты работы [121], где рептационное движение наблюдали, лишь допустив перекрывания мономеров внутри одной и той же цепи. По той же причине нельзя признать удовлетворительными и расчеты [122] для отдельной макромолекулы без объемных взаимодействий, движущейся внутри регулярной сетки препятствий, моделируемых правильной кубической решеткой. Более того, возникновение рептационного движения в среде регулярных ограничений вообще представляется сомнительным.

Авторы [68, 98, 119, 120] сообщили, что им удалось обнаружить переход от раузовского режима ( $\langle \Delta r^2 \rangle \sim t^{1/2}$ ) к рептационному ( $\langle \Delta r^2 \rangle \sim t^{1/4}$ ) после «замораживания» движения всех цепей в расплаве за исключением одной пробной цепи. Мы хотели бы обратить внимание на необоснованность такого вывода. В самом деле, при случайному возникновении «замороженной сетки» весьма велика вероятность того, что подвижная цепь оказывается заключенной внутри замкнутой со всех сторон ячейки (а не в открытой с двух концов трубке), что, естественно, резко затормаживает движение.

Рептации цепей в расплаве изучали также методом МД [117]. Этот метод лишен указанного выше недостатка, присущего методу МК, и поэтому он дает более объективное описание динамического поведения. В [117] для плотной системы из 20 гибких цепей ( $N=16$ ,  $\rho=0,8$ ) рассматривали средние квадраты смещения звеньев  $\langle \Delta r^2 \rangle$  и ортогональные компоненты смещения вдоль контура цепи (тангенциальный компонент  $\Delta r_{||}$ ) и поперек контура (нормальный компонент  $\Delta r_{\perp}$ ). Ясно, что  $\langle \Delta r^2 \rangle = \langle \Delta r_{||}^2 \rangle + 2\langle \Delta r_{\perp}^2 \rangle$  и, следовательно, для изотропного движения отношение  $Q = \langle \Delta r_{||}^2 \rangle / \langle \Delta r_{\perp}^2 \rangle$  всегда равно единице. Для сравнения с расплавом в [117] рассмотрена также отдельная цепь. Расчет показал, что для отдельной цепи из-за наличия жестких связей движение звеньев в тангенциальном направлении подавлено, а преимущество имеет нормальная составляющая, поэтому всегда  $Q \leq 1$ . Аналогичное поведение характерно и для цепей в расплаве при малых временах  $t \ll t$ . При этом динамические свойства определяются в основном лишь цепной структурой макромолекул, а не их взаимодействием. Однако при  $t \geq 1,2 t$ , когда каждое звено в расплаве успевает пройти достаточно большое расстояние  $\sim d_t$ , препятствия из окружающих цепей, возникающие при движении в поперечном направлении, заставляют звенья перемещаться преимущественно вдоль контура цепи, в результате  $Q > 1$ . Такая картина хорошо

прослеживается на рис. 7. Конечно, при очень больших временах движение должно быть изотропным.

Итак, динамический численный эксперимент показывает, что в полимерной жидкости имеется преимущественный тип движения звеньев цепи вдоль ее контура. Это движение целиком определяется специфическими межцепными взаимодействиями и может быть отождествлено с локальными рептациями в расплаве. С общей точки зрения ситуация довольно необычна: в системе, обладающей изотропной структурой, имеется локальная анизотропия движения частиц.

## V. ЧАСТИЧНО УПОРЯДОЧЕННЫЕ СИСТЕМЫ

### 1. Жидкокристаллические полимеры

В последние годы резко расширились области практического использования полимерных жидкких кристаллов и наметились новые перспективные пути их применения. Эти обстоятельства стимулировали теоретические исследования условий возникновения и физических свойств жидкокристаллических систем.

Возможность перехода в жидкокристаллическую фазу связана не столько с большой длиной полимерной цепи, сколько с ее жесткостью, характеризуемой статистическим сегментом Куна  $A$ . Если  $A \gg \sigma$  ( $\sigma$  — поперечник цепи), то при определенных условиях может происходить ориентационное упорядочение. Полибензамиид, полибензилглутамат, эфиры целлюлозы — типичные примеры мезогенных макромолекул, для которых  $A \gg \sigma$ .

Существует два главных подхода к теоретическому описанию ориентационного упорядочения макромолекул: метод Онзагера [124], в котором используется вириальное разложение свободной энергии разреженного газа жестких стержней, и метод Флори [125], основанный на решеточной модели полимера. Современное развитие теории Онзагера дано в [126].

К сожалению, аналитическое рассмотрение редко удается довести до получения численных результатов. Особенно это касается наиболее интересных полужестких цепей, длина которых  $L$  часто соизмерима с  $A$ . Поэтому очевидна необходимость машинной имитации таких систем.

*Равновесные свойства.* Впервые вопрос об условиях перехода в жидкокристаллическое состояние и о конформационных изменениях при ориентационном упорядочении полужестких цепей решался методом МК в работе [127]. Рассматривались цепи со свободным внутренним вращением, состоящие из  $N$  жестких звеньев единичного диаметра  $\sigma$ , соединенных связями единичной длины под заданным углом  $\alpha$ . Угол  $\alpha$  выбирали таким, что параметр локальной асимметрии  $A/\sigma$  был равен 57,7, а критериальный параметр Флори  $f$  равнялся 0,074, что воспроизвело значение  $f$  для цепи нитроцеллюлозы [13]. Результаты расчета для 40-звенных цепей приведены на рис. 8, где показаны зависимости от среднечисленной плотности  $\rho$  величин  $\langle R^2 \rangle$  и параметр ориентационного порядка  $\eta = (3 \langle \cos^2 \gamma \rangle - 1) / 2$  ( $\gamma$  — угол между вектором  $\mathbf{R}$ , соединяющим концы цепи, и директором образца). Видно, что при малых  $\rho$  параметр  $\eta \approx 0$ , т. е. система изотропна. Заметные изменения  $\eta$  и  $\langle R^2 \rangle$  начинаются лишь при  $\rho \geq 0,1$ , когда эти величины демонстрируют быстрый рост. Увеличение  $\eta$  свидетельствует, что система переходит в жидкокристаллическое состояние (нематического типа). Переход сопровождается удлинением и увеличением жесткости цепей. При  $\rho \rightarrow 1$  получено  $\langle R^2 \rangle \rightarrow L^2$ , такой эффект принципиально отличает поведение полужестких и гибких цепей. Для сравнения на рис. 8 показана концентрационная зависимость  $\langle R^2 \rangle$ , рассчитанная для той же системы 40-звенных цепей, но обладающих высокой гибкостью ( $\alpha = 90^\circ$  и  $A/\sigma = 1$ ). В этом случае картина совершенно противоположная: с ростом  $\rho$  параметр порядка не меняется и близок к нулю, а  $\langle R^2 \rangle$  стремится к  $\langle R_0^2 \rangle$ . Авторы [127] показали, что эффекты упорядочения, наблюдаемые

в системе полужестких макромолекул, слабо зависят от сил притяжения; как и в случае низкомолекулярных жидкокристаллических систем, основную роль играет отталкивательная часть потенциала взаимодействия.

Результаты машинного эксперимента [127] можно сопоставить с теоретическими предсказаниями [126]. Для рассмотренной в [127] модели отношение  $L/A$  равно 0,67, а критическая плотность в точке перехода  $\rho_c$ , оцененная по максимуму производной  $d\eta/d\rho$ , составила 0,23 (при этом  $\eta_c=0,37$ ). В теории [126] для того же отношения  $L/A$  получено  $\rho_c=0,26$  и  $\eta_c=0,41$ . Как видно, согласие с машинным расчетом очень хорошее. Отметим, что теория Флори [125] дает для исследованной в [127] модели заниженное значение критической плотности.

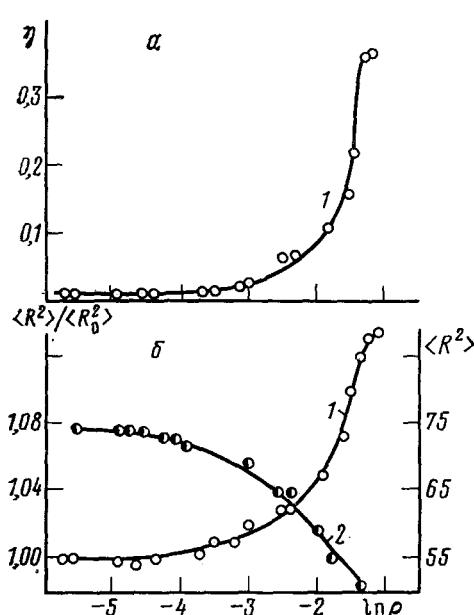


Рис. 8

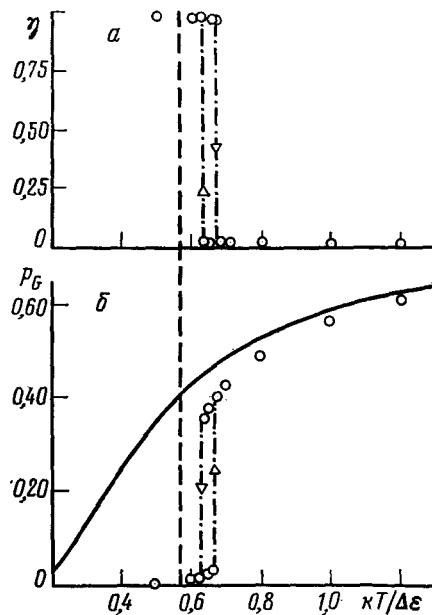


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость от плотности параметра порядка (a) и средних размеров цепей (б): 1 — система полужестких цепей (величина  $\langle R^2 \rangle$  дана по отношению к размерам изолированной цепи), 2 — система гибких цепей [127]

Рис. 9. Зависимость параметра порядка (a) и средней доли гоши-связей (б) от приведенной температуры для решеточной модели жидкого кристалла. Точки — расчет методом Монте-Карло (стрелки указывают направление прямого и обратного переходов), сплошная кривая — расчет по теории Флори, пунктиром указана критическая температура перехода в теории Флори [125]

Теоретическое рассмотрение [124, 126] основано на втором вириальном приближении, и поэтому его применимость ограничена областью сравнительно невысоких концентраций полимера. Напротив, решеточная модель [125] описывает упорядочение в концентрированных системах. Тем не менее МК-расчеты [128] для двумерной решеточной модели при  $\rho=0,952$  выявили существенные отклонения от теории Флори. Недавно те же авторы [129] провели аналогичный расчет для трехмерной системы цепей ( $N=20$ ) на кубической решетке (441 цепь при  $\rho=0,952$ ). Жесткость цепи регулировалась параметром  $\Delta\epsilon$ , определяющим предпочтительность шага вперед на решетке (транс-изомер) по сравнению с шагом в сторону (гоши-изомер). Для каждого  $\Delta\epsilon$  с использованием «квазирептационного» алгоритма [60] было генерировано  $\sim 3,5 \cdot 10^6$  конфигураций. Результаты расчета  $\eta$  и средней доли гоши-связей  $\rho_g$  представлены на рис. 9. Эти величины могут быть также найдены в рамках решеточной теории [125], согласно которой при  $N=20$  в отсутствие незанятых мест на решетке критическая температура пере-

хода  $kT/\Delta\varepsilon_c=0,56$ . Расчет методом МК показывает, что с уменьшением  $kT/\Delta\varepsilon$  (т. е. при увеличении жесткости цепей) в точке  $kT/\Delta\varepsilon_c=0,64$  происходит резкий переход: цепи практически полностью разворачиваются и упорядочиваются. Как видно, в трехмерном случае имеется удовлетворительная корреляция между критическими значениями  $kT/\Delta\varepsilon_c$ , которые получаются в теории [125] и в машинном эксперименте. С другой стороны, машинный расчет обнаруживает явление гистерезиса: обратный переход из упорядоченного в неупорядоченное состояние происходит в другой точке  $kT/\Delta\varepsilon_c'=0,68$ . Описание такого поведения лежит вне рамок теории [125].

Следует подчеркнуть, что в рассмотренных выше примерах упорядочение жестких цепей осуществлялось без всякого участия сил притяжения, только за счет упаковочных эффектов. В ряде случаев упаковочные эффекты могут быть причиной ориентационного упорядочения гибкоцепных полимеров. Для этого достаточно ограничить подвижность цепей в пространстве. Машинные эксперименты показывают [130—132], что гибкие цепи, «привязанные» одним из концов к непроницаемой поверхности (например, в результате сильной адсорбции концевой полярной группы или химической «прививки»), способны к ориентационному упорядочению исключительно за счет стерических ограничений, зависящих от степени заполнения поверхности. Другая возможность перевода гибких цепей в упорядоченное состояние связана либо с наличием внешних ориентирующих полей, либо с анизотропией сил межмолекулярного взаимодействия [133].

*Динамические свойства.* Работы по моделированию частично упорядоченных полимерных систем методом МК малочисленны. Авторы работы [134] рассмотрели двумерную систему жестких пятицентровых молекул и обнаружили тенденцию к возникновению короткоживущих ассоциатов (кластеров), в которых степень локального порядка выше, чем в среднем по системе. Ассоциация молекул при сближении, по мнению авторов, обязана своим происхождением потенциальным барьерам, препятствующим сдвиговому смещению и стабилизирующими параллельную конфигурацию.

Динамика поведения молекул, имеющих вид бесконечно тонких жестких стержней, исследована в [135]. Хотя сечение стержней было принято равным нулю, они не могли пересекать друг друга. В зависимости от приведенной плотности  $\rho^*=NL^3/V$  (где  $N$  — число стержней с длиной  $L$  в объеме  $V$ ) рассчитывали АФ скоростей и коэффициенты самодиффузии  $D=(D_{\parallel}+2\cdot D_{\perp})/3$ , где  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  — коэффициенты диффузии в продольном и поперечном направлениях. Показано, что за время между двумя столкновениями движение является свободным, а не диффузионным. При малых  $\rho^*$  транспортные свойства хорошо описываются кинетической теорией Энскога [22]. Однако при  $\rho^* \geq 8$  такое рассмотрение перестает быть справедливым. Для этой области плотностей найдено, что коэффициент вращательной диффузии стержней падает как  $(\rho^*)^{-2}$  или как  $L^{-6}$  в согласии с теорией Дои и Эдвардса [136].

При изучении поступательного движения был получен довольно неожиданный результат. Оказалось, что в достаточно плотной системе с ростом  $\rho^*$  происходит не уменьшение  $D$  и  $D_{\parallel}$ , как это, казалось бы, должно быть, а напротив, их увеличение (табл. 2). Такое поведение связано с тем, что в системе бесконечно тонких стержней изменение компоненты скорости вдоль оси стержня может произойти лишь после изменения скорости вращения в результате столкновения. Однако при высокой плотности и больших временах максимальный вклад в соответствующую часть АФ скорости  $C(v_{\parallel}, t)$  дают только те стержни, у которых вращательная составляющая движения минимальна. Хотя доля таких частиц в системе может быть малой, тем не менее с ростом  $\rho^*$  они играют все более ощутимую роль. Поэтому чем выше  $\rho^*$ , тем в большей степени  $D$  и  $D_{\parallel}$  определяются частицами с максимальной компонентой продольной скорости.

Таблица 2

Коэффициент диффузии стержней, а также его продольная и поперечная компоненты при различных значениях приведенной плотности [135]

$\rho^*$	$D$	$D_{\parallel}$	$D_{\perp}$	$\rho^*$	$D$	$D_{\parallel}$	$D_{\perp}$
1	2,40	2,59	2,30	16	0,24	0,50	0,11
2	1,16	1,37	1,05	24	0,21	0,49	0,073
4	0,61	0,82	0,51	32	0,20	0,50	0,049
6	0,44	0,60	0,36	40	0,23	0,64	0,031
8	0,34	0,53	0,25	48	0,34	0,97	0,025

## 2. Действие ориентирующих полей

Авторы работы [137] методом МД исследовали влияние ориентирующего поля на гибкие шестизвездные цепочки в плотной системе. На каждую связь действовал ориентирующий квадрупольный потенциал  $U = -K \cdot \cos^2 \gamma$ , где  $\gamma$  — угол между вектором связи  $\mathbf{b}$  и направлением поля. Показано, что упорядоченность в системе возрастает с увеличением  $K$ , и при  $K \approx 10 kT$  параметр порядка  $\eta$  близок к 1.

Расчеты ориентационных АФ векторов  $\mathbf{b}$  указали на анизотропию релаксационных свойств, которая проявляется в разной скорости спада компонент АФ: вдоль поля ( $C_{\parallel}$ ) и в поперечном направлении ( $C_{\perp}$ ). Оказалось, что с ростом  $K$  соответствующие характеристические времена ведут себя по-разному:  $t_{\parallel}$  растет, а  $t_{\perp}$  падает. Это связано с наличием двух механизмов ориентационной подвижности: 1) быстрых вращательно-колебательных движений  $\mathbf{b}$  в потенциальной яме, образованной полем, и 2) переходов через потенциальный барьер, разделяющий два равновесных положения  $\mathbf{b}$  (параллельное и антипараллельное полю). Для релаксации  $C_{\parallel}$  необходимы переходы именно через этот барьер, частота которых понижается при увеличении  $K$ . Напротив, релаксация  $C_{\perp}$  не требует преодоления барьера; для этого достаточно колебания на дне потенциальной ямы, а их частота увеличивается с ростом крутизны потенциала.

Молекулярная динамика жидких алканов изучалась в поле внешних сжимающих и сдвигающих сил [138]. Рассматривали внутримолекулярные колебательные и вращательные движения. Установлено, что внешние силы вызывают лишь переориентацию молекул, но не изменяют распределение по конформационным состояниям. Авторы заключили, что в реальных экспериментах по изучению двойного лучепреломления в потоке (динамооптический эффект Максвелла) конформационный состав коротких углеводородных цепочек не должен заметно меняться по сравнению со статической системой в отсутствие сдвиговых напряжений.

Деформацию цепей полиэтилена при их растяжении за концы изучали методом МК [139]. Был подтвержден «изоэнергетический механизм» удлинения, по которому начальное удлинение происходит за счет перераспределения конформеров в цепи, а изменение конформационного состава начинается лишь при больших кратностях вытяжки ( $\sim 0,6$ ).

## 3. Ротационно-кристаллическое состояние

В ротационном кристалле возможно вращение молекул вокруг их длинных осей, в то время как сами оси сохраняют упорядоченное расположение. Такое состояние характерно для нормальных парафинов. Машинное моделирование ротационного кристалла проводили методом МД [140]. Рассматривалась система из молекул  $C_{10}H_{22}$ , у которых крайние атомы Н удерживались вблизи противоположных границ ячейки (призма с высотой 1,3 нм) гармоническим потенциалом. Цепи, ограничивающие ячейку по осям  $x$  и  $y$ , были неподвижны, а 17 внутренних цепей перемещались в соответствии с уравнениями Ньютона. Взаимодействие атомов С и Н описывалось атом-атомными потенциалами. После

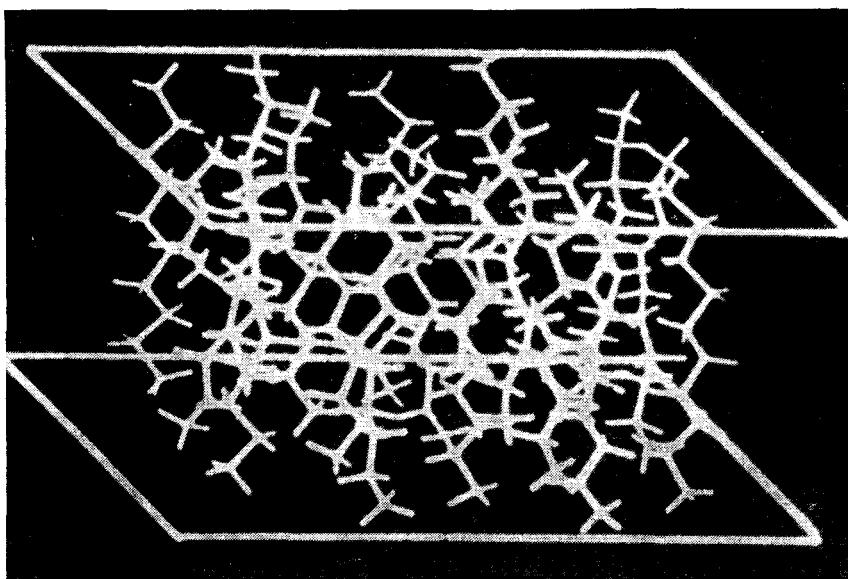


Рис. 10. Кадр из кинофильма, демонстрирующего динамику изменения конфигурации углеводородного ротационного кристалла [40]. Концы цепей удерживаются возле двух противоположных плоскостей гармоническим потенциалом. Неподвижные цепи, ограничивающие ячейку, не представлены; изображены лишь связи между атомами С и Н, но не сами атомы

окончания начального периода релаксации проводили численные эксперименты для интервалов времени  $\sim 7$  пс (что отвечает примерно трем характерным единицам времени  $\tau$ ). Расчет показал, что при температуре 205—269 К реализуется ротационно-кристаллическое состояние, в котором внутренние цепи парафинов в ячейке вращаются. При 205 К амплитуда крутых колебаний торсионных углов С—С возле равновесия достигает  $60^\circ$ , а при 269 К —  $120^\circ$ .

Авторы работы [40] отсняли кинофильм с графического дисплея ЭВМ, на который выводились конфигурации ротационного кристалла в последовательные моменты времени. Фильм позволяет в буквальном смысле увидеть и проанализировать все детали движения атомов в системе (рис. 10). Такого рода визуализация информации является мощным средством наглядного описания сложных молекулярных моделей в ходе динамического машинного эксперимента.

\* \* \*

\*

Примеры использования метода машинного эксперимента, рассмотренные в данном обзоре, далеко не исчерпывают те многочисленные задачи, которые решаются с его помощью в химии и физике полимеров. Дополнительно можно упомянуть работы по изучению на ЭВМ химических макромолекулярных реакций [41] и явлений гелеобразования [42, 43], структуры и механических свойств полимерных сеток [44, 45], механизма разрушения твердых полимеров [46], кинетики кристаллизации [47], топологических эффектов в полимерах [48, 49]. Предпринимаются первые попытки моделирования неравновесных систем [150, 151] и сложных макромолекулярных объектов биологического происхождения, например, биомембран [130—132, 152—157]. Машинный эксперимент зачастую является здесь единственным источником уникальной информации. В последнее время начались интенсивные работы по математическому моделированию биополимеров: полипептидов и глобулярных белков в процессе их функционирования [10, 11, 158—183], а также полинуклеотидов [184—189].

Дальнейший прогресс в области имитационного моделирования молекулярных систем следует, по-видимому, связывать не столько с развитием самих численных методов, сколько с решением сугубо инженерных проблем конструирования многопроцессорных компьютеров специального назначения. Идеальным вариантом при изучении системы из  $N$  взаимодействующих частиц было бы использование вычислительного устройства, имеющего такое же число  $N$  параллельно работающих микропроцессоров, каждый из которых проводит вычисления лишь для одной частицы. О расчетах на специализированных ЭВМ подобного рода уже сообщалось в литературе [190, 191]. Значительных успехов удается достичь при использовании ЭВМ с векторным процессором [192, 193]. Определенные надежды на качественное повышение эффективности численного моделирования ряда систем связывают сейчас и с перспективой создания компьютера на основе так называемого принципа обратимого ячеичного автомата [194, 195].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Wall F. T., Hiller L. A., Wheeler D. J. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, № 6, p. 1036.
2. Wall F. T., Windwer S., Gans P. J. In: Methods in Computational Physics. N. Y.: Acad. Press, 1963, v. 1, p. 217.
3. Дащевский В. Г. В кн.: Органическая химия. Итоги науки и техники. М.: Изд. ВИНИТИ, 1975, т. 1, с. 5.
4. Халатур П. Г., Папулов Ю. Г. «Машинный эксперимент» в конформационном анализе полимеров. Калинин: Изд. Калининского гос. ун-та, 1982.
5. Lal M., Spencer D. Molec. Phys., 1971, v. 22, № 4, p. 649.
6. Халатур П. Г., Степанян А. Е., Папулов Ю. Г., Высокомолек. соед., 1978, т. A20, № 4, с. 832.
7. Халатур П. Г. Там же, 1979, т. A21, № 12, с. 2687.
8. Дащевский В. Г., Рабинович А. Б. Там же, 1983, т. A25, № 3, с. 544.
9. Kuchanov S. I., Keshtou M. L., Khalatur P. G., Vasnev V. A., Vinogradova S. V., Korshak V. V. Makromol. Chem., 1983, v. 184, № 1, p. 105.
10. Karplus M., McCammon J. A. Ann. Rev. Biochem., 1983, v. 52, p. 263.
11. Levitt M. Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol., 1983, v. 47, pt 1, p. 251.
12. Jordan R. C., Brant D. A., Cesaro A. Biopolymers, 1978, v. 17, № 11, p. 2617.
13. Павлов А. С., Марченко Г. Н., Плетнева С. Г., Папулов Ю. Г., Храпковский Г. М., Халатур П. Г. Высокомолек. соед., 1984, т. A26, № 11, с. 2319.
14. Kratky K. W., Schreiner W. J. Comput. Phys., 1982, v. 47, № 2, p. 313.
15. Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 6, p. 1087.
16. Методы Монте-Карло в статистической физике/Под ред. К. Биндера. М.: Мир, 1982.
17. Pangali C., Rao M., Berne B. J. Chem. Phys., Letters, 1978, v. 55, № 6, p. 413.
18. Rao M., Berne B. J. J. Chem. Phys., 1979, v. 71, № 1, p. 129.
19. Rossky P. J., Doll J. D., Friedman H. L. Ibid., 1978, v. 69, № 10, p. 4628.
20. Ceperley D., Kalos M. H., Lebowitz J. L. Phys. Rev. Letters, 1978, v. 41, № 5, p. 313.
21. Ceperley D., Kalos M. H., Lebowitz J. L. Macromolecules, 1981, v. 14, № 5, p. 1472.
22. Резибау П., Де Ленер М. Классическая кинетическая теория жидкостей и газов. М.: Мир, 1980.
23. Ostrowsky N., Peyraud J. J. Chem. Phys., 1982, v. 77, № 4, p. 2081.
24. Лагарыков А. Н., Сергеев В. М. Успехи физ. наук, 1978, т. 125, № 3, с. 409.
25. Балабаев Н. К. Моделирование движения молекул с жесткими связями. Препринт. Пущино: Изд. НЦБИ АН СССР, 1981.
26. Ryckaert J. P., Ciccotti G., Berendsen H. J. C. J. Compt. Phys., 1977, v. 23, № 3, p. 327.
27. Andersen H. C. Ibid., 1983, v. 52, № 1, p. 24.
28. Van Gunsteren W. F., Berendsen H. J. C., Rullmann J. A. C. Molec. Phys., 1981, v. 44, № 1, p. 69.
29. Allison S. A., McCammon J. A. Biopolymers, 1984, v. 23, № 1, p. 167.
30. Berkowitz M., Morgan J. D., McCammon J. A. J. Chem. Phys., 1983, v. 78, № 8, pt 1, p. 3256.
31. Meakin P., Metiu H., Petschek R. G., Scalapino D. J. Ibid., 1983, v. 79, № 4, p. 1948.
32. Bigot B., Jorgensen W. L. Ibid., 1981, v. 75, № 4, p. 1944.
33. Robertus D. W., Berne B. J., Chandler D. J. Ibid., 1979, v. 70, № 8, p. 3395.
34. Bruns W., Bansal R. Macro IUPAC, 1979, v. 2, p. 981.
35. Bishop M., Kalos M. H., Frisch H. L. J. Chem. Phys., 1979, v. 70, № 3, p. 1299.
36. Rapaport D. C. Ibid., 1979, v. 71, № 8, p. 3299.
37. Даринский А. А., Готлиб Ю. Я., Неелов И. М., Балабаев Н. К. Высокомолек. соед., 1980, т. A22, № 1, с. 123.
38. Gotlib Yu. Ya., Balabaev N. K., Darinskii A. A., Neelov I. M. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 602.

39. *Brunis W., Bansal R. J. Chem. Phys.*, 1981, v. 74, № 3, p. 2064.

40. Павлов А. С., Плетнева С. Г., Халатур П. Г. В кн.: Расчетные методы в физической химии. Калинин: Изд. Калининского гос. ун-та, 1985, с. 97.

41. *Jeon S. H., Oh I. J., Rec T. J. Phys. Chem.*, 1983, v. 87, № 15, p. 2890.

42. *Rapaport D. C. J. Phys.*, 1978, v. A11, № 8, p. L-212.

43. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

44. *Baumgärtner A. J. Phys.*, 1980, v. A13, № 3, p. L-39.

45. *LeGuillou J. C., Zinn-Justin J. Phys. Rev. Letters*, 1977, v. 39, № 2, p. 95.

46. *Cotton J. P. J. Phys. Letters*, 1980, v. 41, № 9, p. 231.

47. *Baumgärtner A. Ibid.*, 1984, v. 45, № 11, p. 515.

48. *Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca: Cornell University Press, 1953.

49. Гриццов А. Г., Мазо М. А. Высокомолек. соед., 1982, т. Б24, № 9, с. 662.

50. *Ryckaert J. P., Bellemans A., Ciccotti G. Molec. Phys.*, 1981, v. 44, № 6, p. 979.

51. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.

52. Балабаев Н. К., Гриццов А. Г. Высокомолек. соед., 1981, т. Б23, № 2, с. 121.

53. *Weber T. A., Helfand E. J. Phys. Chem.*, 1983, v. 87, № 15, p. 2881.

54. *Helfand E., Wasserman Z. R., Weber T. A. Macromolecules*, 1980, v. 13, № 3, p. 526.

55. Гриццов А. Г., Мазо М. А. В сб.: Математические методы для исследования полимеров. Пущино: Изд. НЦБИ АН СССР, 1983, с. 32.

56. Плетнева С. Г., Хижняк С. Д., Халатур П. Г. В кн.: Свойства веществ и строение молекул. Калинин: Изд. Калининского гос. ун-та, 1984, с. 43.

57. *Muthukumar M. J. Stat. Phys.*, 1983, v. 30, № 2, p. 457.

58. *Fixman M. Physica*, 1983, v. A118, № 1/3, p. 422.

59. *Verdier P. H., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys.*, 1962, v. 36, № 1, p. 227.

60. *Wall F. T., Mandel F. Ibid.*, 1975, v. 63, № 11, p. 4592.

61. *Baumgärtner A., Binder K. Ibid.*, 1979, v. 71, № 6, p. 2541.

62. *Khatalur P. G., Pletneva S. G., Papulov Yu. G. J. Phys. Letters*, 1982, v. 43, № 18, p. 683.

63. Халатур П. Г., Плетнева С. Г. Высокомолек. соед., 1982, т. Б24, № 6, с. 449.

64. *Birshtein T. M., Skvortsov A. M., Sariban A. A. Polymer*, 1983, v. 24, № 9, p. 1145.

65. Халатур П. Г., Павлов А. С., Папулов Ю. Г. Журн. физ. химии, 1983, т. 57, № 7, с. 1719.

66. *Daoud M., Cotton J. P., Farnoux B., Jonnink G., Sarma G., Benoit H., Duplessix R., Picot C., De Gennes G.-P. Macromolecules*, 1975, v. 8, p. 804.

67. Халатур П. Г., Плетнева С. Г., Папулов Ю. Г., Павлов А. С. В кн.: Математические методы для исследования полимеров/Под ред. Лифшица И. М., Молчанова А. М. Пущино: Изд. НЦБИ АН СССР, 1982, с. 82.

68. *Kremer K. Macromolecules*, 1983, v. 16, № 10, p. 1632.

69. *Curro J. G. J. Chem. Phys.*, 1974, v. 61, № 3, p. 1203.

70. Сарiban A. A., Бирштейн Т. М., Скворцов А. М. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 6, с. 1404.

71. *Bishop M., Ceperley D., Frisch H. L., Kalos M. H. J. Chem. Phys.*, 1981, v. 75, № 11, p. 5538.

72. Халатур П. Г., Плетнева С. Г. Высокомолек. соед., 1982, т. А24, № 3, с. 472.

73. *Bishop M., Kalos M. H., Sokal A. D., Frisch H. L. J. Chem. Phys.*, 1983, v. 79, № 7, p. 3496.

74. *Okamoto H. Ibid.*, 1983, v. 79, № 8, p. 3976.

75. Плетнева С. Г., Халатур П. Г. Журн. физ. химии, 1983, т. 57, № 9, с. 2236.

76. *Brender C., Lax M., Windwer S. J. Chem. Phys.*, 1981, v. 74, № 4, p. 2576.

77. *Brender C., Lax M., Windwer S. Ibid.*, 1984, v. 80, № 2, p. 886.

78. *Bellemans A., Janssens M. Macromolecules*, 1974, v. 7, № 6, p. 809.

79. *Janssens M., Bellemans A. Ibid.*, 1976, v. 9, № 2, p. 303.

80. *Baumgärtner A. J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, № 2, p. 871.

81. Халатур П. Г. В кн.: Свойства веществ и строение молекул. Калинин: Изд. Калининского гос. ун-та, 1980, с. 96.

82. *Rapaport D. C. Macromolecules*, 1974, v. 7, № 1, p. 64.

83. *Khokhlov A. R. J. Phys.*, 1977, v. 38, № 7, p. 845.

84. *Olaj O. F., Pelinka K. H. Makromol. Chem.*, 1976, v. 117, № 11, p. 3413.

85. Халатур П. Г., Хохлов А. Р. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 6, с. 1357.

86. *Grosberg A. Yu., Khatalur P. G., Khokhlov A. R. Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1982, v. 3, № 10, p. 709.

87. Халатур П. Г. Высокомолек. соед., 1980, т. Б22, № 6, с. 406.

88. *Witten T. A., Prentis J. J. J. Chem. Phys.*, 1982, v. 77, № 8, p. 4247.

89. Павлов А. С. В кн.: Свойства веществ и строение молекул. Калинин: Изд. Калининского гос. ун-та, 1982, с. 83.

90. *Curro J. G. J. Chem. Phys.*, 1976, v. 64, № 6, p. 2496.

91. *Okamoto H., Bellemans A. J. Phys. Soc. Japan*, 1979, v. 47, № 3, p. 955.

92. *Okamoto H., Itoh K., Araki T. J. Chem. Phys.*, 1983, v. 78, № 2, p. 975.

93. *Khatalur P. G., Pletneva S. G., Papulov Yu. G. Chem. Phys.*, 1984, v. 83, № 1, p. 97.

94. Халатур П. Г., Плетнева С. Г. Высокомолек. соед., 1982, т. А24, № 12, с. 2502.

95. Халатур П. Г., Плетнева С. Г. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, № 9, с. 2316.

96. *Joanny J. F., Grant P., Turkevich L. A. J. Phys.*, 1981, v. 42, № 7, p. 1045.

97. Плетнева С. Г., Марченко Г. Н., Халатур П. Г. Высокомолек. соед., 1984, т. Б26, № 4, с. 287.

98. *Bishop M., Ceperley D., Frisch H. L., Kalos M. H. J. Chem. Phys.*, 1982, v. 76, № 3, p. 1557.

99. Kirste R. G., Lehnens B. R. *Makromol. Chem.*, 1976, v. 177, № 6, p. 1134.

100. Vacatello M., Avitabile G., Corradini P., Tuzi A. *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 73, № 1, p. 548.

101. Avitabile G., Tuzi A. *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, 1983, v. 21, № 11, p. 2379.

102. Khalatur P. G., Papulov Yu. G. *Macro IUPAC*, 1980, v. 3, p. 55.

103. Халатур П. Г. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, № 8, с. 1973.

104. Халатур П. Г., Пахомов П. М., Павлов А. С. Высокомолек. соед., 1983, т. A25, № 8, с. 1667.

105. Халатур П. Г., Павлов А. С., Папулов Ю. Г. Журн. физ. химии, 1983, т. 57, № 1, с. 111.

106. Dettjenmaier M. *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 68, № 5, p. 2319.

107. Lieser G., Fischer E. W., Ibel K. *J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed.*, 1975, v. 13, № 1, p. 39.

108. Schelten J., Ballard D. G. H., Wignall G. D., Longman G., Schmatz W. *Polymer*, 1976 v. 17, № 9, p. 751.

109. Ryckaert J. P., Bellemans A. *Chem. Phys. Letters*, 1975, v. 30, № 2, p. 123.

110. Weber T. A. *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, № 6, p. 2347.

111. Ryckaert J. P., Bellemans A. *J. Chem. Soc. Faraday Disc.*, 1978, № 66, p. 95.

112. Weber T. A., Helfand E. *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 71, № 11, p. 4760.

113. Bishop M., Ceperley D., Frisch H. L., Kalos M. H. *Ibid.*, 1980, v. 72, № 5, p. 3228.

114. Baumgärtner A. *Polymer*, 1982, v. 23, № 3, p. 334.

115. Torrie G. M., Barrett J., Whittington S. G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 1979, v. 75, № 2, p. 369.

116. Bishop M., Kalos M. H., Frisch H. L. *J. Chem. Phys.*, 1983, v. 79, № 7, p. 3500.

117. Халатур П. Г., Папулов Ю. Г., Павлов А. С. В кн.: Свойства веществ и строение молекул. Калинин: Изд. Калининского гос. ун-та, 1984, с. 3.

118. De Gennes P. G. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, № 2, p. 572.

119. Baumgärtner A., Binder K. *Ibid.*, 1981, v. 75, № 6, p. 2994.

120. Baumgärtner A., Kremer K., Binder K. *J. Chem. Soc., Faraday Symp.*, 1983, № 18, p. 37.

121. Deutsch J. M. *Phys. Rev. Letters*, 1982, v. 49, № 13, p. 926.

122. Edwards S. F., Evans K. E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 1981, v. 77, № 10, p. 1891, 1913, 1929.

123. Needs R. J. *Macromolecules*, 1984, v. 17, № 3, p. 437.

124. Onsager L. *Ann. New York Acad. Sci.*, 1949, v. 51, № 4, p. 627.

125. Flory P. J. *Proc. Roy. Soc.*, 1956, v. A234, № 1, p. 60, 73.

126. Khokhlov A. R., Semenov A. N. *Physica*, 1982, v. A112, № 3, p. 605.

127. Плетнева С. Г., Марченко Г. Н., Павлов А. С., Папулов Ю. Г., Халатур П. Г., Храпковский Г. М. *Докл. АН СССР*, 1982, т. 264, № 1, с. 109.

128. Baumgärtner A., Yoon D. Y. *J. Chem. Phys.*, 1983, v. 79, № 1, p. 521.

129. Yoon D. Y., Baumgärtner A. *Preprint. Jülich (FRG): Institut für Festkörperforschung der Kernforschungsanstalt Jülich*, 1984.

130. Халатур П. Г. Высокомолек. соед., 1982, т. A24, № 10, с. 2061.

131. Van der Ploeg P., Berendsen H. J. C. *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 76, № 6, p. 3271.

132. Павлов А. С., Балабаев Н. К., Халатур П. Г. В кн.: Расчетные методы в физической химии. Калинин: Изд. Калининского гос. ун-та, 1983, с. 63.

133. Birshtein T. M., Sarabin A. A., Skvortsov A. M. *Polymer*, 1982, v. 23, № 10, p. 1481.

134. Першин В. К., Скопинов С. А. Физика твердого тела, 1979, т. 21, № 3, с. 946.

135. Frenkel D., Maguire J. F. *Molec. Phys.*, 1983, v. 49, № 3, p. 503.

136. Doi M., Edwards S. F. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 1978, v. 74, № 3, p. 560.

137. Лукьянов М. Н., Готлиб Ю. Я., Даранский А. А., Неелов И. М. В кн.: Расчетные методы в физической химии. Калинин: Изд. Калининского гос. ун-та, 1983, с. 37.

138. Weber T. A., Annan N. D. *Molec. Phys.*, 1982, v. 46, № 1, p. 193.

139. Халатур П. Г., Пахомов П. М., Клюшин Б. Н. Высокомолек. соед., 1983, т. A25, № 7, с. 1517.

140. Балабаев Н. К., Булатов В. В., Гриццов А. Г., Луневская Л. В., Мазо М. А., Олейник Э. Ф., Тополкараев В. А. В кн.: Математические методы для исследования полимеров/Под ред. Лифшица И. М., Молчанова А. М. Пущино: Изд. НЦБИ АН СССР, 1982, с. 71.

141. Плате Н. А. В кн.: Применение ЭВМ в химии. IV Междунар. конф. Новосибирск: Изд. Новосибирского гос. ун-та, 1979, часть 2, с. 530.

142. Family F. *Phys. Rev. Letters*, 1983, v. 51, № 23, p. 2112.

143. Pandey R. B. *J. Stat. Phys.*, 1984, v. 34, № 1/2, p. 163.

144. Elyashевич A. M. *Polymer*, 1979, v. 20, № 11, p. 1382.

145. Саакян Л. Л., Ельяшевич А. М. В кн.: Расчетные методы в физической химии, Калинин: Изд. Калининского гос. ун-та, 1983, с. 44.

146. Добродумов А. В., Ельяшевич А. М. Физика твердого тела, 1973, т. 15, № 7, с. 1891.

147. Yoon D. Y., Flory P. J. *J. Chem. Soc. Faraday Disc.*, 1979, № 68, p. 288.

148. Франк-Каменецкий М. Д., Вологодский А. В. Успехи физ. наук, 1981, т. 134, № 4, с. 641.

149. Iwata K. *J. Chem. Phys.*, 1983, v. 78, № 5, p. 2778.

150. Jacucci G. *Physica*, 1983, v. A118, № 1/3, p. 157.

151. Hoover W. G. *Phys. Today*, 1984, v. 37, № 1, p. 44.

152. Scott H. L. *J. Chem. Phys.*, 1984, v. 80, № 5, p. 2198.

153. Халатур П. Г. Биофизика, 1983, т. 28, № 4, с. 647.

154. Busico V., Vacatello M. *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.*, 1983, v. 97, № 1—4, p. 195.

155. *Van der Ploeg P., Berendsen H. J. C.* Mol. Phys., 1983, v. 49, № 1, p. 233.

156. *Mouritsen O. G., Boothroyd A., Harris R., Jan N., Lookman T., MacDonald L., Pink D. A., Zuckermann M.* J. J. Chem. Phys., 1983, v. 79, № 4, p. 2027.

157. *Халатур П. Г.* Биофизика, 1983, т. 28, № 1, с. 78.

158. *Rosky P. J., Karplus M., Rahman A.* Biopolymers, 1979, v. 18, p. 825.

159. *McCammon J. A., Wolynes P. G., Karplus M.* Biochemistry, 1979, v. 18, p. 927.

160. *Hagler A. T., Osguthorpe D. J., Robson B.* Science, 1980, v. 208, p. 599.

161. *Northrup S. H., McCammon J. A.* Biopolymers, 1980, v. 19, p. 1001.

162. *Romano S., Clementi E.* Int. J. Quantum. Chem., 1980, v. 17, p. 1007.

163. *Pear M. R., Northrup S. H., McCammon J. A., Karplus M., Levy R. M.* Biopolymers, 1981, v. 20, p. 629.

164. *Karplus M.* Biomol. Stereodyn. Proc. Symp., Albany, N. Y., 1981, v. 2, p. 211.

165. *Rapaport D. C., Scheraga H. A.* Macromolecules, 1981, v. 14, p. 1238.

166. *Romano S.* Int. J. Quantum. Chem., 1981, v. 20, p. 921.

167. *Van Gunsteren W. F., Karplus M.* Nature, 1981, v. 293, p. 677.

168. *Van Gunsteren W. F., Berendsen H. J. C.* Biochem. Soc. Transactions, 1982, v. 10, p. 301.

169. *Van Gunsteren W. F., Karplus M.* Biochemistry, 1982, v. 21, p. 2259.

170. *Debrunner P. G., Frauenfelder H.* Ann. Rev. Phys. Chem., 1982, v. 33, p. 283.

171. *Mao B., Pear M. R., McCammon J. A., Northrup S. H.* Biopolymers, 1982, v. 21, p. 1979.

172. *Levy R. M., Perahia D., Karplus M.* Proc. Nat. Acad. Sci. USA, Phys. Sci., 1982, v. 79, p. 1346.

173. *Northrup S. H., Pear M. R., Lee C.-Y., McCammon J. A., Karplus M.* Proc. Nat. Acad. Sci. USA, Biol. Sci., 1982, v. 79, p. 4035.

174. *Miyazawa S., Jernigan R. L.* Biopolymers, 1982, v. 21, p. 1333.

175. *Levitt M. J. Mol. Biol.*, 1983, v. 168, p. 595, 621.

176. *Levitt M.* Ann. Rev. Biophys. Bioeng., 1982, v. 11, p. 251.

177. *Miyazawa S., Jernigan R. L.* J. Stat. Phys., 1983, v. 30, p. 549.

178. *Berendsen H. J. C., Van Gunsteren W. F.* In: The Physics of Superionic Conductors and Electrode Materials/Ed. by Perram J. W. N. Y.: Plenum Press, 1983, p. 221.

179. *Morgan J. D., McCammon J. A., Northrup S. H.* Biopolymers, 1983, v. 22, p. 1579.

180. *Грибцов А. Г., Маленков Г. Г., Абатуров Л. В.* Молек. биол., 1983, т. 17, с. 587.

181. *Levy R. M., Srinivasan A. R., Olson W. K., McCammon J. A.* Biopolymers, 1984, v. 23, p. 1099.

182. *Olejniczak E. T., Dobson C. M., Karplus M., Levy R. M.* J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 1923.

183. *Di Nola A., Berendsen H. J. C., Edholm O.* Macromolecules, 1984, v. 17, p. 2044.

184. *Corongiu G., Clementi E.* Biopolymers, 1981, v. 20, p. 551.

185. *Corongiu G., Clementi E.* Ibid., 1981, v. 20, p. 2427.

186. *Clementi E., Corongiu G.* Ibid., 1982, v. 21, p. 763.

187. *Clementi E., Corongiu G.* Biomol. Stereodyn. Proc. Symp., Albany, N. Y., 1981, v. 1, p. 209.

188. *Tidor B., Irikura K. K., Brooks B. R., Karplus M.* J. Biomol. Struct. Dyn., 1983, v. 1, p. 231.

189. *Prabhakaran M., Harvey S. C., Mao B., McCammon J. A.* Ibid., 1983, v. 1, p. 357.

190. *Bakker A. F., Bruin C., Van Dieren F., Hilhorst H. J.* Phys. Letters, 1982, v. A93, № 2, p. 67.

191. *Макеенко Ю. М.* Природа, 1984, № 3, с. 3.

192. *Fincham D., Ralston B.* J. Computer Phys. Communs, 1981, v. 23, № 2, p. 127.

193. *Vogelsang R., Schoen M., Hoheisel C.* Ibid., 1983, v. 30, № 3, p. 235.

194. *Toffoli T.* Physica, 1984, v. D10, № 1/2, p. 117.

195. *Margolus N.* Ibid., 1984, v. D10, № 1/2, p. 81.

Калининский государственный университет