

Статистическое моделирования деформации макромолекулы

А.Н. Меньчиков, Г.В. Пышиноград

Введение

В данной работе изучаются течения полимерных жидкостей. Полимерная жидкость, или в общем случае сплошная среда, описываемая поведением бесконечного числа точек, и, следовательно, имеющая бесконечное число степеней свободы, не может быть рассмотрена в рамках классической динамики. Для ее описания требуется обобщение основных понятий и положений классической динамики. Таким образом приходят к уравнениям сохранения в механике сплошных сред. Уравнения законов сохранения механики сплошных сред образуют замкнутую систему уравнений с точностью до некоторых неизвестных функций, характеризующих физические свойства материала. Конкретизация этих функций, называемых реологическими определяющими соотношениями, осуществляется в данной работе в рамках статистического или микроструктурного подхода. В рамках этого подхода учитываются молекулярное строение вещества и процессы межмолекулярного взаимодействия. Далее применяя вероятностные методы, вводятся различные средние величины, отождествляемые с величинами, определенными на опыте. В основе микроструктурного подхода к описанию жидкостей, содержащих гибкоцепные линейные полимеры, лежат представления о динамике полимерных макромолекул. При этом достоинства такого подхода во многом определяются моделью, выбранной для описания движения макромолекулы. В сформулированные на модельной основе уравнения динамики помимо величин, характеризующих выбранную макромолекулу (обобщенных координат и импульсов), должны входить характеристики других макромолекул. Один из возможных способов - формулировка уравнений динамики совокупности макромолекул. При этом в уравнениях динамики для одной макромолекулы появляются дополнительные слагаемые - определяющие диссипативные силы при относительном движении частей макромолекулы. Другой способ формулировки уравнений динамики макромолекулы - одномолекулярное приближение, когда изучается движение одной макромолекулы в среде, образованной всеми остальными макромолекулами и растворителем. При этом в рассмотрение должны быть включены предположения о характере движения макромолекулы или о свойствах окружения. После формулировки уравнений динамики макромолекулы необходимо установить связь между макро- и микрохарактеристиками рассматриваемой физической системы или, другими словами, найти выражение для тензора напряжений через статистические моменты решений найденной системы уравнений динамики макромолекулы.

Целью данной работы является разработка программного обеспечения необходимого для моделирования поведения макромолекулы.

1. Модель

В настоящее время известно множество моделей динамики макромолекулы. Одна из них это модель Крамерса. В модели Крамерса считается, что полимерная цепь состоит из точечных масс или бусинок, соединенных линейно системой жестких стержней. Это свободно сочлененная цепь. Узлы этой цепи представляют собой не отдельные атомы макромолекулы, а конечные участки макромолекулярной цепи. Для описания медленных релаксационных процессов в системах, содержащих линейные полимеры, часто используют модель "бусинок-пружинок". В этой модели взаимодействие среды на реальную макромолекулу полимера аппроксимируется воздействием на линейную цепочку из $N+1$ броуновских частиц, каждая из которых представляет достаточно большую часть макромолекулы. Броуновские частицы ("бусинки"), связаны между собой последовательно упругими силами - "пружинками". В первом приближении соседние частицы действуют друг на друга с силой, пропорциональной расстоянию между ними, так что на частицу с номером α действует сила

$$F^\alpha = -2T\mu A_{\alpha\gamma} r^\gamma \quad (1)$$

где r^γ - радиус-вектор частицы γ ; $2T\mu$ - коэффициент упругости модельной пружинки.

Силовая матрица $A_{\alpha\gamma}$ имеет вид

$$\begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & \dots & 0 & 0 \\ & & & \dots & & \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & 1 \end{vmatrix} \quad (2)$$

Кроме того, при движении броуновской частицы со скоростью u^α через жидкость возникает сила трения P^α , которая в простейшем случае записывается в виде

$$P^\alpha = -\zeta(u_\alpha - \nu r^\alpha), \quad (3)$$

где ζ - коэффициент сопротивления частицы в растворителе, νr^α - скорость среды в точке, где находится частица. Тогда уравнение динамики макромолекулы можно записать в следующем виде

$$m \frac{d}{dt} u^\alpha = P^\alpha + F^\alpha + \Phi^\alpha, \quad (4)$$

где m - масса броуновской частицы; Φ^α - случайная сила.

2. Методика решения стохастического уравнения

Рассмотрим методику численного решения задачи Коши для стохастического уравнения

$$\dot{R} = V(R, t) + Fb(t) \quad (5)$$

где $V(R, t)$ - детерминированная составляющая скорости; $Fb(t)$ - случайная составляющая скорости.

Как и в случае детерминированного дифференциального уравнения, численное решение задачи Коши на всем интересующем интервале времени сводится к выполнению последовательности шагов интегрирования, каждый из которых включает постановку задачи Коши по данным, полученным в результате выполнения предыдущего шага (или по начальным данным в случае первого шага), и приближенное решение задачи Коши для того же уравнения на достаточно малом временном отрезке δt . Малость временного отрезка призвана и в случае стохастических уравнений обеспечить достаточную малость собственной погрешности квадратурной формулы, используемой для приближенного решения задачи Коши в применяемом численном методе. Но, кроме того, в случае стохастического дифференциального уравнения малость шага интегрирования должна обеспечивать также и малость в средне-квадратичном погрешности, связанной с тем, что реальные стохастические процессы, определяющие источники члены или другие коэффициенты стохастических уравнений, обычно не являются строго стационарными процессами.

Ограничимся ниже изложением основных идей, лежащих в основе моделирования полного смещения dR частицы легкой примеси на достаточно малом временном шаге длительностью δt .

Стохастическому уравнению приписывается тот же смысл, что и аналогичному ему уравнению с детерминированной правой частью: вектор перемещения за промежуток времени от момента t до момента $t + \delta t$ является суммой двух слагаемых

$$R = d\bar{R} + d\acute{R}, \quad (6)$$

представляющихся следующими стохастическими интегралами:

$$d\bar{R} = \int_t^{t+\delta t} V(R, s) ds, \quad (7)$$

$$d\acute{R} = \int_t^{t+\delta t} Fb(s) ds. \quad (8)$$

Первое из слагаемых в правой части равенства (6) описывает перемещение броуновской частицы за счет ее сноса детерминированным потоком жидкости, а второе перемещение частицы со случайной скоростью. Интегралы (7), (8), представляющие эти перемещения, являются случайными величинами и их значения не могут быть определены однозначно, они могут быть лишь оценены теоретико-вероятностными методами. Рассмотрим методику аппроксимации первого из слагаемых в правой части равенства (6), формально представляемое стохастическим интегралом (7) по участку траектории частицы. Для его оценки используется идея оценки интеграла с помощью метода Рунге-Кутты 4-го порядка точности с автоматическим выбором шага.

Второе из слагаемых в правой части равенства (6) формально представляется в виде интеграла, подынтегральное выражение в котором настолько далеко от интегрируемых в обычном смысле функций, что для оценки величины этого интеграла обычные квадратурные формулы не применимы. По-этому для аппроксимации этого интеграла используется следующая методика:

1. По известному распределению значений $Fb(s)$ в каждый из моментов времени s из интервала интегрирования $t < s < t + \delta t$ необходимо определить общий вид функции распределения вероятностей случайных значений dR .

2. По теоретико-вероятностным характеристикам распределений значений $Fb(s)$ в разные моменты времени из интервала интегрирования требуется найти параметры функции распределения значений.

3. В соответствии с определенной функцией распределения dR и найденными характеристиками этого распределения с помощью датчика случайных чисел необходимо получить значение dR , моделирующее случайную составляющую смещения частицы за промежуток времени δt .

Применим теперь эту общую схему рассуждений к рассматриваемому векторному изотропному стационарному гауссовскому δ -коррелированному процессу:

1. Выясним сначала вид функции распределения вероятностей случайных перемещений dR . Поскольку рассматриваемый случайный процесс Fb является стационарным, распределение значений Fb во все моменты времени одинаково и так как оно является гауссовским, то и значение dR интеграла (8) также должно быть распределено по нормальному закону (интеграл - это предел интегральной суммы, а сумма нормально распределенных величин также распределена по нормальному закону). В силу стационарности процесса параметры этого распределения не могут зависеть от момента времени t (нижнего предела в интеграле в правой части равенства (8)) и зависят лишь от длины δt интервала интегрирования;

2. Определим теперь соответствующие параметры найденного распределения вероятностей для dR . Для отыскания параметров нормального распределения достаточно информации, заключенной в равенствах (1.7). Действительно, в силу перестановочности операций интегрирования и вычисления математического ожидания из вытекает, что, соответственно,

$$\langle dR(t) \rangle = 0 \quad \langle dR(t_1)dR(t_2) \rangle = 2DE\delta t. \quad (9)$$

Таким образом, с точки зрения теории вероятностей второе слагаемое в правой части равенства (6) оказывается полностью определено: при любой длительности временного интервала нормально, и, согласно равенствам (8), изотропно, с нулевым средним значением и одним и тем же среднеквадратичным отклонением s по каждой из осей декартовой прямоугольной системы координат $OXYZ$, равным

$$s = \sqrt{2Db\delta t}. \quad (10)$$

3. Рассмотрим теперь один из методов генерирования вектора случайного смещения dR . Сначала, используя тот или иной датчик нормально-распределенных случайных чисел с нулевым средним значением и единичной дисперсией, следует получить три таких независимых вещественных числа lx, ly, lz . Затем, умножив эти числа на среднеквадратичное отклонение (3.6), можно получить значения компонент dR .

3. Результаты

Целью данного этапа работы была разработка программного обеспечения необходимого для статистического моделирования. Необходимо было проверить корректность работы датчиков случайных чисел, используемых для генерации случайной броуновской силы, и корректность работы всего комплекса программ.

Для генерации нормально-распределенной случайной величины был разработан датчик равномерных величин с помощью линейно-конгруэнтного метода, модифицированного Маклареном и Марсальен.

Работа выполнена в рамках Президентской Программы поддержки исследований молодых докторов наук (грант РФФИ N 96-015-96014).

Список литературы

1. Г.В. Пышнограй *Математические основы реологии полимерных сред: Учебное пособие для студентов специальности "Прикладная математика"*. — Рубцовск: Рубцовский индустриальный институт, РИО. 1999, 84с.
2. А.Р. Хохлов. *Статистическая физика макромолекул*. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985, 194с.
3. Покровский В.Н. *Статистическая механика разбавленных суспензий*. — М.: Наука, 1978, 136с.

Сведения об авторах

Меньчиков Андрей Николаевич

Адрес: Россия, 656099, Барнаул, пр. Ленина, 46, АлтГТУ

тел: (3852)36–85–16

e-mail: andrey@tec2.alten.elektra.ru

Пышинограй Григорий Владимирович

Адрес: Россия, 656099, Барнаул, пр. Ленина, 46, АлтГТУ, каф. высшей математики

тел: (3852)36–85–16

e-mail: pgv@agtu.secna.ru