

УДК 541.64:539.107:532.72

**ВНУТРИЦЕННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ
И ПОСТУПАТЕЛЬНАЯ ДИФФУЗИЯ
ОБЪЕМНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ ЦЕПЕЙ**

Ю. А. Таран, Л. Б. Стrogанов

Для непересекающихся цепей на тетраэдрической решетке длиной от 15 до 63 звеньев методом Монте-Карло рассчитаны коэффициенты поступательной диффузии и некоторые характеристики внутренней подвижности при условии, что движение цепи осуществляется независимыми перескоками трехзвенных кинетических единиц.

Анализ полученных результатов позволил предположить, что решеточная поворотно-изомерная модель с учетом перемещений кинетических единиц одного типа непригодна для описания динамических и релаксационных свойств макромолекул в растворе.

В последнее время появилось несколько работ, посвященных теоретическому изучению так называемого поворотно-изомерного механизма подвижности полимеров. Необходимость нового подхода к описанию динамики макромолекул диктуется тем, что применявшаяся до сих пор для этих цепей модель гауссовых субцепей ограничена в своих возможностях. С помощью этой модели достаточно хорошо описываются свойства очень длинных полимерных цепей, связанные с заключительными стадиями в установлении конформационного равновесия. Попытки более детального описания динамики полимеров в этой модели, как правило, сопровождаются введением дополнительных параметров, физическая интерпретация которых затруднительна.

В поворотно-изомерной модели подвижным элементом является группа шарнирно связанных жестких звеньев, для которой, в зависимости от расположения звеньев по цепи (валентные углы, углы внутреннего вращения) всегда можно определить набор возможных состояний. Тогда подвижность всей цепи в целом будет осуществляться переходами (зависимыми или независимыми) этих кинетических единиц между состояниями набора. Можно выбрать несколько типов кинетических единиц и для каждого типа записать свой набор состояний. В общем случае вероятности переходов будут зависеть от конформации всей цепи в данный момент времени. В простейшем случае свободносочлененной цепи, когда все направления звеньев в пространстве равновероятны, число состояний в наборе для определенного типа кинетической единицы будет максимальным, а вероятности перехода между любыми состояниями одинаковыми. Следующее приближение — цепи с постоянным валентным углом и свободным внутренним вращением. В этом случае некоторые состояния оказываются запрещенными, такие, например, при переходе в которые происходит наложение соседних по цепи звеньев, а вероятности перехода зависят от мгновенной конформации участка цепи, содержащего кинетическую единицу и два соседних с кинетической единицей звена. Если учитывать заторможенность внутреннего вращения, вероятности перехода будут зависеть от ориентации следующих за ближайшими соседями звеньев и т. д. Наконец,

для непересекающихся цепей вероятности перехода зависят от конформации всей цепи, поскольку переход или перескок кинетической единицы может привести к пересечению подвижного участка с отдаленным участком цепи.

Для набора времен релаксации τ цепи со свободным внутренним вращением и постоянным валентным углом на тетраэдрической решетке (валентный угол $109,5^\circ$ и три равновероятных поворотных изомера: *гоп*⁺, *гоп*⁻ и *транс* (G^+, G^-, T)) в работе Моннери и Жени [1] получено выражение

$$\tau(\psi) = \text{const} \cdot \omega_0^{-1} [20 \sin^2 \psi + 3(\cos \psi - \cos 3\psi)]^{-1}, \quad (1)$$

где ω_0 — частота перемещения трехзвенной кинетической единицы, ψ пропорционально $n\pi/N$, N — число узлов цепи и n — номер характеристической частоты.

Самым большим временам в системе соответствует $n \ll N$. Самое медленное время релаксации $\tau(n/N)$ отвечает движению цепи как целого (обозначим его τ_1). Если $\psi \sim \alpha\pi/N$, где α не зависит от N , то с точностью до членов порядка N^2 получаем

$$\tau_1 = \text{const} \cdot \omega_0^{-1} N^2, \quad (2)$$

где постоянная зависит от условий на концах, а в пределе больших N равна $\sim 0,1$.

Таким образом, самые медленные времена релаксации меняются, как показывает приближенный расчет, по закону N^2 , т. е. точно так же, как и в модели гауссовых субцепей, несмотря на то, что наличие запретов (в данном случае это запрет на наложение соседних по цепи звеньев) должно приводить к нетривиальной цепочке уравнений для эволюции неравновесной функции распределения [2, 3]. Выражение (2) является результатом использования приближений типа суперпозиционного [3] или разложения неравновесной функции распределения в ряд с учетом корреляционных поправок только первого порядка [4, 5].

С этой точки зрения значительный интерес представляют расчеты динамических свойств модельных решеточных цепей методом статистических испытаний. Для цепей на простой кубической решетке с двузвенной кинетической единицей такие расчеты проведены Вердье и Штокмайером [6] и Вердье [7, 8], а для цепей на тетраэдрической решетке — в работах [9, 10]. В указанных работах оценивали предельные времена релаксации τ_s для проекции вектора расстояния между концами небольших (до 63 звеньев) непересекающихся цепей. В работе [10], кроме того, оценивали временные корреляционные функции для дипольных моментов цепей с различной стереорегулярностью, а расчеты вели как для свободносочлененных цепей, так и для цепей со свободным внутренним вращением и постоянным валентным углом и для непересекающихся цепей. Основным результатом перечисленных работ является более сильная зависимость τ_s (соответствующих τ_1 в аналитическом расчете) от длины цепи. В работе [7] этот результат не обсуждался, однако он был подтвержден расчетами на тетраэдрической решетке [9]. Более того, было показано, что основной вклад в такое поведение τ_s вносят не запреты самопересечений, как можно было ожидать, а запреты ближнего порядка, запреты на наложение соседних по цепи звеньев, существенные для цепей со свободным внутренним вращением и постоянным валентным углом. Это видно из рис. 1, где показаны найденные в работе [9] τ_s для проекции вектора расстояния между концами в зависимости от длины цепи в обоих случаях. Размерность единиц времени здесь имеет порядок N^2 , поэтому найденные зависимости можно описать выражением $\tau_s \sim N^{3,5}$ для непересекающихся и $\tau_s \sim N^{3,1}$ для цепей со свободным внутренним вращением и постоянным валентным углом.

Поскольку машинная имитация — аналог точного решения задачи, приближения, используемые при аналитическом расчете, в данном случае, вероятно, неприменимы, по крайней мере, для тех размеров цепей (до 63 звеньев), для которых проведен машинный расчет. Возникает вопрос о применимости поворотно-изомерной модели с учетом перескоков кинетических единиц одного типа вообще для описания динамических свойств

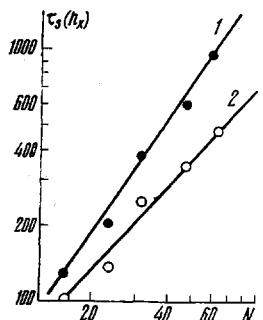


Рис. 1

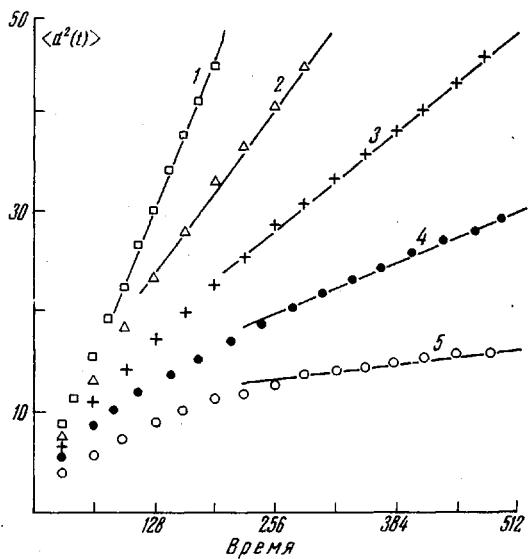


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость предельных времен релаксации проекции вектора расстояния между концами τ_a от длины цепи для непересекающихся цепей (1) и цепей с постоянным валентным углом и свободным внутренним вращением (2); τ_a выражены в единицах τ

Рис. 2. Зависимость среднеквадратичных смещений центра масс цепи $\langle d^2(t) \rangle$ от времени, выраженного в единицах τ , при $N=16$ (1); 24 (2); 32 (3); 48 (4) и 64 (5)

Рис. 3. Зависимость $\lg D$ от N

изолированных макромолекул в растворе или о границах ее применимости.

Для ответа на этот вопрос необходимо более детальное исследование свойств поворотно-изомерной модели. В данной работе проведены оценки коэффициентов поступательной диффузии для непересекающихся цепей на тетраэдрической решетке длиной до 63 звеньев, а также сделана попытка исследования подвижности отдельных участков цепи. Расчеты проводили методом статистических испытаний (Монте-Карло) на ЭВМ БЭСМ-6.

Результаты расчета

Подробное описание программы расчета содержится в работе [9], поэтому здесь будет дано краткое изложение основной идеи и параметров расчета.

Полимерная цепь моделируется случайной непересекающейся ломаной на тетраэдрической решетке, а движение ее осуществляется случайными, совместимыми с решеткой перемещениями кинетических единиц, состоящих из трех звеньев в середине цепи и двух или одного звена на концах. Концы предполагаются свободными, т. е. если для перескока выбирается концевая кинетическая единица, она с равной вероятностью занимает одно из возможных положений в данный момент времени. Выбор кинетической единицы для перескока происходит с помощью генератора псевдослучайных чисел с равной вероятностью $1/M$, где M — число кинетических единиц, равное в этом случае $N+1$ ($N=3$ трехзвенных кинетических единиц и 4 концевых). «Измерение», или пересчет характеристик цепи, из которых строится последовательность для оценок средних, зависящих от времени, производится через определенное число попыток к перескоку, или циклов. Таким образом, единицей времени является величина $N+1$ циклов, а частота перескоков ω равна $(N+1)/\tau$, где τ — число циклов между реализациями рассчитанных характеристик во временной последовательности. Во всех случаях τ принимали равным $N^3/256$ циклов, т. е. $\omega \approx 256/N^2$. Это означает, что, согласно уравнению (2), времена релаксации, выраженные в единицах τ , не должны зависеть от длины цепи N , что в нашем случае выполняется только для свободносочлененных цепей [9].

Для нахождения коэффициентов поступательной диффузии строили времененную последовательность квадратов смещений центра масс всей цепи $d^2(t)$

$$d^2(t) = N^{-2} \left\{ \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t_0) - \mathbf{r}_i(t)]^2 \right\}, \quad (3)$$

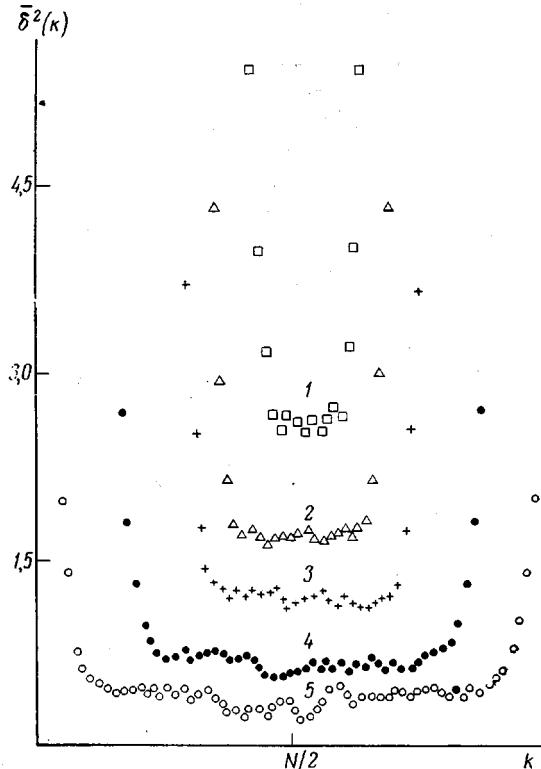


Рис. 4. Распределения среднеквадратичных смещений узлов цепи $\delta^2(k)$ за один цикл по номерам узлов при $N=16$ (1); 24 (2); 32 (3); 48 (4) и 64 (5)

где $\mathbf{r}_i(t_0)$ и $\mathbf{r}_i(t)$ – радиус-векторы i -го узла цепи в произвольный начальный момент времени t_0 и в момент времени t . Напомним, что время t измеряется в единицах τ , а $\tau = N^3/256$ циклов. Число реализаций $d^2(t)$ в одной временной последовательности T составляет 1024. Это означает, что конечная реализация получается после $4N^3$ циклов, что соответствует, как будет ясно из дальнейшего, $\sim 1,5N^3$ перескокам кинетических единиц. Усреднение $d^2(t)$ проводили как по времени, так и по начальным конформациям цепи. Усреднение по времени проводили в пределах одной временной последовательности обычным способом

$$\langle d^2(t) \rangle_T = N^{-2} (T-t)^{-1} \sum_{t_0=0}^{T-t} \left\{ \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t_0) - \mathbf{r}_i(t)] \right\}^2 \quad (4)$$

Для усреднения по начальным конформациям получали набор T -последовательностей, причем конечная реализация $\mathbf{r}_i(t)$ в одной последовательности становилась начальной в другой. Число последовательностей всегда было равно 100. Таким образом, для получения окончательной оценки среднего $\langle d^2(t) \rangle$ выражение (4) необходимо просуммировать по числу последовательностей и разделить на 100.

Найденные таким образом зависимости $\langle d^2(t) \rangle$ приведены на рис. 2 для цепей с числом звеньев от 15 до 63 в интервале t от 0 до 512. В этом же интервале оценивали коэффициенты диффузии по предельному наклону полученных кривых. Рассчитанные оценки коэффициентов диффузии (табл. 1) не являются оценками точных коэффициентов диффузии, поскольку при расчете не выполняется условие де Женне $t \gg N^3$ [11]. Тем не менее, как показано в работе [12] на примере плоской треугольной решетки, такие оценки достаточно хороши.

Из рис. 3 видно, что зависимость D от N хорошо спрямляется в полулогарифмических координатах. Этому факту не стоит придавать большого значения, поскольку величины ошибки в определении $\langle d^2(t) \rangle$ на больших временах и, как уже указывалось, D рассчитано при $t \gg N_3$, а не при $t \gg N^3$. Однако ясно, что, поскольку в нашем случае единица времени пропорциональна N^2 , найденная зависимость не совпадает ни с той, которую предсказывает теория [2, 13], ни с той, которую дает эксперимент [14].

Среднеквадратичные смещения узлов цепи в единицу времени оценивали для всех длин цепей. Найденные зависимости $\delta^2(k)$ представлены на рис. 4. Величины $\delta^2(k) = \langle [\mathbf{r}_k(t+1) - \mathbf{r}_k(t)]^2 \rangle$ отнесены в данном случае к одному циклу, т. е. найденные $\delta^2(k)$ за $N^3/256$ циклов поделены на $N^2/256$ и представляют собой поэтому средние смещения k -го узла цепи за одну попытку к перескоку кинетической единицы, содержащей k -й узел. Для свободно сочлененных цепей определенные таким образом величины $\delta^2(k)$ не должны зависеть от длины цепи. В данном случае, для цепей с «жесткими» запретами подвижность узлов резко уменьшается с ростом длины цепи.

За один цикл перескок кинетической единицы может произойти или не произойти в зависимости от конформации участка цепи, содержащего кинетическую единицу, в данный момент времени. Мы не учитываем заторможенности внутреннего вращения, поэтому неактивными, т. е. не способ-

Таблица 1
Коэффициенты диффузии D
и некоторые другие параметры
макромолекул для цепей
различной длины

N	τ_s	D	$\langle \delta^2 \rangle$
16	130	0,0300	3,03
24	202	0,0206	2,01
32	388	0,0125	1,42
48	610	0,0060	0,85
64	960	0,0021	0,55

ными к перескоку, будут кинетические единицы, принадлежащие пятизвенным участкам цепи в конформациях $G^\pm G^\pm G^\pm$, $TG^\pm G^\pm$, $G^\pm G^\pm G^\mp$ и $G^\pm C^\pm T$ (имеются в виду кинетические единицы в середине цепи). Обозначим сумму вероятностей этих конформаций для k -й кинетической единицы $P_{SR}(k)$. Неактивной является кинетическая единица в транс-конформации. Соответствующая вероятность будет обозначена как $P_{NC}(k)$. Наконец, вероятность самопересечения цепи при единичном перескоке обозначим

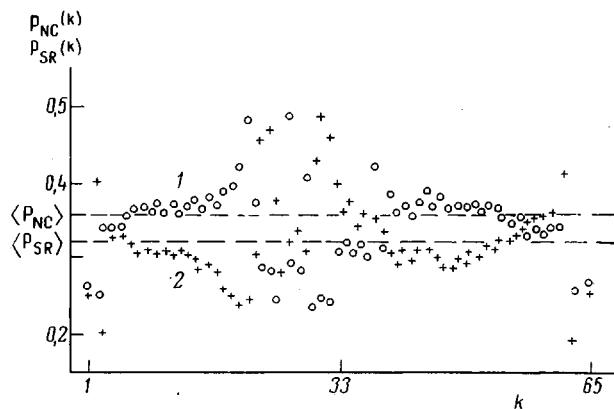


Рис. 5. Распределения $P_{NC}(k)$ (1) и $P_{SR}(k)$ (2) по номерам кинетических единиц для цепи с $N=64$

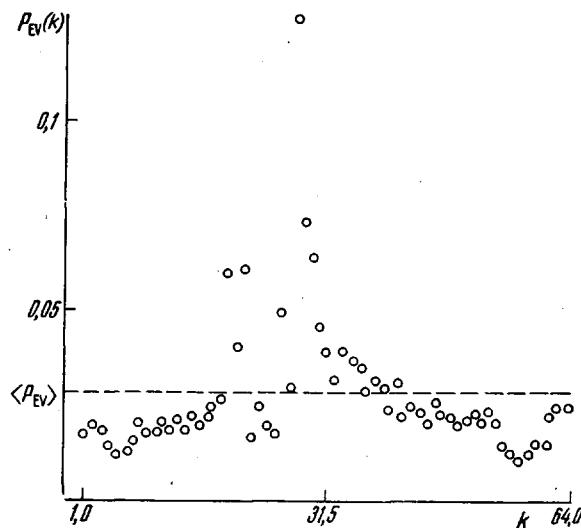


Рис. 6. Распределение вероятностей самопересечений $P_{EV}(k)$ по номерам узлов цепи с $N=64$

$P_{EV}(k)$. Функции $P_{SR}(k)$ и $P_{NC}(k)$ и $P_{EV}(k)$ определяют как средние частоты перемещений кинетических единиц, так и средние конформационные характеристики цепи.

Для цепей со свободным внутренним вращением и постоянным валентным углом легко рассчитать вероятности $P_{SR}(k)$ и $P_{NC}(k)$. При этом следует помнить, что концы цепи свободны и, кроме того, когда $k=3$ или $N-1$, при расчете $P_{SR}(k)$ следует рассматривать конформации четырехзвенных участков цепи: (a_1, a_2, a_3, a_4) или $(a_{N-4}, a_{N-3}, a_{N-2}, a_{N-1})$. Тогда

для $P_{NC}(k)$ и $P_{SR}(k)$ — вероятностей неактивных конформаций — получаем

$$P_{NC}(k) = \begin{cases} \frac{1}{4} k = 1, N+1 \\ \frac{1}{4} k = 2, N \\ \frac{1}{3} 2 < k < N \end{cases} \quad P_{SR}(k) = \begin{cases} \frac{1}{4} k = 1, N+1 \\ \frac{5}{12} k = 2, N \\ \frac{2}{9} k = 3, N-1 \\ \frac{10}{27} 3 < k < N-1 \end{cases}$$

Средние вероятности $\langle P_{NC} \rangle$ и $\langle P_{SR} \rangle$ можно найти, усреднив $P_{NC}(k)$ и $P_{SR}(k)$ по всем кинетическим единицам. Эти рассчитанные с учетом концевых вероятностей величины приведены в табл. 2 вместе с экспериментальными монте-карловскими оценками. Здесь же приведены оценки средних $\langle P_{EV} \rangle$ и средних частот перескоков $\langle \omega \rangle = 1 - \langle P_{NC} \rangle - \langle P_{SR} \rangle - \langle P_{EV} \rangle$. В качестве примера распределения запретов по номерам кинетических

Таблица 2

Расчетные средние вероятности неактивных конформаций цепей и экспериментальные оценки величины по методу Монте-Карло

N	$\langle P_{NC} \rangle$	$\langle P_{SR} \rangle$	$\langle P_{EV} \rangle$	$\langle \omega \rangle$	$\langle P_{NC} \rangle_0$	$\langle P_{SR} \rangle_0$	$\langle \omega \rangle_0$
16	0,332	0,308	0,0145	0,346	0,313	0,321	0,346
24	0,341	0,340	0,0179	0,331	0,320	0,338	0,342
32	0,347	0,308	0,0189	0,326	0,323	0,344	0,333
48	0,354	0,301	0,0225	0,313	0,326	0,357	0,317
64	0,355	0,323	0,0290	0,294	0,328	0,362	0,310

единиц на рис. 5 и 6 показаны экспериментальные функции $P_{SR}(k)$, $P_{NC}(k)$ и $P_{EV}(k)$ для цепи из 63 звеньев. Распределения $P_{SR}(k)$ и $P_{NC}(k)$ для наглядности приведены на одном рисунке. Видно, что имеется значительный разброс точек вблизи центра цепи, а увеличение доли свернутых конформаций, т. е. $P_{SR}(k)$, компенсируется уменьшением доли транс-участков $P_{NC}(k)$ таким образом, что в среднем частота появления запрета «ближнего порядка» остается постоянной.

Распределение вероятностей самопересечений имеет резко выраженный максимум в середине цепи. Флуктуации велики, несмотря на то что число испытаний для каждого узла в среднем составляет ~ 2000 . Средние вероятности самопересечений растут с ростом длины цепи и для цепи из 63 звеньев составляют $\sim 10\%$ от общего числа запретов.

Результаты и их обсуждение

Резкое уменьшение с ростом N подвижности у цепи в пространстве нельзя объяснить незначительным уменьшением средней частоты перескоков кинетических единиц. Оценки $\delta^2(k)$ показывают, что движение узлов цепи сильно коррелировано, и эти корреляции растут с ростом длины цепи, приводя в результате к «нефизическому» поведению решеточных цепей во времени. В работе [9] показано, что основной вклад в такое изменение зависимости времен релаксации от длины цепи вносят запреты ближнего порядка — запреты на наложение соседних по цепи звеньев. То же, по-видимому, можно сказать и о коэффициентах поступательной диффузии. Вероятно, наличие «жестких» запретов создает возможности для образования долгоживущих неактивных локальных конформаций значительных участков цепи, препятствующих перемещению цепи в пространстве. Образование таких «замороженных» структур в некотором смысле оказывает такое же влияние на подвижность цепи, как фиксированные препятствия в модели де Женне [11], который оценил зависимость коэффициентов поступательной диффузии полимерной цепи

без учета объемных эффектов при наличии фиксированных запрещенных участков пространства от длины цепи как $D \sim N^{-2}$. Этот факт получил подтверждение в машинном эксперименте Агана [12] для цепей на плоской треугольной решетке с несколькими типами кинетических единиц. Найденная в этой же работе зависимость предельных времен релаксации вектора расстояния между концами соответствовала $\tau_s \sim N^3$.

Следовательно, для описания динамического поведения макромолекул в разбавленном растворе рассматриваемая в данной работе модель непригодна, поскольку хорошо известно, что в эксперименте такого рода зависимости появляются лишь в исключительных случаях для полимеров, обладающих очень большой кинетической жесткостью (полиэлектролиты, некоторые полисульфоны) [15, 16], причем эти зависимости могут быть объяснены без привлечения каких-либо представлений о внутренней подвижности таких полимеров на основе рассмотрения вращательной диффузии жестких стержней. Коэффициенты поступательной диффузии макромолекул в разбавленных растворах всегда ведут себя как $D \sim N^{-\beta}$, где $\beta < 1$ [14] и лишь в расплавах или концентрированных растворах может наблюдаться более сильная зависимость, обусловленная межмолекулярными зацеплениями с ограниченностью свободного объема. Приближенные расчеты в поворотно-изомерной модели [2, 4] дают для D зависимость N^{-1} .

Таким образом, имеется явное противоречие между результатами машинного эксперимента и аналитического приближенного расчета для модели с жесткими пространственными запретами. Оба метода не свободны от недостатков. Основным недостатком аналитического подхода, на наш взгляд, является необоснованное применение суперпозиционного или других приближений, линеаризующих кинетические уравнения для средних проекций и корреляций более высокого порядка, в результате чего полная задача сводится к гауссову процессу, характеристики которого, с точностью до постоянных, совершенно естественно совпадают с параметрами модели гауссовых субцепей. Результаты приближенных расчетов дают сравнимые с экспериментом зависимости τ_s от длины цепи, но далеки от описания свойств самой модели.

В машинном эксперименте основной трудностью является получение статистически надежных результатов для длинных цепей ($N > 50$) за разумное машинное время. Возникают трудности и при оценках погрешностей результатов, особенно для средних, зависящих от времени. Тем не менее для цепей длиной до 63 звеньев, если оценивать дисперсию реализаций автокорреляционных функций по Цвансигу [17], ошибки в определении τ_s и D не превышают для $N=64$ 30%, а для $N=16$ 10%. Поэтому наше утверждение, что в зависимостях типа $\tau_s \sim N^\gamma$ и $D \sim N^\beta$ $\gamma > 2$ и $\beta > 1$ (если τ_s и D описываются степенными функциями N) статистически достоверно. Следовательно, можно утверждать, что поворотно-изомерная модель динамики полимеров при учете перемещений кинетических единиц одного типа и при наличии жестких пространственных запретов обладает рядом особенностей, делающих ее непригодной для описания динамического поведения макромолекул в разбавленном растворе.

Можно ожидать, что расширение списка кинетических единиц, т. е. участие в движении цепи кинетических единиц с большим числом звеньев, увеличит общую подвижность цепи и частично снимет указанные трудности. При этом возникнет необходимость вводить распределение вероятностей перескока кинетической единицы той или иной структуры, что в свою очередь представляет собой трудную проблему.

Можно предложить и другие механизмы подвижности в рамках решеточной поворотно-изомерной модели, например, вводя корреляцию между перескоками соседних кинетических единиц таким образом, чтобы снять запрет наложения соседних звеньев, перемещая последовательно две со-

седние кинетические единицы. Однако такую модель будет трудно обосновать.

По-видимому, решеточные поворотно-изомерные модели, как и большинство моделей твердых сфер, не могут дать общих количественных выводов о поведении во времени изолированной макромолекулы в растворе. Однако они имеют ценность для качественного понимания изучаемых процессов.

Машинная имитация в рамках поворотно-изомерной модели, на наш взгляд, безусловно полезна, однако ценность ее снижается из-за отсутствия простого и надежного, пусть приближенного, математического аппарата для решения даже простейших задач.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Dubois-Violette, F. Geny, L. Monnerie, O. Parodi, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 66, 1865, 1969.
2. R. Orwohl, W. H. Stockmayer, Advances Chem. Phys., 13, 305, 1969.
3. Ю. Я. Гоглиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., A11, 2400, 1969.
4. K. Iwata, J. Chem. Phys., 54, 12, 1971.
5. K. Iwata, M. Kurata, J. Chem. Phys., 50, 4008, 1969.
6. P. Verdier, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 36, 227, 1962.
7. P. Verdier, J. Chem. Phys., 45, 2122, 1966.
8. O. Kranbuehl, P. Verdier, J. Chem. Phys., 56, 3145, 1972.
9. Ю. А. Таран, Высокомолек. соед., A13, 2020, 1971.
10. Ю. А. Таран, Докл. АН СССР, 191, 1330, 1970.
11. P. de Gennes, J. Chem. Phys., 55, 573, 1971.
12. G. Agran, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 69, 329, 1972.
13. B. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
14. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
15. A. Wada, J. Chem. Phys., 31, 459, 1959.
16. T. Bates, K. Ivin, G. Williams, Trans. Faraday Soc., 63, 59, 1964.
17. R. Zwanzig, Phys. Rev., 182, 280, 1970.