

УДК 541.64 : 539.199

© 1990 г.

А. Л. Рабинович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПОЛИМЕТИЛЕНОВОЙ ЦЕПИ В ОБЛАСТИ
КОНФОРМАЦИОННОГО ПЕРЕХОДА**

В молекулярно-неподвижной системе координат (начало – в центре масс, оси – вдоль главных осей инерции каждой конформации) вычислены зависимости от термодинамического качества растворителя параметров порядка каждой связи цепи полиметилена (степень полимеризации 61) и ориентаций соответствующих им директоров. Метод – Монте-Карло, модель предполагает спектр конформаций цепи непрерывным, учитывает взаимозависимость и заторможенность внутренних вращений и исключенный объем. Показана двустадийность изменения указанных характеристик каждой связи в процессе постепенного изменения условий – от атермического раствора к осадителю.

Теоретическое изучение конформационного перехода в одиночной макромолекуле проводится широко и весьма интенсивно. Применяют как аналитические подходы [1–10], так и имитационное моделирование на ЭВМ. Последнее охватывает большое количество моделей цепных молекул – решеточных [11–20] (на которых используют также метод полного пересчета конфигураций [21]) и безрешеточных [22–28]. Актуальность задачи тем не менее сохраняется ввиду сложности реального процесса и отсутствия полного согласия в выводах уже проведенных работ. В этой связи существенный вклад может дать исследование на ЭВМ реалистических моделей макромолекул, ибо, несмотря на известные трудности экстраполяции (для $N \rightarrow \infty$) получаемых в итоге данных, оно позволяет выявить ряд весьма тонких эффектов.

В настоящей работе на модели, учитывающей точную стереохимическую структуру, попарную взаимозависимость и заторможенность внутренних вращений, непрерывный спектр конформаций молекулы и исключенный объем, с помощью ЭВМ изучены локальные свойства полиметиленовой цепи ($N=61$) в молекулярно-неподвижной системе координат: зависимости параметров порядка каждой связи и ориентаций соответствующих директоров от термодинамического качества растворителя. Оказалось, что в процессе конформационных перестроек, сопровождающих переход цепочки в сжатое состояние, практически каждая связь углерод–углерод в молекулярно-неподвижной системе претерпевает двухэтапное изменение режима флюктуаций ориентаций.

Модель. Для генерирования конформаций цепи полиметилена (ПМ) методом Монте-Карло использован ранее предложенный алгоритм [29], учитывающий непрерывный спектр конформаций. Потенциальная энергия фрагментов – $(\text{CH}_2)_5-$, из которых складывается энергия ближних взаимодействий, вычислена методом атоматомных потенциальных функций с параметрами Дащевского [30] (все детали расчета – в работах [30, 31]), затем конформационная карта разделялась методом, описанным в работе [29], на 1600 ячеек.

Энергия дальних взаимодействий (взаимодействий ω -й и t -й групп CH_2 или CH_3) представлена суммой потенциалов Леннард-Джонса $U_{LD}^{\omega t} = \varepsilon [(r_0/r_{\omega t})^{12} - 2(r_0/r_{\omega t})^6]$, параметры ε и r_0 которых определены согласованием с эффективными потенциалами взаимодействия групп CH_2 . Последние вычислены в настоящей работе методом Монте-Карло с использованием кривых $C \dots C$, $C \dots H$ и $H \dots H$ типа «б – эксп», параметризация Дащевского [30], в предположении о независимом взаимном расположении групп. Именно, центры декартовых систем координат были расположены на атомах углерода, а взаимная ориентация атомов водорода групп определялась слу-

чайным выбором углов Эйлера, задающих их положение в своей системе координат. Энергию взаимодействия получали усреднением по 20 000 случайных взаимных ориентаций при фиксированном расстоянии r_{at} между углеродными атомами; табулирование энергии с шагом Δr воспроизводит исходную кривую. Итоговое равновесное положение r_0 равно 0,4 нм, присутствие растворителя в дальнейшем учитывалось варьированием глубины ямы ϵ . Вычисление значение r_0 совпало с оценками работы [32], полученными тем же способом, но с исходными потенциалами работы [33], что может служить подтверждением неспецифичности дальних взаимодействий.

При $r_{\text{at}} > 0,6$ нм полагали $U_{LD}^{\text{at}} = 0$, а при $r_{\text{at}} < 0,3$ нм $U_{LD}^{\text{at}} \rightarrow \infty$.

Количество углеродных атомов N в цепи равно 61. С целью экономии процессорного времени ЭВМ исходную систему координат (к которой затем пересчитывали координаты всех атомов очередной конформации) связывали не с начальным или конечным атомом углерода, а со срединным атомом, ибо при этом общее число последовательных преобразований локальных координат резко сокращается. Базовым генератором псевдослучайных чисел служил датчик работы [34]. Эмпирический параметр выбывания λ конформаций из-за самопересечений (согласно соотношению $W_N = W_0 \cdot \exp(-\lambda N)$, где W_N – количество несамопересекающихся, а W_0 – общее число генерированных конформаций, $N \rightarrow \infty$) равен 0,2. В наших экспериментах $W_N = 1867\,343$, температура 403 К. В условиях расчета цепочка является гибкой (отношение персистентной длины к толщине ≈ 1 [30]). Отметим, что в используемом алгоритме [29–31] при построении конформационной карты явно учитываются все атомы (С и Н), а далее фигурируют только координаты атомов углерода цепи $\mathbf{r}^{(j)}(x_1^{(j)}, x_2^{(j)}, x_3^{(j)})$ с эффективными массами m_j (14 а. е. м. для CH_2 или 15 а. е. м. для концевых групп CH_3); $j = \overline{1, N}$.

Определяли положение центра масс данной конформации $\mathbf{R}_{\text{ц}} = \sum_{j=1}^N m_j \mathbf{r}^{(j)}$

$$\left/ \sum_{j=1}^N m_j \right. \text{ и затем осуществляли сдвиг } \mathbf{r}^{(j)} \rightarrow \mathbf{r}^{(j)} - \mathbf{R}_{\text{ц}}, j = \overline{1, N}. \text{ В системе координат с началом в центре масс } 0 \text{ вычисляли компоненты тензора инерции данной конформации } I_{ik} = \sum_{j=1}^N m_j [(x_q^{(j)})^2 \delta_{ik} - x_i^{(j)} x_k^{(j)}], \text{ где } x_i^{(j)} \\ x_k^{(j)} \text{ – координаты } j\text{-го атома углерода, } i, k = 1, 2, 3; (x_q^{(j)})^2 \equiv (x_1^{(j)})^2 + (x_2^{(j)})^2 + (x_3^{(j)})^2, \delta_{ik} \text{ – символ Кронекера. Затем тензор } I_{ik} \text{ стандартными методами приводили к главным осям – определяли его собственные значения } I_1, I_2, I_3 \text{ и ортонормированную тройку его собственных векторов. Номера собственных значений выбирали с соблюдением соотношения } I_1 \geq I_2 \geq I_3, \text{ и эти же номера присваивали соответствующим векторам. Если } \xi_1, \xi_2, \xi_3 \text{ – главные оси инерции, то выбранный способ означает, что ось } \xi_3 \text{ всегда соответствует максимальной вытянутости макромолекулы, а ось } \xi_1 \text{ – минимальной. Компоненты } a_{ik} \text{ этих векторов (столбцы) в исходной системе координат образуют матрицу } A. \text{ Далее осуществляли переход к системе координат с началом в } 0 \text{ и осями, параллельными } \xi_1, \xi_2, \xi_3.$$

Как известно, координаты $\tilde{x}_1^{(j)}, \tilde{x}_2^{(j)}, \tilde{x}_3^{(j)}$ j -го атома в новой системе могут быть получены из его старых координат $x_1^{(j)}, x_2^{(j)}, x_3^{(j)}$ преобразованием $\tilde{X} = A^{-1}X$, где \tilde{X}, X – векторы-столбцы, составленные из его координат в той и другой системах, а A^{-1} – обратная матрица (совпадающая с транспонированной, если A ортогональна). Описанная процедура означает переход к молекулярно-неподвижной системе координат; последнюю неоднократно использовали для изучения формы молекул [23, 35, 36]. В этой системе координат вычисляли компоненты тензоров параметра порядка каждой связи p цепи

$Q_{sf}^p = [3 \cos(\hat{l}_p, \xi_s) \cos(\hat{l}_p, \xi_f) - \delta_{sf}] / 2$, где $\cos(\hat{l}_p, \xi_s), \cos(\hat{l}_p, \xi_f)$ – направляющие косинусы p -й связи (отношения проекций связи на оси ξ_s, ξ_f к величине связи l_p); $s, f = 1, 2, 3$ – номера осей $p = 1, 2, \dots, (N-1)$, δ_{sf} – символ Кронекера. После усреднения каждого из компонентов всех тензоров Q_{sf}^p по всем конформациям макромолекулы каждый тензор Q_{sf}^p был диагонализован. Максимальные собственные значения тензоров являются параметрами порядка V^p связей, а собственные векторы, соответ-

ствующие максимальным собственным значениям,—директорами связей. Очевидно, для тензоров $Q_{\alpha\beta}^p$ направления \mathbf{l}_p и $-\mathbf{l}_p$ векторов связей полностью эквивалентны. Поэтому, хотя углы α^p , β^p , γ^p директора p -й связи с главными осями тензора инерции цепи ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 (соответственно) могут меняться в диапазоне $[0, \pi]$, отклонения этих углов от значений $\pi/2$ в обе стороны физически эквивалентны.

Итоговые зависимости параметров порядка V^p и углов α^p , β^p , γ^p от термодинамического качества растворителя ϵ/RT представлены на рис. 1 и 2; связи пронумерованы от конца ($p=1$) до середины цепи ($p=30$); R —газовая постоянная. По характеру кривых удобно выделить 4 интервала: $\epsilon/RT=0-0,065$; $0,065-0,100$; $0,100-0,150$; $0,150-0,200$. θ -область соответствует $\epsilon/RT \sim 0,040-0,075$. Эта область между термодинамической θ -точкой [37], в которой свободная энергия цепи равна своему невозмущенному значению, и геометрической θ -точкой, в которой аналогичное равенство достигается для квадрата расстояния между концами [30].

Прежде всего отметим, что в широкой области изменения ϵ абсолютные значения параметров V^p связей (при одних и тех же значениях ϵ), как правило, тем выше, чем больше номер p связи, однако зависимости от ϵ различны — это и составляет предмет обсуждения.

В диапазоне $\epsilon/RT \sim 0-0,065$ параметры V^p связей 1–15 почти не зависят от ϵ (рис. 1), а параметры связей центральной части цепи (т. е. $\sim 19-30$) уменьшаются с ростом ϵ , и тем заметнее, чем ближе связь к середине цепочки (рис. 2). Напротив, углы β^p и(или) γ^p директоров связей 1–12 в этом же диапазоне меняются заметно, а связей 16–30 — практически постоянны; изменения одноименных углов у отдельных групп связей (1, 3, 4, а также 7–12) симбатны. Следовательно, в хороших растворителях с ухудшением их термодинамического качества отдельные группы концевых и периферийных связей (1–4, 7–12) цепочки перемещаются как целое, а степень ориентационного упорядочения V^p каждой связи в основном определяется соседями по цепи, примыкающими к ней с обеих сторон, и лишь опосредованно — более удаленными участками. Изменение конформации каждого из сблизившихся участков цепи при этом сравнительно невелико. Внутренние связи (рис. 2) также нечувствуют прямого воздействия удаленных от них вдоль по цепи звеньев, а перестройка осуществляется не за счет групповых поворотов (которые затруднены — протяженные хвосты с обеих сторон компенсируют сколько-нибудь значительные отклонения), а вследствие роста флуктуаций ориентаций каждой связи.

Дальнейшее увеличение ϵ приводит к появлению максимума на графиках $V^p(\epsilon/RT)$ всех связей в интервале $\epsilon/RT \sim 0,065-0,100$. По сравнению с предыдущим интервалом углы β^p и(или) γ^p директоров связей 1–12 претерпевают очень резкие, в ряде случаев немонотонные изменения, например, для связей 5, 7–9, 11, 12 (рис. 1), проявляется зависимость от ϵ также ряда директоров связей 16–30 — углы γ^p (рис. 2). Все это означает, что затруднения, связанные с контактами удаленных по цепи атомов, несколько ниже θ -области приобретают общий характер. Они преодолеваются за счет поворотов (иногда значительных) и подстроек взаимных направлений директоров связей 1–12 и частично связей центральной части цепи (наблюдавшаяся ранее корреляция в изменениях направлений директоров отдельных групп связей нарушается). Процесс симбатного изменения режима флуктуаций ориентаций связей захватывает всю молекулу — это по сути первая стадия конформационного перехода, сопровождающаяся большими изменениями геометрии и размеров цепи. Интересно, что образовавшаяся при $\epsilon/RT \sim 0,100$ структура является рыхлой в том смысле, что конформационная теплоемкость C , рассчитанная как функция от ϵ/RT по флуктуациям только энергии дальних взаимодействий $\langle U_a \rangle$ [29], $C/N = (1/NRT^2)[\langle U_a^2 \rangle - (\langle U_a \rangle)^2]$, не обнаруживает здесь максимума — традиционного термодинамического индикатора наличия (и местоположения) конформационного перехода.

При ухудшении термодинамического качества растворителя до величины $\epsilon/RT \sim 0,150$ конформационные перестройки захватывают также все-

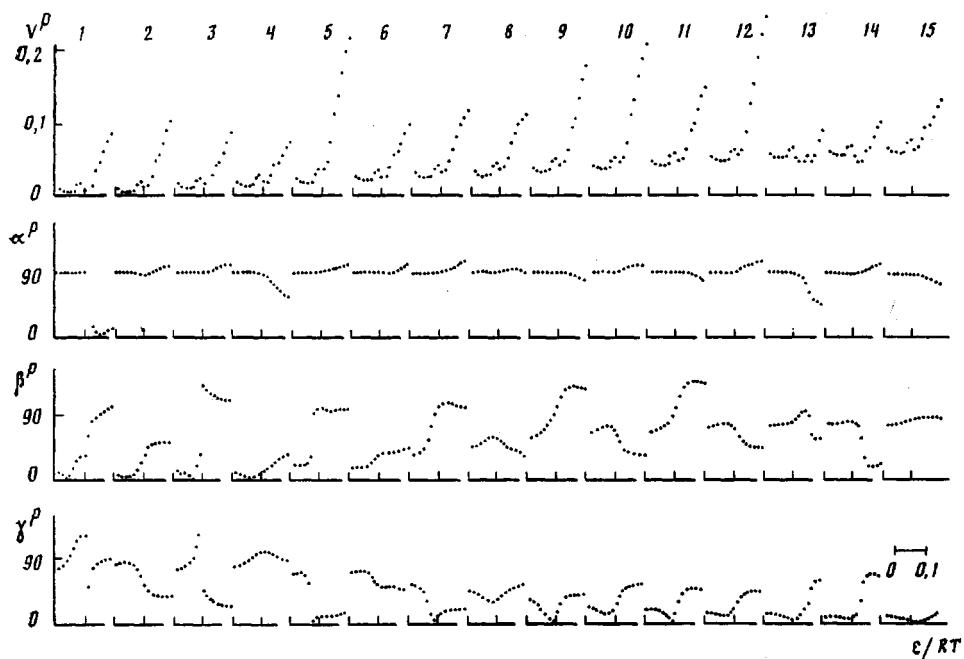


Рис. 1. Зависимости от термодинамического качества растворителя ϵ/RT параметров порядка V^p связей l_p цепи ($p=1-15$) и углов α^p , β^p , γ^p , образуемых соответствующими собственными векторами тензора параметра порядка с главными осями инерции ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 макромолекулы ПМ ($N=61$). Ось ξ_1 соответствует минимальной, ξ_3 — максимальной протяженности цепи

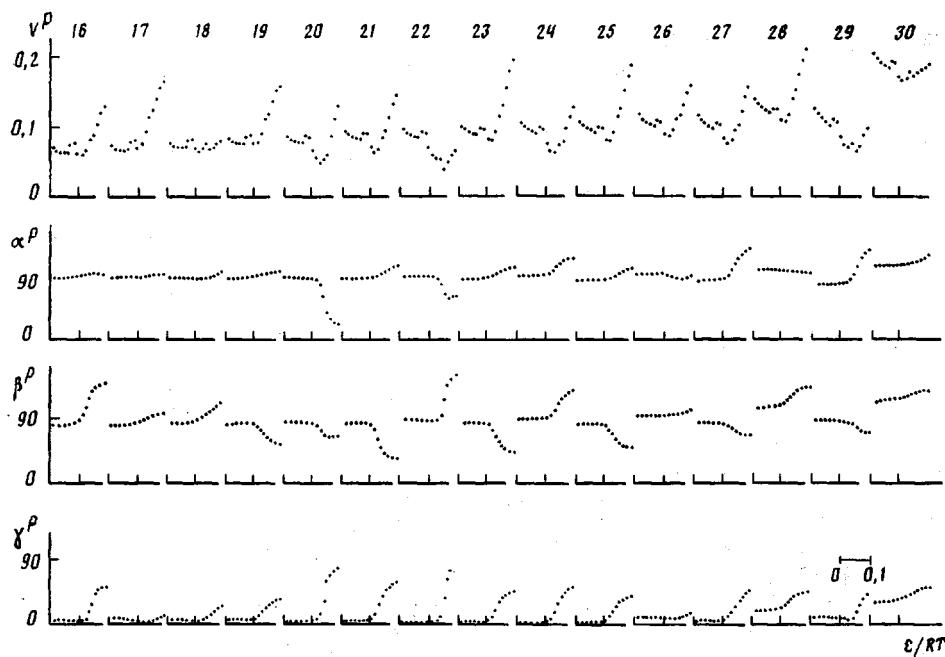


Рис. 2. Зависимости параметров порядка V^p и углов α^p , β^p , γ^p связей 16–30 цепи ПМ от термодинамического качества растворителя ϵ/RT

связи молекулы (рис. 1 и 2). У одних параметры порядка V^p монотонно растут ($p=1-12$, 15 , 17 , 19 , 23 , 25 , 26) или проходят через второй максимум ($p=13$, 18 , 22 , 29 , 30), у других — убывают ($p=16$, 20 , 21 , 24 , 27 , 28). Меняются углы α^p , β^p , γ^p директоров с главными осями инерции цепи, наиболее резко — у связей 1 , $9-14$, 16 , $20-25$, $27-29$. Следовательно, из-за сильного взаимного влияния удаленных вдоль по цепи

атомных групп дальнейшая компактизация макромолекулы (вторая стадия конформационного перехода) сопровождается переориентацией директоров большинства связей и соответственно существенным изменением режима их флуктуаций. При $\varepsilon/RT \approx 0,150$ имеет максимум и функция C/N , определенная выше. Эта характеристика изучалась на моделях неоднократно: в виде зависимости от ε , $C(\varepsilon)$, для молекул с $27 \leq N \leq 64$ на кубической решетке [14], или зависимости от T , $C(T)$, для цепочек с $N=11-51$, генерированных с применением элементов непрерывного спектра конформаций [15], $C(\varepsilon)$ для цепей ПМ длиной $N=31-101$, исследованных в поворотно-изомерной модели [24], $C(T)$ для свободно-сочлененных цепочек длиной $N \leq 63$ [25], $C(RT/\varepsilon)$ для цепей с $10 \leq N \leq 80$ на алмазной решетке [19] — и все полученные в итоге графики унимодальны (параметр ε во всех моделях так или иначе играл роль энергии притяжения между сблизившимися звенями). Вычисленная нами (также одномодальная) кривая $C/N(\varepsilon/RT)$ вполне им подобна и здесь не приведена.

Наконец, увеличение ε в диапазоне $\varepsilon/RT \sim 0,150-0,200$ приводит к быстрому росту параметров порядка всех связей, причем изменения углов α^p , β^p , γ^p по сравнению с их скачками в предыдущем диапазоне невелики. Очевидно, сжатие цепи осуществляется теперь за счет уплотнения звеньев и сравнительно небольших изменений взаимного их положения; образованную структуру (коэффициент набухания $\sim 0,7$) нельзя, однако, считать глобулой. Изучение характеристик собственно компактного состояния макромолекулы не являлось целью настоящей работы (иначе следовало бы применить специальные алгоритмы конструирования или поиска характерных сложенных конформаций [22]; один из них, например, описан в работе [14]), основное внимание уделено характеру конформационных перестроек в области перехода и получению микроскопической картины явления, изучавшегося другими авторами по иным характеристикам.

Как и в большинстве машинных экспериментов, цитированных выше, оказалось, что основные события разыгрываются ниже θ -точки (что в качестве одной из возможностей предсказывают для идеализированных цепей с количеством статистических сегментов $\gg 1$ аналитические модели [1, 2]). Построенная нами цепочка содержит всего $\sim 13,2$ персистентных длин [30], что предопределяет непрерывность изменений наблюдаемых величин. Полученные зависимости (рис. 1, 2) свидетельствуют о том, что конформационный переход в короткой гибкой реалистической цепочке, вызванный постепенным ухудшением термодинамического качества растворителя при постоянной температуре, носит условно двустадийный характер. Первая стадия может быть интерпретирована как переход цепочки из наиболее выгодных в атермическом растворителе развернутых конформаций в поджатые, еще не обеспечивающие значительного количества контактов сблизившихся атомных групп, а вторая — как взимное складывание участков цепи.

Отметим, что при больших энергиях межзвенного притяжения реальный ход кривых может оказаться несколько смешанным (например, более крутым); причина этого была разъяснена выше. Возможно, столь заметный эффект двустадийности во многом связан с ограниченностью количества разрешенных структур в короткой цепи и, следовательно, с отсутствием плавного перехода от одной из них к другой (как и в работах [23, 24]), а при удлинении цепи ввиду большего их разнообразия обе стадии сольются между собой (собственно, и в рассмотренной цепи вторая стадия выражена много ярче первой). В ином машинном эксперименте (несамопересекающиеся цепочки с $N=32, 64$ на простой кубической решетке в условиях мгновенного увеличения энергии ε) авторами работы [20] отмечалась двустадийность характера течения обсуждаемого процесса во времени: локальные конформационные перестройки и общее сжатие макромолекулы. Подобные реальные эксперименты автору неизвестны; ряд экспериментальных данных для полимеров проанализирован в работе [2].

Автор благодарен Т. М. Бирштейн и А. Ю. Гросбергу за всестороннее обсуждение результатов настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.* // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353; Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. № 3. P. 683.
2. *Гросберг А. Ю., Кузнецов Д. В.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 9. С. 701, 706.
3. *Птицын О. Б., Эйзнер Ю. Е.* // Биофизика. 1965. Т. 10. № 1. С. 3.
4. *Эйзнер Ю. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 2. С. 364.
5. *De Gennes P. G.* // J. Phys. Lettres. 1975. V. 36. № 3. P. L55; 1978. V. 39. № 17. P. L299.
6. *Sanchez I. C.* // Macromolecules. 1979. V. 12. № 4. P. 980.
7. *Di Marzio E. A.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 969.
8. *Muthukumar M.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 14. P. 6272.
9. *Moore M. A.* // J. Phys. A. Math. Gen. 1977. V. 10. P. 305.
10. *Бирштейн Т. М., Птицын В. А.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1858.
11. *Mazur J., McCrackin F. L.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 2. P. 648.
12. *McCrackin F. L., Mazur J., Guttman C. M.* // Macromolecules. 1973. V. 6. № 6. P. 859.
13. *Крон А. К., Птицын О. Б., Скворцов А. М., Федоров А. К.* // Молек. биол. 1967. Т. 1. № 4. С. 576.
14. *Ельяшевич А. М., Скворцов А. М.* // Молек. биол. 1971. Т. 5. № 2. С. 204.
15. *Lal M., Spencer D.* // Molec. Phys. 1971. V. 22. № 4. P. 649.
16. *Birshtein T. M., Elyashevich A. M., Morgenstern L. A.* // Biophys. Chem. 1974. V. № 2. P. 242.
17. *Finsy R., Janssens M., Bellemans A.* // J. Phys. A. Math. Gen. 1975. V. 8. № 10. P. L106.
18. *Clark A. T., Lal M.* // Brit. Polymer J. 1977. V. 9. № 2. P. 92.
19. *Kremer K., Baumgärtner A., Binder K.* // J. Phys. A. Math. Gen. 1981. V. 15. № 9. P. 2879.
20. *Бирштейн Т. М., Гридинев В. Н., Скворцов А. М.* // Молек. биол. 1981. Т. 15. № 2. С. 394.
21. *Rapaport D. C.* // J. Phys. A. Math. Gen. 1977. V. 10. № 4. P. 637.
22. *Дашевский В. Г. Конформационный анализ макромолекул.* М., 1987. С. 155.
23. *Халатур П. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2687; А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2050; № 10. С. 2226; Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 5. С. 1293.
24. *Халатур П. Г. Свойства веществ и строение молекул.* Калинин, 1980. С. 96.
25. *Baumgärtner A.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 2. P. 871.
26. *Webman I., Lebowitz J. L., Kalos M. H.* // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1495.
27. *Рабинович А. Л., Дащевский В. Г.* // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. «Математические методы для исследования полимеров и биополимеров». Пущино, 1985. С. 16.
28. *Рабинович А. Л. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Казань: Казан. гос. ун-т, 1986. 16 с.*
29. *Дашевский В. Г., Рабинович А. Л.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 544.
30. *Дашевский В. Г., Рабинович А. Л.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1204.
31. *Рабинович А. Л., Дащевский В. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 537.
32. *Розина К. А., Шендерович М. Д., Никифорович Г. В., Шерман С. А.* // Исследование плазмохимических процессов и плазменных устройств. Минск, 1975. С. 118.
33. *Дашевский В. Г.* // Журн. структ. химии. 1970. Т. 2. № 5. С. 912.
34. *Форсайт Дж., Малькольм М., Мулер К. Машинные методы математических вычислений.* М., 1980. С. 260.
35. *Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей.* М.; Л. 1959. С. 150.
36. *Solc K.* // Polymer News. 1977. V. 4. № 2. P. 67.
37. *Скворцов А. М., Бирштейн Т. М., Сарiban А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2734.

Институт биологии
Карельского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
18.11.88

A. L. Rabinovich

STUDY OF LOCAL CHARACTERISTICS OF THE POLYMETHYLENE CHAIN IN THE REGION OF THE CONFORMATIONAL TRANSITION

Summary

The dependences of the order parameter of the each bond of the polymethylene chain (degree of polymerization is equal to 61) and of corresponding directors orientations on the thermodynamic quality of a solvent have been calculated by the Monte Carlo method for the molecular-immobile coordinate system with the origin in the centre of mass and axes directed along main inertia axes of each conformation. The chain conformations spectrum is assumed to be continuous, the mutual dependence and retardation of internal rotations and excluded volume are taken into account. The change of these characteristics of the each bond in the process of gradual change of conditions from athermal solution to precipitator has the two-stage character.