

УДК 541.64 : 539.199

© 1990 г.

А. Л. Рабинович

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО
ПЕРЕХОДА В ЦЕПИ ПОЛИМЕТИЛЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КОНТИНУУМ-МОДЕЛИ**

Изучали эволюцию характеристик внутримолекулярного упорядочения при переходе из конформации клубка в компактную конформацию цепи полиметилена, теоретически имитируемой на ЭВМ методом Монте-Карло. Применена реалистическая модель полимерной цепи с учетом непрерывного спектра конформаций. Взаимодействия удаленных по цепи звеньев осуществляли посредством потенциалов Леннард-Джонса. Во внутренней (молекулярно-неподвижной) системе координат вычислен тензор параметра порядка молекулы (длина $N=61$) в функции от термодинамического качества растворителя; прослежены эволюции функций распределения по числу внутримолекулярных контактов цепи и режима флюктуаций ее радиуса инерции. Полученные данные сопоставлены с результатами известных аналитических моделей.

Конформационные переходы (переходы клубок — глобула) проявляются в различных полимерных системах, это явление стало одним из наиболее интенсивно исследуемых в физике макромолекул [1, 2]. Успехи теории в немалой степени связаны с результатами имитационного моделирования на ЭВМ («машинного эксперимента»), позволяющего в любой задаче вместо идеализированных моделей рассматривать вполне реалистические макромолекулы. В работе [3] методом Монте-Карло исследованы локальные свойства цепи полиметилена (ПМ), содержащей 60 связей С—С: вычислены зависимости от термодинамического качества растворителя параметров порядка всех ее связей и ориентаций директоров связей относительно главных осей инерции молекулы. Цель настоящей работы — изучение конформационного перехода на основе анализа таких же характеристик молекулы в целом, анализа ее функций распределения по числу внутримолекулярных контактов, а также режима флюктуаций ее радиуса инерции.

Модель, имитирующая конформационное поведение цепочки (спектр конформаций которой непрерывен, а внутренние вращения заторможены и попарно зависимы), соответствует работам [3—5]. Как и ранее, термодинамическое качество растворителя учитывали эффективно — глубиной «ямы» ϵ в потенциале Леннард-Джонса, описывающем дальние взаимодействия в цепи (ϵ варьировали).

В системе координат с началом в центре масс 0 данной конформации вычисляли компоненты I_{ik} ее тензора инерции, после приведения к диагональной форме которого осуществляли переход к системе координат с осями, ориентированными вдоль главных осей инерции [3]. Их нумерация ξ_1, ξ_2, ξ_3 всегда отвечает определенному соотношению главных моментов инерции: $I_1 \geq I_2 \geq I_3$. В избранной молекулярно-неподвижной системе рассчитывали компоненты тензора параметра порядка данной конформации макромолекулы

$$Q_{sf} = [1/(N-1)] \sum_{p=1}^{N-1} [3 \cos(\hat{l}_p, \xi_s) \cos(\hat{l}_p, \xi_f) - \delta_{sf}] / 2,$$

где $(N-1)$ — общее количество связей углерод — углерод; $\cos(\hat{l}_p, \xi_s)$ и 610

$\cos(l_p, \xi_s)$ — направляющие косинусы p -й связи цепи l_p ($s, f=1, 2, 3$ — номера осей координат ξ); δ_{sf} — символ Кронекера. Компоненты Q_{sf} усредняли по всему генерированному ансамблю конформаций, после чего тензор приводили к главным осям. Обозначим максимальное собственное значение (параметр порядка) тензора через V , а углы, образуемые соответствующим собственным вектором (директором) с осями ξ_1, ξ_2, ξ_3 — через α, β, γ .

В расчетах функции распределения по числу внутримолекулярных контактов $\rho(m)$ контактом считали сближение двух атомных групп ω и t цепи на такое расстояние $r_{\omega t}$, при котором энергия притяжения $\epsilon [(r_0/r_{\omega t})^{12} - 2(r_0/r_{\omega t})^6]$ между ними ($r_0=0,4$ нм [3]) ослабевает не более чем в e раз по сравнению с максимальной (равной $-\epsilon$). Другими словами, началом регистрации контакта полагали расстояние $r_0[1-(1-e^{-1})^{1/2}]^{-1/6} \approx 0,521$ нм (что следует из условия равенства энергии притяжения величине $-\epsilon/e$), а концом 0,3 нм (касание твердых сердцевин групп CH_2 или CH_3 [3]).

Флуктуации радиуса инерции S определены согласно

$$[\langle S^4 \rangle - (\langle S^2 \rangle)^2]/(\langle S^2 \rangle)^2,$$

где $\langle S^4 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N r_i^2 / N \right)^2 \right\rangle$, а r_i — расстояние от атомной группы i до центра масс данной конформации. Подчеркнем, что цепь представляли углеродным остовом с эффективными массами групп CH_2 или CH_3 , 14 или 15 а.е.м. соответственно. Температура 403 К, усреднение величин проводили по 10 сериям испытаний, общее количество несамопересекающихся конформаций 1 867 343, доверительные интервалы на графиках соответствуют 95% надежности согласно t -распределению Стьюдента.

На рис. 1 представлены зависимости параметра порядка $V(\epsilon/RT)$ и углов $\alpha(\epsilon/RT), \beta(\epsilon/RT), \gamma(\epsilon/RT)$, определяющих ориентацию директора относительно главных осей инерции цепи (R — газовая постоянная). Видно, что характер их изменения в интервалах $0 \leq \epsilon/RT \leq 0,11$ и $0,11 \leq \epsilon/RT \leq 0,20$ существенно различен. В первом из них $V(\epsilon/RT)$ монотонно уменьшается, а углы β и γ отклоняются от своих исходных значений (~ 90 и $\sim 0^\circ$ соответственно) до некоего максимума при $\epsilon/RT \approx 0,09$ и возвращаются обратно, а во втором $V(\epsilon/RT)$ выходит на плато, тогда как значительные изменения претерпевают все три угла. Исходное направление директора цепи в атермическом растворе практически параллельно оси ξ_3 — оси наибольшей вытянутости макромолекулы, а его поворот в интервале I осуществляется в плоскости, перпендикулярной оси минимальной вытянутости молекулы ξ_1 . Наблюдающиеся в интервалах I–II эффекты происходят ниже θ -области, которая соответствует значениям $0,04 \leq \epsilon/RT \leq 0,075$ [3]. Более того, уже в первом интервале изменения ϵ/RT происходит основное (для обсуждаемого диапазона ϵ/RT) сокращение размеров цепи по сравнению с атермическими условиями, ибо, как показывают расчеты среднего квадрата радиуса инерции $\langle S^2(\epsilon/RT) \rangle$, отношение $\langle S^2(0) \rangle / \langle S^2(0,11) \rangle \approx 1,52$, а $\langle S^2(0) \rangle / \langle S^2(0,20) \rangle \approx 2,64$ (при больших ϵ/RT последнее отношение несколько увеличивается). Аналогично коэффициент набухания $(\langle S^2 \rangle / \langle S_0^2 \rangle)^{1/2}$ цепи в интервале I падает от 1,1 до 0,89, а в интервале II до 0,68.

Согласно результатам работы [3], в интервале I первоначально удаленные друг от друга участки цепи сближаются, поворачиваясь почти как целое или несколько подстраиваясь друг к другу, вплоть до достижения значительного количества прямых контактов между ними — процесс носит коллективный характер (рис. 1). Тот факт, что при этом форма макромолекулы, аппроксимируемая трехосным эллипсоидом, меняется так, что однократное маятникообразное колебание директора цепи завершается возвращением к оси наибольшей вытянутости молекулы, является, по-видимому, случайным — следует ожидать, что характер изменения его направления должен зависеть от деталей химической структуры и длины цепочки. В интервале II, когда интенсивно идет процесс взаимной упаковки звеньев и резко растет упорядоченность каждой связи C–C в своем

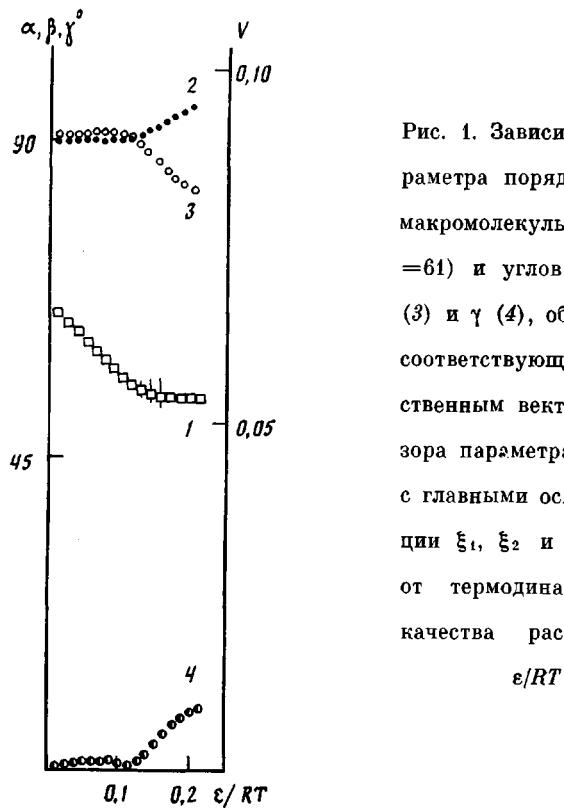


Рис. 1. Зависимости параметра порядка V (1) макромолекулы ПМ ($N=61$) и углов α (2), β (3) и γ (4), образуемых соответствующим собственным вектором тензора параметра порядка с главными осями инерции ξ_1 , ξ_2 и ξ_3 цепи, от термодинамического качества растворителя

направлении [3], достигнутый уровень флуктуаций ориентаций V цепи сохраняется (рис. 1), а массовые переориентации директоров связей [3] вызывают лишь поворот директора всей цепи.

Динамику изменения количества внутримолекулярных контактов m в рассматриваемой цепи на обеих стадиях дают функции распределения $\rho(m)$, представленные на рис. 2. Возрастание номеров гистограмм соответствует равномерному росту ϵ/RT . При $0 \leq \epsilon/RT \leq 0,11$ (гистограммы 1–10) максимум кривой $\rho(m)$ постепенно смещается от значения ~ 17 контактов до вдвое большего количества (~ 35) при столь же постепенном уширении всего распределения (также примерно вдвое). «Скорость» продвижения переднего пологого фронта кривой несколько возрастает при $\epsilon/RT \sim 0,075$ – $0,11$ (гистограммы 7–10) – подстройки звеньев после сближения отдельных участков цепи [3] ведут к возрастанию долей конформаций с числом контактов, значительно превосходящим величину m в максимуме $\rho(m)$. На стадии I, таким образом, достигается весь возможный набор m (в том числе типичных для сильно сжатых конформаций, хотя и в малой доле ρ). В интервале II происходит сначала быстрое смещение максимума до ~ 135 контактов (гистограммы 10–13), $\rho(m)$ каплеобразно расплывается, сохраняя протяженность по оси m , затем постепенное сужение $\rho(m)$ вокруг $m \sim 135$ (гистограммы 13–20).

Отметим два обстоятельства. Во-первых, функции $\rho(m)$ одномодальны. Гибкая цепь ($a/d \sim 1$, где a – персистентная длина, d – толщина), рассматриваемая с учетом непрерывного спектра конформаций (как и на решетках или в поворотно-изомерной модели [6–8]), с ухудшением термодинамического качества растворителя сжимается во все более компактный «ком», последовательно проходя все состояния (дискретность при больших m обусловлена малой длиной N). Во-вторых наибольшее уширение функции $\rho(m)$ (с сохранением сравнительной симметрии), которое должно отвечать середине конформационного перехода (стадии II [3]), наблюдается при $\epsilon/RT \approx 0,125$ (рис. 2, гистограмма 11). Это в некотором смысле геометрический критерий наличия перехода. Вместе с тем, как отмечалось

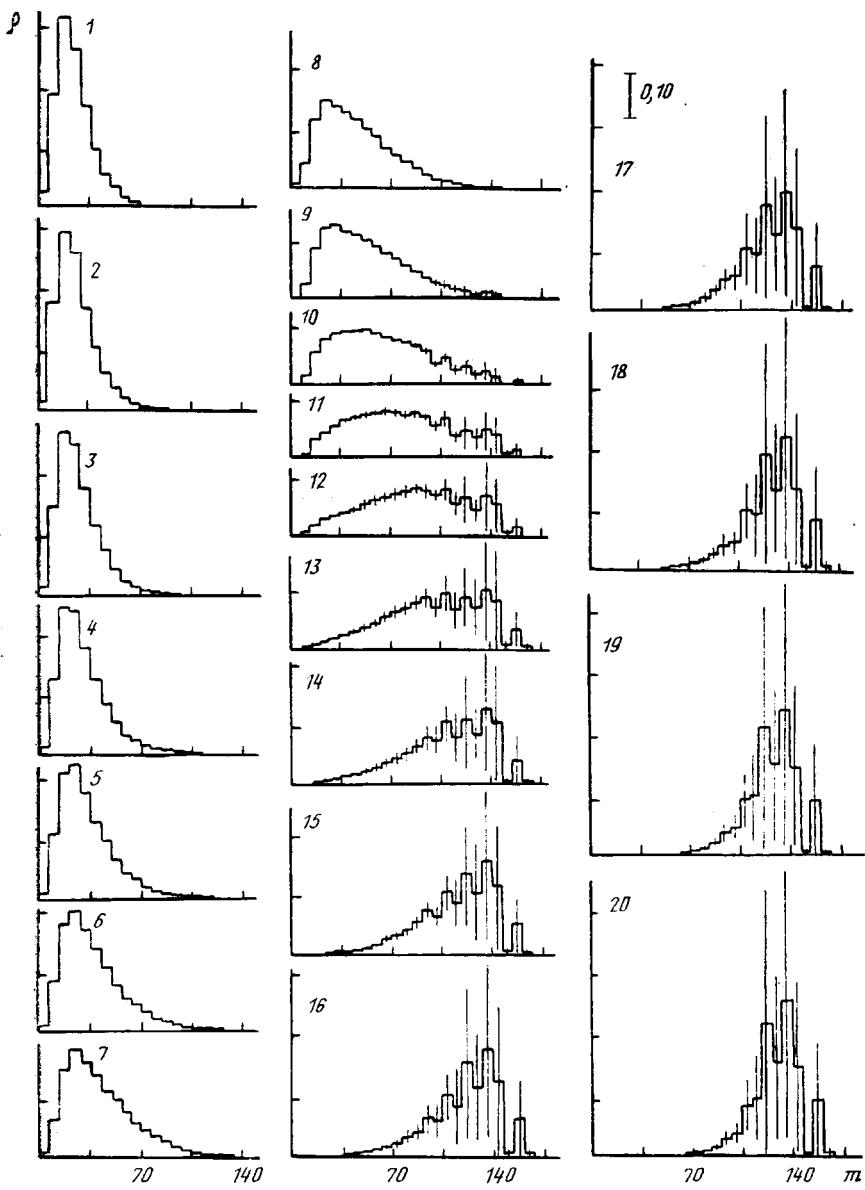


Рис. 2. Гистограммы функций распределения по количеству внутримолекулярных контактов цепи ПМ ($N=61$) при значениях термодинамического качества растворителя $\varepsilon/RT = 0$ (1); 0,0125 (2); 0,0250 (3); 0,0375 (4); 0,050 (5); 0,0625 (6); 0,075 (7); 0,0874 (8); 0,100 (9); 0,112 (10); 0,125 (11); 0,137 (12); 0,150 (13); 0,162 (14); 0,175 (15); 0,187 (16); 0,200 (17); 0,212 (18); 0,225 (19) и 0,237 (20)

Рис. 3. Режим флуктуаций радиуса инерции S цепи ПМ ($N=61$) по результатам машинных экспериментов с усреднением по 372837 несамопресекающимся конформациям (1) и по 1 867 343 конформациям (2)

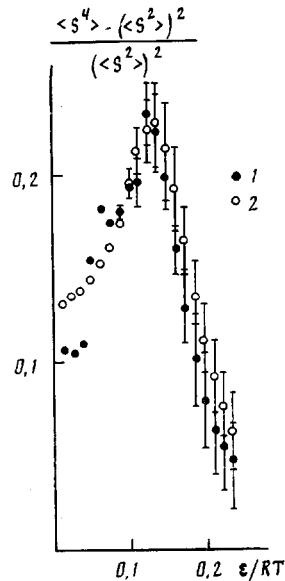


Рис. 3

в работе [3], максимум на кривой конформационной теплоемкости, рассчитанной по флуктуациям энергии дальних взаимодействий (термодинамический критерий), расположен при $\varepsilon/RT \approx 0,150$. Перекачка состояний при этом фактически уже состоялась (гистограмма 13): $\rho(m)$ приняла асимметричную постпереходную форму, выявилось характерное число контактов нового состояния, хотя следы прежних еще имеются. Возможно, эта разница связана с конечностью исследованной цепочки ($\sim 13,2$ персистентных длин [3]).

Теория, разработанная на основе модели «бусинки на бестелесной нити» [1, 9], приводит к выводу о существовании двух типов переходов глобула — клубок ($N \gg 1$): перехода, подобного резкому фазовому переходу первого рода выше θ -точки без предпереходных явлений в глобуллярной фазе (предсказываемого для жестких цепей и других случаев, в зависимости от локальной структуры цепи), и перехода (характерного, согласно работам [1, 9], для простых гомополимеров) несколько ниже θ -точки, обладающего чертами фазовых переходов первого и второго рода с существенным предпереходным расплыванием глобуллярной фазы. В обоих случаях при переходе образуется рыхлая глобула, а компактизация происходит при $T \rightarrow 0$ (т. е. при $\varepsilon/RT \rightarrow \infty$). Однако в пределе $N \rightarrow \infty$ компактизация цепи происходит в достаточно широком интервале ΔT вокруг θ -точки (в θ -точке это фазовый переход второго рода). По результатам машинных экспериментов [10, 11] обсуждаемый переход является фазовым переходом первого рода, а согласно работе [12] — второго. Авторы работы [13] считают его фазовым переходом первого рода, но в ряде случаев близким к переходу второго рода ($N \rightarrow \infty$).

В недавней работе [14], выполненной в рамках классического подхода Флори, но откорректировавшей результаты ряда предыдущих работ этого же направления, получено, что на фазовый переход второго рода в θ -точке, каковым в целом и является переход цепи при $N \rightarrow \infty$, при некоторых условиях накладывается скачкообразное изменение плотности (одно из проявлений перехода первого рода). Отличие этого результата, в целом коррелирующего с выводами работ [1, 9], состоит в утверждении, что непрерывность перехода (т. е. факт соответствия перехода второму роду) сохраняется в более широкой, нежели получается согласно работам [1, 9], области изменения параметров. Ограниченностю длины цепей в машинных экспериментах вообще весьма усложняет вопрос об адекватности установления на их основе рода перехода; данные рис. 2 можно рассматривать лишь как намек на то, что его порядок «выше» первого. Эксперименты, проведенные на ЭВМ с гибкими цепями 1,4-*чис-* и 1,4-*транс*-полибутадиена, поли-*чис-* и поли-*транс*-пропилена [15] при 403 К, также свидетельствуют об унимодальности функции $\rho(m)$.

Клубок и глобула, согласно их «полимерному» определению [9], отличаются друг от друга флуктуационным режимом. Клубком называется состояние макромолекулы, флуктуации плотности звеньев в котором порядка самой плотности, а радиус корреляции этих флуктуаций порядка размеров макромолекулы, и соответственно глобулой — состояние с малыми по сравнению с плотностью флуктуациями плотности и малым по сравнению с размерами цепи радиусом корреляции этих флуктуаций. Аналогичная дискриминация, следовательно, справедлива и для флуктуаций каких-либо геометрических характеристик макромолекулы.

Флуктуации радиуса инерции цепи ПМ в зависимости от ε/RT представлены на рис. 3. Ансамбль конформаций, генерируемый с использованием существенной выборки по энергии ближних взаимодействий [5], содержит высокий процент конформаций, типичных для клубкового состояния, тогда как доля компактных структур невелика (ибо специальных алгоритмов их генерирования или поиска, аналогичных, например, методу работы [6], в настоящей работе не применяли и задачу изучения компактных структур как таковых не ставили — в итоге наиболее выгодные из них при больших энергиях ε могли быть пропущены). Поэтому в области больших ε/RT машинный эксперимент, возможно, дает тренд, и в действительности линия должна спадать несколько круче, чем на рис. 3. Так или

иначе, полученную при $\varepsilon/RT=0,20$ структуру нельзя считать малофлуктуирующей по сравнению с атермическими или θ -условиями (т. е. глобулой). Несомненно, однако, наличие максимума флуктуаций $\langle S^2 \rangle$ в области перехода. Он зарегистрирован в тех же условиях на выборке 149 134 конформаций [16], практически неизменно воспроизводится при усреднении по 372 837 конформациям (рис. 3, кривая 1), а на более представительной выборке (1 867 343 конформаций) разрешается (рис. 3, кривая 2).

В чувствительности флуктуационных характеристик к объему выборки имеется общая закономерность: например, для достижения удовлетворительной точности оценок теплоемкости, определяемой флуктуациями энергии [3], следует генерировать, по данным работы [17], более 10^5 конформаций ($N \leq 100$, поворотно-изомерная модель); в работе [18] генерировали $2 \cdot 10^6$ конформаций ($N \leq 80$, цепь на алмазной решетке). Характер и место положение максимума функции $[\langle S^4 \rangle - (\langle S^2 \rangle)^2]/(\langle S^2 \rangle)^2$ от ε/RT также может служить (геометрическим) критерием наличия конформационного перехода: положение $\varepsilon/RT \approx 0,125 - 0,130$ основного пика отвечает разбуханию функции $\rho(m)$ (рис. 2, гистограмма 11), где соизмеримый вклад в статистическую сумму дают конформации, типичные для клубкового состояния (большие S) и сжатой структуры (малые S).

Предшествующий пик (и немонотонное изменение флуктуационного режима), очевидно, также отражает конкуренцию (согласно результатам работы [3]) между состояниями с подстроившимися и неподстроившимися звенями, и, поскольку области S , доступные тем и другим состояниям, более близки, максимум невелик. Величина флуктуаций в основном максимуме $\approx 0,230$, а, например, в гауссовом клубке [19], она равна $4/15 \approx 0,267$. Согласно результатам работы [20], в которой флуктуации в области перехода описаны аналитически и наличие максимума вблизи точки перехода доказано теоретически, его величина для гибкой цепи типа ПС $\geq 0,35$; если учесть, что в нашем случае цепочка содержит всего $\sim 13,2$ персистентных длин, соответствие хорошее.

Возможно, проявляющаяся двустадийность конформационного перехода (масштаб изменений характеристик в котором на второй стадии все же явно превалирует над первой) обусловлена «теснотой» конфигурационного пространства короткой цепочки: отсутствуют пути плавного (непрерывного) изменения некоторых структур; подобные затруднения преодолеваются при удлинении цепочки в связи с быстрым ростом количества возможных конформаций [17]. Вместе с тем машинная имитация процесса колапсирования цепей с $N=32$ и 64 на простой кубической решетке при внезапном (а не постепенном) изменении качества растворителя продемонстрировала [21] двустадийность изменения некоторых характеристик конформационного перехода во времени. Отметим, что в математическом формализме машинного эксперимента изменение температуры учитывается при расчете как ближних, так и дальних взаимодействий [5], тогда как варьирование ε означает изменение лишь дальних взаимодействий. Обе возможности — изменение температуры или добавление (смена) растворяющего агента — отражали бы ход различных реальных экспериментов, но конкуренция между ближними и дальными взаимодействиями разыгрывается в них по-разному (иллюстрация — диаграмма состояний макромолекулы в осях T , ε , приведенная в работах [1, 8]).

Автор благодарен Т. М. Бирштейн, А. Ю. Гросбергу и П. Г. Халатуру за обсуждение результатов настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. // Переходы типа клубок — глобула в полимерных системах. Пущино, 1981. 25 с.
- Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. // О нерешенных проблемах статистической физики макромолекул. Пущино, 1985. 52 с.
- Рабинович А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3.
- Рабинович А. Л., Дащевский В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 537.
- Дашевский В. Г., Рабинович А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 544.
- Ельяшевич А. М., Скворцов А. М. // Молек. биол. 1971. Т. 5. № 2. С. 204.

7. Birshtein T. M., Elyashevich A. M., Morgenstern L. A. // Biophys. Chem. 1974. V. 1. № 2. P. 242.
8. Халатур П. Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2050.
9. Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
10. Domb C. // Polymer. 1974. V. 15. P. 259.
11. Finsy R., Janssens M., Bellemans A. // J. Phys. A. Math. Gen. 1975. V. 5. № 10. P. L106.
12. Moore M. A. // J. Phys. Math. Gen. 1977. V. 10. P. 305.
13. Kholodenko A. L., Freed K. F. // J. Phys. A. Math. Gen. 1984. V. 17. P. 2703.
14. Бирштейн Т. М., Прямыгин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1858.
15. Рабинович А. Л., Дащевский В. Г. // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. «Математические методы для исследования полимеров и биополимеров». Пущино, 1985. С. 16.
16. Рабинович А. Л. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск: Карельский филиал АН СССР, 1985. 209 с.
17. Халатур П. Г., Напулов Ю. Г. «Машинный эксперимент» в конформационном анализе полимеров. Калинин, 1982. С. 35.
18. Kremer K., Baumgärtner A., Binder K. // J. Phys. A. Math. Gen. 1981. V. 15. № 9. P. 2879.
19. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971. С. 354.
20. Кузнецов Д. В., Бирштейн Т. М., Гросберг А. Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 951.
21. Бирштейн Т. М., Гридинев В. Н., Скворцов А. М. // Молек. биол. 1981. Т. 15. № 2. С. 394.

Институт биологии
Карельского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
18.11.88

A. L. Rabinovich

**THEORETICAL STUDY OF THE CONFORMATIONAL TRANSITION
IN THE POLYMETHYLENE CHAIN USING
THE CONTINUUM MODEL**

S u m m a r y

The change of characteristics of the intramolecular ordering in the course of the transition from the coil conformation into the compact one has been studied for the polymethylene chain by Monte Carlo computer simulation. The realistic model of the polymer chain was used with continuous spectrum of conformations. The interaction of distant units was simulated by the Lennard-Jones potential. In the internal (molecular-immobile) coordinate system the tensor of the molecule order parameter (for the length $N=61$) was calculated as a function of the thermodynamic quality of a solvent. The evolution of functions of the number of intramolecular contacts distribution and of the regime of fluctuations of the radius of gyration of a chain were described. The obtained data were compared with results obtained by known analytical approaches.