

УДК 541(64+183.12)

© 1990 г. А. П. Любарцев, П. Н. Воронцов-Вельяминов

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИБКИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Методом Монте-Карло исследована решеточная модель полиэлектролитного раствора с явным учетом полииона и мобильных ионов. Длина полимерных цепей составляла 50 единиц. Вычисления проведены при разных приведенных температурах, концентрациях ионов, степени нейтрализации полииона. Полиэлектролитное увеличение размеров макромолекулы при высоких и средних ионных силах связано с дальними электростатическими взаимодействиями (т. е. с объемными эффектами). Увеличение жесткости макромолекулы существенно сказывается только при низких концентрациях ионов.

Многие важные макромолекулы, как биологические, так и синтетические, являются полиэлектролитами (ПЭЛ). Электростатические взаимодействия оказывают сильное, часто определяющее влияние на конформационные свойства таких молекул. Если для незаряженных полимеров существуют хорошо разработанные теории [1, 2], выполнены многочисленные работы по численному моделированию [3], то построение теории конформационных свойств ПЭЛ сталкивается с трудностями как при аналитическом подходе, так и при машинном моделировании.

Обычно теория ПЭЛ строится по аналогии с теорией незаряженных полимеров. Предполагается, что электростатическое отталкивание мономеров приводит к эффективному увеличению персистентной длины за счет ближних взаимодействий и параметра исключенного объема за счет дальних взаимодействий, т. е. взаимодействий удаленных по цепи заряженных групп, случайно подошедших друг к другу на близкое расстояние. Оценка величины объемных взаимодействий была сделана в работе [4] в рамках теории Дебая – Хюккеля, но при этом не учитывали изменения персистентной длины. В работах [5–7], проводили расчеты по вкладу электростатических взаимодействий в персистентную длину в рамках теории Пуассона – Больцмана, однако объемные эффекты не учитывали.

Методами численного моделирования в основном исследовали фиксированные полионы [8, 9], для гибких полимеров рассматривали только модель цепи с неэкранированным потенциалом  $1/r^2$ ,  $\sigma > 1$  [10]. Однако существует много работ по моделированию незаряженных полимеров, причем для изучения их конформационных свойств часто используют различные решеточные модели [3, 11]. Использование решеточных моделей в расчетах методом Монте-Карло (МК) дает экономию машинного времени; в то же время известно, что глобальные конформационные свойства полимеров мало зависят от используемой модели [12].

В данной работе будет рассматриваться наиболее простая модель – полион на простой кубической решетке. В отличие от незаряженных полимеров при изучении ПЭЛ необходим явный учет ионов в окружающем растворе. Так как полион располагается на ребрах решетки, без большой потери общности ионы также можно расположить на решетке. В нашей модели ионы блуждают по кубической решетке, но сдвинутой относительно первой на полпериода по всем координатам (в таком случае нет проблем с наложением ионов на полион) два иона не могут занимать один узел, участки полионной цепи также не могут пересекаться.

В большинстве расчетов полион был полностью заряжен, т. е. в каждой узловой точке (мономере) находился заряд  $-1$ . Это соответствует полностью ионизированной макромолекуле. Ионы имели заряд  $+1$ , количество ионов выбиралось таким, что

Таблица 1

Сводка выполненных расчетов по решеточной модели полизелектролитного раствора

Расчет, №	$N_p$	$h$	$T^*$	Концентрация ионов		Количество МК-шагов $n \cdot 10^{-3}$	$\tau$	$\langle R^2 \rangle^{1/2}$
				единицы постоянной решетки	моль/л			
1	51	30	0,35	0,002	0,2	130	7,4	$14,1 \pm 0,3$
2	51	30	0,7	0,002	0,026	60	3,5	$18,6 \pm 0,5$
3	51	30	1	0,002	0,009	75	2,5	$20,0 \pm 0,4$
4	51	30	3	0,002	0,00032	40	1,6	$19,5 \pm 0,5$
5	51	30	10	0,002	$8 \cdot 10^{-6}$	30	0,9	$14,8 \pm 0,3$
6	51	17	0,35	0,01	1,0	75	5,9	$12,3 \pm 0,2$
7	51	51	0,35	0,0004	0,04	180	15	$16,7 \pm 0,3$
8	51	64	0,35	0,0002	0,02	135	22	$18,9 \pm 0,5$
9	51	95	0,35	0,00006	0,006	120	30	$21,5 \pm 1$
						50		
10	51	127	0,35	0,000024	0,0024	200	100	$24,5 \pm 1$
11	51	201	0,35	$6 \cdot 10^{-6}$	0,0006	100	1,9	36
12	51	15	0,95	0,015	0,008	65	5	$15,3 \pm 0,2$
13	51	45	0,95	0,00055	0,003	80	9	$24,7 \pm 0,5$
14	51	63	0,95	0,0002	0,0011	80	11	$27,5 \pm 0,5$
15	51	95	0,95	0,00006	0,00032	100	15	$32,0 \pm 0,5$
16	51	127	0,95	0,00002	0,0001	100	20	$35,0 \pm 1$
17	40	59	0,35	0,0002	0,02	85	10	$18,1 \pm 0,3$
18	30	54	0,35	0,0002	0,02	80	4,3	$17,3 \pm 0,4$
19	20	47	0,35	0,0002	0,02	70	1,3	$16,8 \pm 0,3$
20	10	37	0,35	0,0002	0,02	90	0,2	$14,8 \pm 0,2$
21	0	30	0	0	0	50		$10,3 \pm 0,1$

Примечание. Во всех расчетах длина полигона  $L=51$ .  $N_p$  — число зарядов на полионе, равное числу контрионов;  $h$  — размер МК-ячейки;  $T^*$  — приведенная температура;  $\tau$  — время релаксации (в тысячах полионных МК-шагов);  $\langle R^2 \rangle^{1/2}$  — среднее квадратичное расстояние между концами цепи.

бы обеспечить электронейтральность системы. Всю систему помещали в кубическую МК-ячейку с периодическими граничными условиями. Взаимодействие с образами зарядов в других ячейках учитывали методом ближайшего обзора.

За единицу длины принимали расстояние между мономерами  $b$ , равное также постоянной решетки. Приведенная (безразмерная) температура, характеризующая отношение тепловой энергии  $kT$  к энергии кулоновского взаимодействия на единичном расстоянии, определялась как  $T^* = \frac{b}{e^2} = 1/\xi$ , где  $l_B = \frac{b}{ekT}$  — бъеррумовская

длина;  $e$  — диэлектрическая проницаемость растворителя;  $\xi$  — безразмерная линейная плотность заряда на полионе (для водных растворов при 298 К  $l_B=0,72$  нм). Для выражения концентрации ионов в обычно используемых единицах (моль/л) необходимо безразмерную концентрацию ионов  $N_i/h^3$  ( $N_i$  — число катрионов,  $h$  — размер МК-ячейки) умножить на коэффициент  $\frac{1}{N_A b^3} = \frac{1}{N_A (T^* l_B)^3}$  ( $l_B$  выражается в дм,  $N_A$  — число Авагадро). Из определения  $l_B$  следует, что  $T^* \sim eT$ . Поскольку  $e$  в свою очередь уменьшается с ростом температуры,  $T^*$  мало зависит от физической температуры в области ПЭЛ-растворов, а определяется линейной плотностью заряда полииона.

Моделирование осуществляли с помощью стандартного алгоритма Метрополиса [13], где в качестве элементарных переходов использовались три типа движений: переходы Г-типа [3], reptации (одно звено отщепляется с конца полимера и пристраивается к другому концу в произвольном направлении) и сдвиг (произвольное звено полимера поворачивается на  $90^\circ$  в любом из четырех перпендикулярных направлений, а осталной хвост переносится на вектор типа  $(1, 1, 0)$ ).

При таком способе изменения состояния, с одной стороны, не очень сильно изменяется конформация полигона, и она с приемлемой вероятностью может быть принята, с другой стороны — можно достаточно быстро перейти от вытянутой конформации к статистическому клубку и наоборот.

Пробные расчеты показали, что неудачный алгоритм для изменения состояния системы может приводить к «замораживанию» полигона в некоторых состояниях, особенно это заметно при низких  $T^*$  (сильный ПЭЛ) и при очень низких концентрациях соли. В таких случаях для достижения термодинамического равновесия и получения устойчивых результатов потребовалось бы нереальное машинное время. Определенного улучшения ситуации можно добиться, комбинируя три вида МК-переходов, о которых говорилось выше. В большинстве расчетов попытки МК-переходов

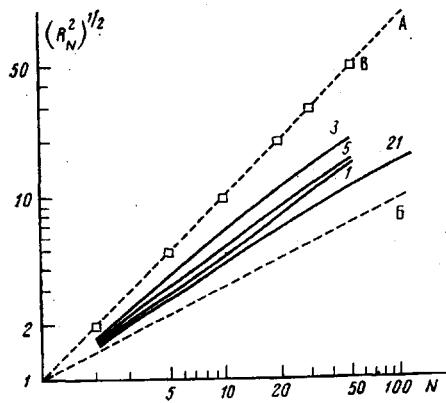


Рис. 1

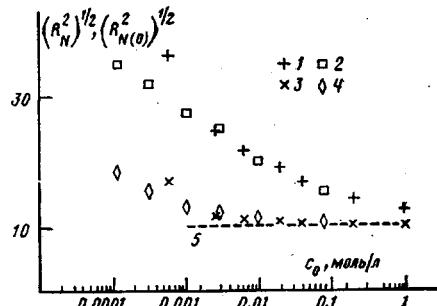


Рис. 2

Рис. 1. Среднее квадратичное расстояние между мономерами, отстоящими друг от друга по цепи на  $N$  единиц. А — вытянутый в стержень полимер; Б — гауссов клубок; В — результат моделирования полиоидной цепи в отсутствие ионов при  $T^*=0,5$ ; 21 — случайное блуждание без самопересечений.  $T^*=0,35$  (1), 1 (3), 10 (5); остальные параметры для результатов, отмеченных цифрами, приведены в табл. 1

Рис. 2. Среднее квадратичное расстояние между концами ПЭЛ-цепи в зависимости от концентрации ионов: для  $T^*=0,35$  (1) (табл. 1, расчеты 6–11) и 0,95 (2) (расчеты 3, 12–16); 3 и 4 — невозмущенные размеры цепей, рассчитанные по формуле (2) для  $T^*=0,35$  (3) и 0,95 (4); 5 — результат расчетов для незаряженного полимера

Г-типа составляли 40%, рептации — 10%, сдвиги — 50%, на каждый полиоидный шаг приходилось 10 перемещений произвольных ионов. Если использовать только один вид перехода для полиоиона, достижение термодинамического равновесия и вычисление средних замедляется.

Для оценки быстроты сходимости МК-процедуры вычисляли временную автокорреляционную функцию

$$A(t) = \frac{\langle \mathbf{R}(t_0) \mathbf{R}(t_0-t) \rangle}{\langle \mathbf{R}(t_0)^2 \rangle},$$

где  $\mathbf{R}$  — вектор, соединяющий концы полиоиона; под  $t$  понимается марковское время (количество МК-шагов); усреднение ведется вдоль марковской цепи. Качество МК-процедуры определяется быстрой спадкой функции  $A(t)$ . Можно определить время релаксации  $\tau$  из  $A(t) \sim \exp(-t/\tau)$ ; оно соответствует времени существенного изменения конформации полиоиона. Для получения надежных равновесных результатов необходимо, чтобы время счета было  $\gg \tau$ .

В табл. 1 собраны значения параметров системы, для которых были проведены расчеты, указаны время релаксации  $\tau$  и количество полиоидных МК-шагов, по которым проведено усреднение. Наборы параметров пронумерованы, и в дальнейшем при анализе результатов вместо перечисления параметров будет указываться номер расчета из табл. 1.

В данной работе изучали поведение ПЭЛ-цепей длиной  $L=50$  единиц. В процессе вычислений определяли средние квадраты расстояний между мономерами, отстоящими друг от друга по цепи на фиксированное число звеньев  $N$ . На рис. 1 в логарифмическом масштабе изображены полученные зависимости  $\langle R_N^2 \rangle$  при разных  $T^*$ . Отмечены крайние случаи — вытянутый в стержень полимер ( $\langle R_N^2 \rangle = N^2$ ) и гауссов клубок ( $\langle R_N^2 \rangle = N$ ). При выключенном электростатическом взаимодействии ( $T^*=\infty$ ) из-за объемных взаимодействий (вследствие запрета на самопересечения) происходит некоторое набухание клубка. При этом получается совпадение с существующими результатами для незаряженных полимеров на решетке [11]. При конечных  $T^*$  вследствие электростатического отталкивания происходит дополнительное набухание клубка. Набухание возрастает при уменьшении  $T^*$  примерно до  $T^*=1$ , а затем начинает уменьшаться (табл. 1, расчет 1–5, 21, а также рис. 1). Это вызвано тем, что при уменьшении  $T^*$  ниже 1 (этому соответствует  $\xi > 1$ ) усиливается концентрация контрионов около полиоиона, и эффект экранировки оказывается больше усиления электростатического отталкивания между мономерами.

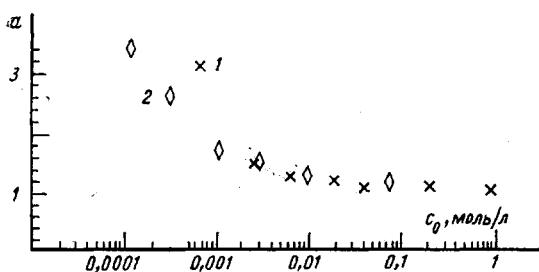


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость персистентной длины полионной цепи от концентрации ионов для  $T^*=0,35$  (1) (табл. 1, расчеты 6–11) и  $0,95$  (2) (расчеты 12–16)

Рис. 4. Зависимость среднего заряда на мономере  $\langle Q_j \rangle$  в зависимости от его удаления от конца полионна  $j$  при разных степенях ионизации:  $I=0,8$  (17);  $0,6$  (18);  $0,4$  (19) и  $0,2$  (20). Номера точек соответствуют номерам расчетов в табл. 1

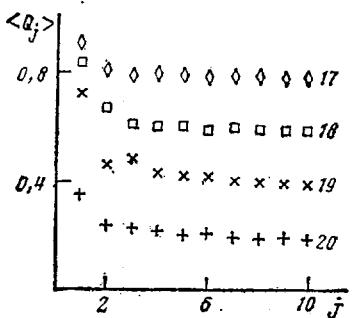


Рис. 4

На рис. 1 показан также результат моделирования заряженной цепи в отсутствие контрионов. Как видно, полион распрямляется практически в стержень, т. е. индекс  $v$ , определяемый соотношением  $\langle R_N^2 \rangle \rightarrow N^{2v}$ ,  $N \rightarrow \infty$

равен 1. Это соответствует существующим теоретическим представлениям [14, 15]. Если рассматривается конечная концентрация, то для слабозаряженных ПЭЛ можно считать, что мономеры взаимодействуют с экранированным кулоновским потенциалом. В этом случае [15] индекс  $v$  получается  $3/5$ , как и для незаряженных полимеров. В наших расчетах наклон кривых на рис. 1 меняется от  $\approx 0,8$  при  $N=10-20$  до  $0,6-0,7$  при  $N>30$ , однако из-за ограниченной длины цепочек говорить о выходе на окончательную асимптотику трудно.

Важная характеристика макромолекулы — ее персистентная длина, которая служит мерой жесткости макромолекулы. В решеточной модели этому понятию соответствует вероятность *транс*-конформации, когда углы между соседними связями равны  $180^\circ$ . Эту вероятность будем обозначать  $p$ . Можно рассмотреть скоррелированное случайное блуждание [16], которое с вероятностью  $p$  идет прямо, а с вероятностью  $1-p$  поворачивает в любом направлении. Такое блуждание будет соответствовать невозмущенной цепи, поскольку самопересечения разрешаются. Для среднего квадрата расстояния между концами такой цепи существует формула [16]

$$\langle R_{0(N)}^2 \rangle = \frac{1+p}{1-p} N - \frac{2p(1-p^N)}{(1-p)^2} \quad (1)$$

Соответственно персистентную длину  $a$  можно определить как

$$2a = \frac{1+p}{1-p} \quad (2)$$

В наших расчетах величина  $p$  определяется непосредственно в ходе МК-процедуры по среднему количеству изгибов цепи. По формуле (2) рассчитывается персистентная длина и по формуле (1) — невозмущенные размеры цепи. Величина объемных эффектов характеризуется отношением  $\alpha = (\langle R^2 \rangle / \langle R_0^2 \rangle)^{1/2}$  ( $\alpha$  — коэффициент набухания). Электростатические взаимодействия влияют как на жесткость цепи, т. е. на ее персистентную длину, так и на объемные эффекты.

На рис. 2 приведены результаты расчетов среднего расстояния между концами ПЭЛ-цепи при разных концентрациях ионов (в данных расчетах моделирование проводили только с контрионами; концентрация задавалась выбором размеров МК-ячейки). Приведены также вычисленные по формуле (1) невозмущенные размеры цепи. Вычисления проводили при

Таблица 2

**Зависимость конформационных характеристик полиэлектролитной цепи  
от степени ионизации**

Расчет, № (по табл. 1)	Степень иониза- ции	$\langle R^2 \rangle^{1/2}$	$\langle R_{\alpha^2} \rangle^{1/2}$	$a$	$\alpha$	$R_g$	$R_1/R_2$	$R_1/R_3$
21	0,0	10,2	9,7	0,98	1,05	4,16	1,88	3,2
20	0,2	14,8	10,2	1,06	1,45	5,35	2,5	4,6
19	0,4	16,8	10,40	1,11	1,62	6,01	2,84	5,3
18	0,6	17,3	10,49	1,13	1,67	6,24	2,94	5,8
17	0,8	18,1	10,54	1,15	1,73	6,31	3,0	6,6
8	1,0	18,9	10,75	1,19	1,76	6,84	3,2	6,8

Примечание.  $\langle R^2 \rangle^{1/2}$  — среднее расстояние между концами цепи;  $\langle R_{\alpha^2} \rangle^{1/2}$  — невозмущенные размеры цепи;  $a$  — персистентная длина;  $\alpha$  — коэффициент набухания;  $R_g$  — радиус инерции;  $R_1/R_2$  и  $R_1/R_3$  — отношения квадратных корней из собственных значений тензора моментов инерции.

двоих разных безразмерных температурах  $T^*$ , что наиболее близко может соответствовать водному раствору денатурированной ДНК ( $T^*=0,95$ ) и полиакриловой кислоты ( $T^*=0,35$ ).

На рис. 3 показаны результаты расчетов персистентной длины для тех же случаев. Из рис. 3 видно, что персистентная длина в обоих случаях начинает заметно увеличиваться только при концентрациях  $<10^{-3}$  моль/л. В области больших ионных сил персистентная длина, а значит, и невозмущенные размеры цепи мало отличаются от соответствующих величин незаряженного полимера (рис. 2). Это означает, что при высоких и умеренных концентрациях ионов основной вклад в увеличение размеров цепи дают дальнние электростатические взаимодействия, а термодинамическая жесткость макромолекулы меняется мало.

Полученная в данной работе зависимость персистентной длины от ионной силы качественно подтверждается результатами работы [17], где исследовали как жесткие, так и гибкие (денатурированная ДНК) ПЭЛ. Качественное согласие означает как подобие формы кривой, так и величину концентрации ( $\sim 0,001$  моль/л), начиная с которой происходит увеличение персистентной длины.

Что касается количественного соответствия с экспериментом, то оно затруднено по нескольким причинам. Во-первых, в реальном эксперименте ПЭЛ цепи гораздо длиннее. Во-вторых, реальные ПЭЛ имеют жесткость неэлектростатического происхождения. Чтобы ее учесть, при моделировании можно приписывать каждому изгибу цепи некоторую энергию, которая тогда будет дополнительным параметром теории. Кроме того, при определении конформационных характеристик макромолекул из экспериментальных данных также неизбежно введение определенных модельных представлений и использование приближений, справедливость которых не всегда может быть обоснована.

Результаты расчетов размеров ПЭЛ-цепи при изменении степени ионизации макромолекулы показаны в табл. 2. В этих расчетах заряжались не все узлы макромолекулы, а только  $IL$  узлов, где  $I$  — степень ионизации. Соответственно в МК-ячейке уменьшалось число контрионов, а для поддержания постоянной концентрации ионов соответствующим образом изменялся размер МК-ячейки. Случай  $I=0$  соответствует незаряженному полимеру. В этих расчетах использовали значение  $T^*=0,35$ , что соответствует полиакриловой кислоте ( $\xi=2,8$  для полностью ионизированной макромолекулы). Как видно из табл. 2, размеры цепи увеличиваются при увеличении степени ионизации  $I$  от 0 до 0,4, а потом меняются мало. Такое поведение также находится в соответствии с экспериментом [17, 18].

Как уже упоминалось, при моделировании полионов с  $I < 1$  не все узлы полииона заряжены, и заряд мог перемещаться по полиону в рамках обычной МК-процедуры. При этом наблюдалось некоторое увеличение среднего заряда на мономерах вблизи конца полиона, что в общем

естественно. Зависимость среднего заряда на узле мономера от его номера (т. е. удаленности от конца) показана на рис. 4. Видно, что влияние конца чувствуется для первых 3–4 мономеров.

Можно было бы также ожидать, что при  $I < 0,5$  заряды на полионе из-за взаимного отталкивания будут стремиться располагаться на полионе через приблизительно одинаковые интервалы, а при  $0,5 < I < 1$  также равномерно будут располагаться незаряженные узлы. Для проверки этого предположения при моделировании вычисляли корреляционную функцию  $\langle Q_i Q_{i+j} \rangle - \langle Q_i^2 \rangle$ ,  $Q_i$  — заряд на мономере с номером  $i$ . Однако было обнаружено, что корреляции в расположении зарядов на полионе практически отсутствуют, соответствующая корреляционная функция не превышала 0,02.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М., 1964. 391 с.
2. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971. 440 с.
3. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986. 272 с.
4. Ельяшевич А. М., Птицын О. Б. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. № 5. С. 1154.
5. Odijk T. // J. Polymer Sci. 1977. V. 15. № 3. P. 477.
6. Fixman M. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 12. P. 6346.
7. Le Bret M. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 12. P. 6243.
8. Le Bret M., Zimm B. // Biopolymers. 1984. V. 23. № 2. P. 271.
9. Воронцов-Вельяминов П. Н., Любарцев А. П. // Молекул. биол. 1987. Т. 21. № 3. С. 654.
10. Baumgartner A. // J. Phys. (France). 1984. V. 45. № 11. P. L515.
11. Rapaport D. C. // J. Phys. A. 1985. V. 18. № 1. P. 113.
12. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
13. Методы Монте-Карло в статистической физике/Под ред. Биндера К. М., 1982. 400 с.
14. Khokhlov A. R. // J. Phys. A. 1980. V. 13. № 3. P. 978.
15. Chen Y., Kholodenko A. L. // J. Chem. Phys. 1987. V. 78. № 12. P. 7412.
16. Fujita S., Okamura Y., Chen J. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 6. P. 3993.
17. Слоницкий С. В., Фрисман Э. В., Валеев А. К., Ельяшевич А. М. Молек. биол., 1980. Т. 14. № 3. С. 484.
18. Noda I., Truge T., Nagasawa M. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 4. P. 710.

Научно-исследовательский институт  
физики при Ленинградском  
государственном университете

Поступила в редакцию  
17.12.88

#### A. P. Lyubartsev, P. N. Vorontsov-Vel'yaminov MONTE CARLO SIMULATION OF FLEXIBLE POLYELECTROLYTES

#### Summary

The lattice model of the polyelectrolyte solution with explicit account of the polyion and mobile ions has been studied by Monte Carlo method. The length of polymer chains is equal to 50 units. The calculations are performed for various reduced temperatures, ions concentrations, degrees of polyion neutralization. The polyelectrolyte increase of dimensions of a macromolecule at high and moderate ionic strengths is related with far electrostatic interactions (i. e. volume effects). An increase of rigidity of macromolecules is manifested essentially only at low concentrations of ions.