

УДК 541.64:539.199

# МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО ДИНАМИКИ ПРОХОЖДЕНИЯ ТОЧЕЧНЫХ БРОУНОВСКИХ ЧАСТИЦ И ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ЧЕРЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ БАРЬЕР

© 1993 г. А. Р. Хохлов, Ю. В. Шкинина, А. В. Шляхтов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 26.10.92 г.

Динамический метод Монте-Карло применяется для рассмотрения мембранного транспорта одиночных полимерных цепей и точечных броуновских частиц на основе моделирования мембранныго препятствия как потенциального барьера (или потенциальной ямы). Получено семейство кривых, представляющих зависимость проницаемости барьера от длины полимерной цепи при различной высоте потенциального барьера. Характерным скейлинговым фактором, позволяющим обобщить экспериментальные точки с помощью некоторой универсальной кривой, является размер блоба – среднее число звеньев вдоль по цепи, одновременно взаимодействующих с барьером в процессе прохождения цепи через него.

## ВВЕДЕНИЕ

Процесс прохождения полимерных макромолекул через тонкие двумерные препятствия типа пленок или мембран широко распространен в биологии, химии и различных промышленных приложениях. Механизм таких процессов довольно разнообразен и сложен, и его строгая теория в терминах статистической физики до сих пор практически не разработана. Одной из наиболее простых моделей, в рамках которой ведется рассмотрение процесса прохождения макромолекул через мембранны, является одномерная задача о диффузии полимерной цепи через потенциальный барьер. В этой модели проницаемость мембранны можно охарактеризовать количественно при помощи понятия эффективной ширины барьера, которое было введено в работах [1, 2] для описания скорости прохождения точечных броуновских частиц через барьер.

Спецификой понятия эффективной ширины барьера является то, что оно, во-первых, используется при описании нестационарного процесса переноса и, во-вторых, определяет величину полной задержки одиночной частицы при прохождении через мембрану (т.е. включает в себя как собственно время движения частицы внутри мембранны, так и время блуждания перед мембраной из-за многократных "отражений" от нее, тогда как при рассмотрении частиц в составе потока последний фактор в ряде случаев не учитывается). По структуре такая характеристика наилучшим образом подходит для описания переноса веществ через мембранны в биологических объектах.

Понятие эффективной ширины барьера вводится следующим образом [1, 2]. Пусть функция  $W(t)$  выражает вероятность того, что через время

$t$  после начала движения частица (или центр масс макромолекулы, если речь идет о полимерной задаче) будет находиться по другую сторону мембранны по отношению к ее исходному положению. Если части пространства по обе стороны от мембранны соответствуют одной и той же энергии, то в пределе  $t \rightarrow \infty$  вероятность перехода через мембранны равна  $W_0 = 1/2$ . Скорость приближения  $W(t)$  к предельному значению  $W_0$  естественно выбрать в качестве меры проницаемости мембранны.

Возможны два различных случая. Если среда по обе стороны мембранны ничем не ограничена, т.е. представляет собой два бесконечных полу-пространства, то можно показать, что в асимптотическом пределе  $t \rightarrow \infty$

$$W_0 - W(t) = \text{const } t^{-1/2}, \quad (1)$$

в противном случае приближение к предельному значению происходит по экспоненциальному закону [2]. Принципиально эти два случая ничем не отличаются.

Будем рассматривать первую постановку. Константа пропорциональности в выражении (1) получает интерпретацию при рассмотрении транспорта точечных броуновских частиц через потенциальный барьер (потенциальную яму). Если частица в начальный момент времени находится на расстоянии  $x_0$  слева от барьера, расположенного в области  $0 \leq x \leq h$  (рис. 1), то при  $t \rightarrow \infty$

$$W(t) = \frac{1}{2} - \frac{x_0 + L}{\sqrt{4\pi D t}} + \bar{o}(t^{-1/2}), \quad (2)$$

где

$$L = \int_0^h \text{ch} \frac{U(x)}{k_B T} dx \quad (3)$$

( $D$  – коэффициент диффузии частицы,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура).

Величину  $L$ , имеющую размерность длины, можно интерпретировать как эффективную толщину мембраны, которая численно равна толщине однородного слоя с тем же коэффициентом диффузии и величиной потенциала, что и среда вне барьера, замена которым мембранны обеспечивает то же замедление установления предельного значения  $W_0$  в области справа от барьера, которое получается из-за наличия мембраны. Другими словами, это то дополнительное расстояние, на которое следует удалить начальное положение частицы от границы раздела двух полупространств, чтобы получить эквивалентную задержку диффузии при прохождении частицы в правое полупространство. Нетрудно видеть, что эффективная толщина мембраны не зависит от знака потенциала, т.е. в главном порядке потенциальные барьер и яма одинаковой величины оказывают одинаковое задерживающее действие на частицу.

### МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ШИРИНЫ БАРЬЕРА

Понятие эффективной ширины барьера не использовалось ранее, поэтому при численных экспериментах встает вопрос о разработке методики достаточно точного измерения этой величины. В рамках настоящей работы была отработана методика определения эффективной ширины барьера на примере транспорта точечных броуновских частиц. В дальнейшем с помощью этой методики определяли эффективную ширину барьера для проходящих через него полимерных молекул. Оказалось, что соотношение (2) начинает выполняться с хорошей точностью при достаточно больших временах, когда  $W(t) \geq 0.25$ . Измеряя коэффициент пропорциональности между  $(\frac{1}{2} - W(t))$  и  $t^{-1/2}$  в этом диапазоне вероятностей, можно найти величину, линейно связанную с эффективной шириной барьера  $L$ .

При моделировании транспорта броуновских частиц потенциальный барьер был выбран прямоугольной формы (рис. 1а) (именно в этом случае задача допускает точное аналитическое

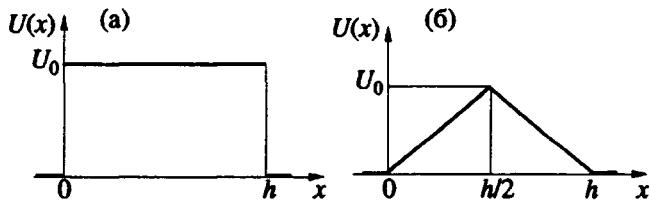


Рис. 1. Потенциальные барьеры прямоугольной (а) и треугольной формы (б).

исследование), шириной  $h = 4$ , его высота  $U_0$  варьировалась в диапазоне от  $-4.3$  до  $+4.3 k_B T$ . В начальный момент времени частица находилась на расстоянии  $|x_0| = 2$  слева от барьера.

Динамический метод Монте-Карло моделирования броуновского движения частицы был реализован следующим образом: за каждый счетный ход координата частицы  $x$  изменялась на  $+1$  или  $-1$  с вероятностью  $1/2$  в том случае, если  $x \neq 0$  и  $x \neq h$ ; если же частица находилась на границе барьера ( $x = 0$  или  $x = h$ ), то вероятность сделать шаг в область барьера была равна  $p_1 =$

$$= \frac{1}{1 + \exp [U_0]}, \text{ а вероятность сделать шаг в про-}$$

$$\text{тивоположном направлении } p_2 = \frac{\exp [U_0]}{1 + \exp [U_0]}.$$

Такой способ выбора переходных вероятностей соответствует подходу Глаубера [3], и, как было проверено путем сравнения с точным аналитическим решением задачи о перескоке частицы по дискретной прямой, он имеет правильные асимптотики в континуальном пределе (т.е. при фиксированном значении скачка потенциала  $U_0$  и стремящихся к нулю значениях шага по  $x$  и  $t$ ). Для уменьшения статистической ошибки каждую реализацию траектории для данной высоты барьера повторяли 5000 раз и усредняли.

На рис. 2 изображены типичный вид теоретической и экспериментально полученной зависимостей  $(\frac{1}{2} - W(z))$  ( $z = t^{1/2}$ ) для потенциального барьера высотой  $U_0 = +4.3 k_B T$ , т.е. для барьера, который является статистически малопроницаемым. Таким образом, задача нахождения эффективной ширины барьера сводится к выделению в этой зависимости линейной составляющей. Рассмотрение этой задачи применительно к транспорту точечных броуновских частиц связано с наличием для этого случая точного аналитического решения.

В общем виде разложение функции  $W(t)$  представляет ряд по полуцелым отрицательным степеням  $t$ . Как показано в работе [2], для прямоугольного барьера разложение функции  $W(t)$  имеет следующий вид:

$$W(t) \equiv \frac{1}{2} - \frac{x_0 + h \operatorname{ch} U_0}{\sqrt{4 \pi D_0 t}} + \\ + [(x_0 + h \operatorname{ch} U_0)^3 + 3h^2 \operatorname{sh}^2 U_0 (x_0 + h \operatorname{ch} U_0)^2 + \\ + 2h^3 \operatorname{sh}^2 U_0 \operatorname{ch} U_0] / (4D_0 t \sqrt{4 \pi D_0 t}) + \dots .$$

Учет старших порядков разложения становится существенным лишь для очень высоких барьеров. Для диапазона рассмотренных высот

барьера  $|U_0| \leq 4.3k_B T$  оказалось достаточным, чтобы аппроксимация функции  $W(t)$  проводилась с точностью до кубического члена по  $t^{1/2}$ :

$$\frac{1}{2} - W(t) = K_1 z - K_2 z^3, \quad (4)$$

( $z = t^{1/2}$ ), а эффективная ширина барьера определяется, в соответствии с выражением (2), из соотношения

$$K_1 = \frac{x_0 + L}{\sqrt{4\pi D}}.$$

Результаты аппроксимации экспериментальных данных методом наименьших квадратов по формуле (4) с учетом и без учета кубического члена приведены на рис. 3. Как видно, для высоких барьеров кубический член является существенным в формуле (4), из-за чего линейное приближение дает заниженные результаты. Учет следующих порядков разложения не приводит при данном объеме статистической выборки к повышению точности аппроксимации.

Из представленных на рис. 3 данных светлые точки соответствуют потенциальным барьерам ( $U_0 > 0$ ), темные – потенциальным ямам ( $U_0 < 0$ ) такой же амплитуды. Рассмотрение препятствий типа потенциальных ям было проведено с целью проверки теоретически обоснованного [1, 2] свойства одинаковой задержки диффузии частицы на препятствии типа потенциального барьера и потенциальной ямы. Спецификой этого свойства симметрии является то, что оно имеет место для нестационарного транспорта одиночных частиц, т.е. для типа процессов переноса, характерного для многих химических и биологических систем. Как видно, отклонение экспериментальных точек от теоретической прямой имеет примерно одинаковую величину и для потенциальных барьеров, и для ям.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОХОЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ЧЕРЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ БАРЬЕР

Моделирование процесса диффузии полимерной цепи через потенциальный барьер проводили в рамках модели перескока кинков [4, 5]. При каждом счетном ходе случайным образом выбирали звено, и если в этом месте имелся кинк (складка из двух звеньев), то далее оценивали вероятность перескока кинка в новое состояние (точнее, поворота его на  $180^\circ$ , рис. 4). Переходную вероятность  $p$  выбирали в соответствии с подходом Метрополиса [6], т.е. переход происходил заведомо ( $p = 1$ ), если потенциал взаимодействия кинка с барьером в новом положении  $U_{\text{нов}}$  был не больше, чем в старом  $U_{\text{стар}}$ :  $U_{\text{нов}} \leq U_{\text{стар}}$ , и разрешался с вероятностью  $p = \exp[U_{\text{стар}} - U_{\text{нов}}]$ , если  $U_{\text{нов}} > U_{\text{стар}}$ .

Рассматривали потенциальный барьер треугольной формы (рис. 1б) шириной  $h = 4$  и высотой  $U_0 = 0.3k_B T, 0.4k_B T, 0.5k_B T$ ; в начальный момент времени центр масс цепи находился на расстоянии  $x_0 = 3.5$  слева от барьера. Измеряли вероятность  $W(t)$  нахождения центра масс цепи в области справа от барьера в зависимости от времени движения; вычисления проводили для полимерной цепи, состоящей из  $N = 6, 8, 10$  и 12 мономерных звеньев.

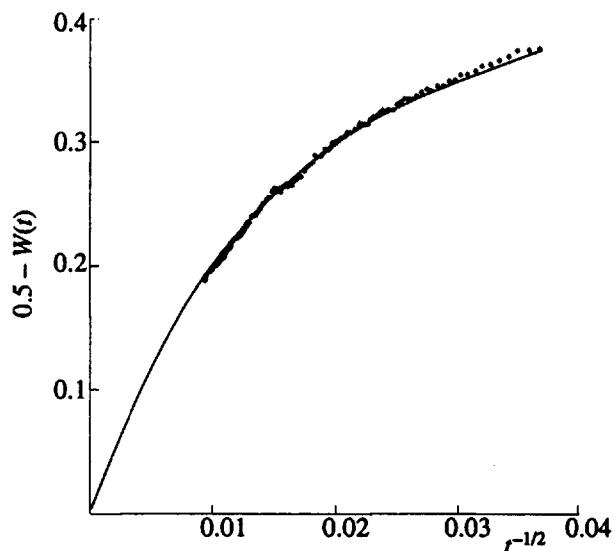


Рис. 2. Зависимость вероятности прохождения броуновской частицы через прямоугольный потенциальный барьер от времени в степени  $-1/2$ .

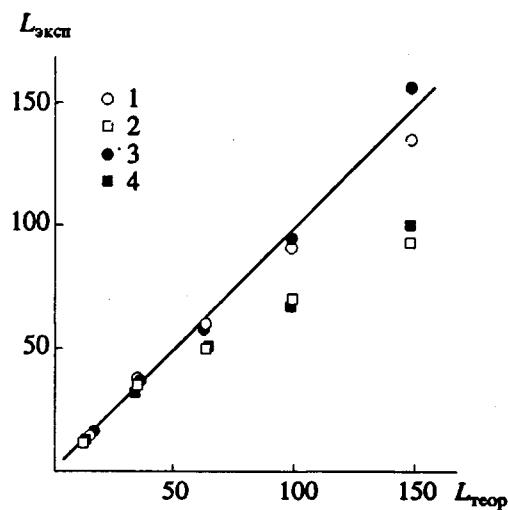


Рис. 3. Величина эффективной ширины потенциального барьера (1, 2) и потенциальной ямы (3, 4), получаемая при аппроксимации временной зависимости с учетом (1, 3) и без учета кубического члена разложения (2, 4).



Рис. 4. Моделирование перескока кинка.

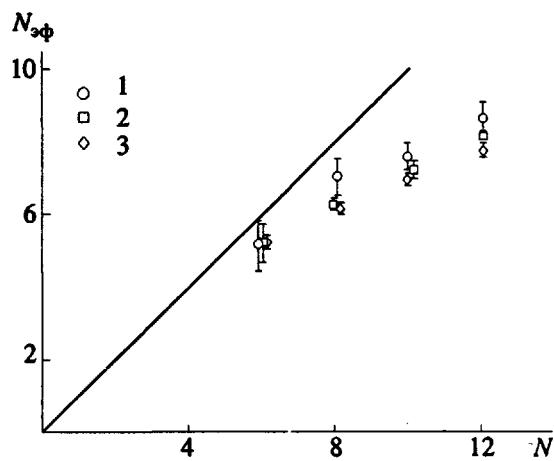


Рис. 5. Зависимость эффективной высоты барьера, представленной как число звеньев цепи, одновременно принимающих участие во взаимодействии с барьером, от длины проходящей через него полимерной цепи. Высота барьера для одного звена  $0.3 k_B T$  (1);  $0.4 k_B T$  (2) и  $0.5 k_B T$  (3).

В соответствии с описанной выше методикой были получены значения эффективной ширины барьера для полимерных цепей при различных соотношениях параметров. Дисперсия эффективной ширины барьера не может быть найдена непосредственно из аппроксимации временной зависимости  $W(t)$  по методу наименьших квадратов, так как полученные динамическим методом Монте-Карло точки оказываются скоррелированными по времени. Поэтому имеющуюся выборку из 2500 траекторий для данной высоты барьера разбивали на 10 подгрупп и внутри каждой проводили аппроксимацию данных по формуле (4). Сравнение полученных значений эффективной ширины барьера для каждой из подгрупп позволило оценить величину статистической погрешности полученного результата. Кроме того, если из-за флюктуаций коэффициент  $K_2$  при кубическом члене оказывался отрицательным (что лишено физического смысла), то проводили аппроксимацию по линейному закону (таким образом, для каждой из подгрупп обеспечивалось условие  $K_2 \geq 0$ ).

Далее с целью интерпретации и более наглядного представления результатов были проведены следующие преобразования.

Из формулы (3) нетрудно получить зависимость эффективной ширины барьера треуголь-

ной формы (рис. 16) от его ширины  $h$  и высоты  $U_1$  для точечной броуновской частицы:

$$L[U_1] = h \left( \frac{\sinh U_1/k_B T}{U_1/k_B T} - 1 \right). \quad (5)$$

Имея экспериментально измеренное значение эффективной ширины барьера  $L_{\text{эксп}}$  для полимерного случая, с помощью уравнения (5) можно определить соответствующую эффективную высоту барьера

$$L_{\text{эксп}} = L[U_{\text{эфф}}].$$

(Следует отметить, что в данном случае происходит формальный пересчет результатов, полученных для цепи, применительно к барьеру такой формы, какую он имеет для одного мономерного звена, хотя реальная форма эффективно действующего потенциала для цепи должна быть заведомо несколько иная.) Значение  $U_{\text{эфф}}$ , отнормированное на величину амплитуды барьера для одного звена, можно интерпретировать как среднее число звеньев цепи, которые одновременно принимают участие во взаимодействии с барьером в процессе прохождения через него:

$$N_{\text{эфф}} = U_{\text{эфф}} / U_0.$$

Семейство преобразованных таким образом экспериментальных точек представлено на рис. 5. Из этого рисунка можно сделать следующие выводы: при рассмотренных длинах цепей и высотах барьера механизм прохождения цепи через барьер таков, что отдельные звенья цепи переходят через барьер в основном одновременно, а не преодолеваю его по очереди, одно за другим; с ростом длины цепи, а также высоты барьера наблюдается тенденция к уменьшению доли звеньев, одновременно взаимодействующих с барьером.

Подобный тип прохождения полимерной цепи через потенциальный барьер находится в согласии с теоретическими результатами, полученными в работе [1]. Кроме того, в указанной статье отмечалось, что имеется характерный масштаб длины цепи, при котором происходит переход зависимости проникающей способности от ее длины одного типа к другому:

$$N_0 \sim \frac{h}{a} \left( \frac{U_0}{k_B T} \right)^{-1/2}. \quad (6)$$

Здесь  $a$  – размер звена цепи; он равен шагу по дискретной прямой,  $a = 1$ . Участок цепи из  $N_0$  звеньев называется блобом и определяет протяженность той части цепи, которая находится в области барьера в случае прохождения длинных цепей через высокий барьер. В случае коротких цепей число  $N_0$  определяет корреляционный размер вдоль по цепи, на котором силы, возникающие вследствие линейной связности макромолекулы, начинают экранироваться потенциалом барьера (в момент прохождения цепи через барьер). Раз-

делив  $N$  и  $N_{\text{зф}}$  на число звеньев в блобе  $N_0$ , мы тем самым перейдем от рассмотрения полимерной цепи в единицах мономерных звеньев к описанию ее характеристик в единицах блобов. Поскольку масштаб изменяется одновременно по обеим осям, численный коэффициент, стоящий в приближенном равенстве (6) (и который зависит от формы барьера), в данном случае не важен, поэтому при выполнении указанной нормировки заменим данное равенство на строгое:

$$N_0 = \frac{h}{a} \left( \frac{U_0}{k_B T} \right)^{-1/2}.$$

Зависимость числа эффективно взаимодействующих с барьером блобов от числа блобов в цепи представлена на рис. 6. В этих координатах график представляет более гладкую зависимость, чем на рис. 5 (т.е. данные, полученные при различных значениях параметров длины цепи и высоты барьера, примерно укладываются на некоторую универсальную кривую). Это обстоятельство указывает на то, что размер блоба в комбинации (6) является характерным масштабом длины цепи, разграничитывающим тот или другой тип преодоления барьера.

В дальнейшем представляет интерес применение развитого в настоящей работе метода для дублок-сополимерных цепей, т.е. для цепей, половина звеньев которых взаимодействует с барьерным препятствием как с потенциальной ямой, а другая половина звеньев – как с потенциальным барьером. Это является простейшей моделью, которая описывает прохождение гидрофильных молекул, модифицированных гидрофобным “якорем” (полимерным радикалом) через липидные мембранны. Теория, развитая в работе [1] для систем данного типа, предсказывает существенное улучшение проницаемости барьерного препятствия для таких полимерных цепей в случае, если число звеньев в цепи  $N$  значительно меньше числа звеньев в блобе  $N_0$ , и ослабление этого эффекта с ростом длины полимерной цепи ( $N \gg N_0$ ). Поскольку выводы данной аналитической теории являются точными лишь в указанных предельных случаях, представляет интерес с помощью методов численного моделиро-

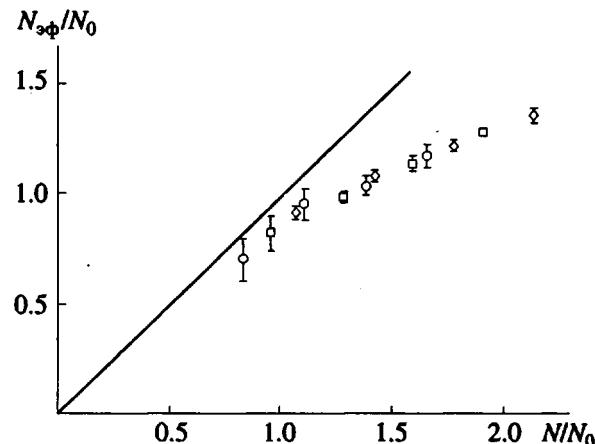


Рис. 6. Зависимость эффективной высоты барьера от длины проходящей через него полимерной цепи, выраженная в единицах блобов. Высота барьера для одного звена  $0.3 k_B T$  (1);  $0.4 k_B T$  (2) и  $0.5 k_B T$  (3).

вания исследовать проницаемость барьерного препятствия в области промежуточных длин полимерных цепей (порядка размера блоба).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шляхтов А.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 149.
- Shlyakhtov A.V., Khokhlov A.R., Frisch H.L. // Physica A. (in press).
- Glauber R.J. // J. Math. Phys. 1963. V. 4. No. 2. P. 294.
- Baumgartner A. // Am. Rev. Phys. Chem. 1984. V. 35. P. 419.
- Semenov A.N., Nечаев S.K., Koleva M.K. // Physica A. 1987. V. 140. P. 506.
- Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H., Teller E. // J. Phys. Chem. 1953. V. 21. P. 1087.
- Форсайт Дж., Мальком М., Моулер К. // Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980.

# Monte Carlo Modeling of the Transport of Point Brownian Particles and Polymer Chains Through a Potential Barrier

A. R. Khokhlov, Yu. V. Shikina, and A. V. Shlyakhtov

*Moscow State University, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract** – Dynamic Monte Carlo method was used to model the transport of individual polymer chains and point Brownian particles through a membrane modeled by a potential barrier (or a potential well). A number of curves were constructed describing the dependence of barrier penetrability on the length of the polymer chain for several barrier heights. It was found that blob the size, i.e., the average number continuous of monomer units in a sequence, which simultaneously interact with the potential of the barrier as the molecule penetrates it, presents a scaling factor. One can use this factor to transform the experimental dependences to give a single universal curve.