

УДК 541.64:539.199

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМАЦИЙ И ДИНАМИКИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ¹

© 1996 г. И. М. Неелов*, А. А. Даринский*, Д. Кларк**

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

** Химическое отделение Института науки и технологии Манчестерского университета
Манчестер, M60 1QD, Великобритания

Поступила в редакцию 14.06.95 г.

Методом броуновской динамики исследована конформационная подвижность модельной полимерной цепи с заторможенным внутренним вращением в сильном внешнем поле дипольной симметрии. Показано, что растяжение цепи при увеличении амплитуды внешнего поля в соответствии с теоретическими представлениями происходит в две стадии. На первой стадии (изоэнергетической) растяжение осуществляется за счет перераспределения по цепи свернутых и вытянутых изомеров без изменения их состава. На второй – за счет перехода свернутых изомеров в транс-изомеры. Рассчитанные изменения поворотно-изомерного состава и распределения поворотных изомеров вдоль цепи хорошо согласуются с предсказаниями аналитической теории для поворотно-изомерной модели цепи на тетраэдрической решетке. Изучено влияние степени растяжения цепи на динамику конформационных переходов между поворотными изомерами. Анализ временного поведения соответствующих автокорреляционных функций указывает на существование двух групп времен, характеризующих конформационную динамику сильно растянутой цепи. Времена первой группы убывают, а второй – растут с увеличением деформации цепи. Этот эффект обусловлен изменением характера конформационной подвижности: подвижность вблизи вытянутых конформаций ($t \ll g^\pm$ переходы) повышается, а подвижность в свернутой конформации ($g^\pm \ll g^\mp$ переходы) понижается.

Деформационные и ориентационные свойства полимерных цепей играют важную роль как при получении различных полимерных материалов (например, высокопрочных волокон или пленок), так и в процессе их эксплуатации. Деформация и ориентация полимера могут приводить к изменению фазового состояния полимера (кристаллизации), перестройке надмолекулярной структуры, изменению потенциальных барьеров внутреннего вращения, а также к изменению подвижности цепей за счет изменения их конформационного набора [1, 2]. В настоящей работе мы ограничимся случаем, когда фазовое состояние полимера остается неизменным в процессе деформации, и рассмотрим вопрос о влиянии деформации на конформационные свойства и динамику поворотно-изомерных переходов в изолированной линейной полимерной цепи. Такое рассмотрение является необходимым этапом при интерпретации экспериментальных данных по растяжению цепей в аморфных прослойках аморфно-кристаллических полимеров, деформации полимерных сеток, поведению полимерных цепей в различных механических, электрических и магнитных полях [3–10].

Теоретические расчеты размеров и релаксационных свойств деформированных полимерных цепей проводили, например, в работах [1, 2, 5, 11–17]. В последние годы для изучения динамики деформированного состояния широко применяли численное моделирование на ЭВМ методами молекулярной динамики (МД) [18–26], броуновской динамики (БД) [27–31] и Монте-Карло [32], а также МД и БД одновременно [33, 34]. В нескольких последних работах методами МД и БД исследовали конформационную структуру и динамику деформированной полимерной цепи или цепи при наличии внешних геометрических ограничений; обсуждался вопрос о корреляции конформационных переходов в соседних по цепи звеньях. Так, в работе [25] изучали стабильные конформации и корреляция конформационных переходов в соседних звеньях цепи поли-1,4-транс-бутадиена, находящегося в канале, образованном кристаллическим пергидротрифениленом; в работе [26] исследовали локальную динамику цепи ПЭ в аморфной полимерной матрице (образованной такими же соседними цепями) при температуре вблизи температуры стеклования; в работе [30] – статические и динамические характеристики растянутой цепи ПЭ с фиксированными на разных расстояниях (“прибитыми”) концами, в работе [31] – корреляцию конформационных переходов

¹ Работа представлена на Международном симпозиуме “Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах” (Санкт-Петербург, 3–6 октября 1994 г.)

в линейной цепи с равновероятными поворотными изомерами, растягиваемой за концы парой сил. В настоящей работе метод броуновской динамики применяется для исследования конформационного состава и динамики конформационных переходов в растянутой за концы полимерной цепи.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Рассматривали модель линейной полимерной цепи [31, 35–37] из N жестких звеньев ($N = 16, 32$ и 64), фиксированным тетраздрическим валентным углом и потенциалом внутреннего вращения вида

$$U_{int} = \frac{1}{2} U_{int}^0 \sum_{i=1}^{N-2} (1 - \cos 3\phi_i), \quad (1)$$

где U_{int}^0 – высота барьера внутреннего вращения, ϕ_i – i -й угол внутреннего вращения. Такой потенциал неоднократно использовали при теоретическом изучении динамики модельных полимерных цепей [1, 31, 38]. Одним из его преимуществ является возможность изменения высоты барьеров (кинетической гибкости) без изменения конформационной микроструктуры цепи и ее термодинамической жесткости. Это позволяет выделить влияние высоты барьеров на конформационную подвижность “в чистом виде”. На каждое звено цепи действует внешнее поле дипольного типа

$$U_{ext} = -U_{ext}^0 \sum_{i=1}^N \cos \theta_i \quad (2)$$

(U_{ext}^0 – амплитуда внешнего поля и θ_i – угол i -го звена цепи с направлением поля). Действие такого поля на полимерную цепь эквивалентно растяжению цепи за концы парой сил. Полимерную цепь считали погруженной в сплошную вязкую среду, и движение каждой из ее частиц описывали уравнением Ланжевена в пределе высокого трения

$$\zeta \mathbf{r}_i + \sum_{s=1}^N \lambda_s \frac{\partial F_s}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{t=1}^{N-1} \mu_t \frac{\partial \Phi_t}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{A}_i$$

Здесь ζ – коэффициент трения частицы цепи, r_i – радиус вектора i -й частицы, $i = 1, \dots, N+1$, F_s – уравнение s -й жесткой связи

$$F_s = \frac{1}{2} [(\mathbf{r}_{s+1} - \mathbf{r}_s)^2 - l_0^2] = 0, \quad s = 1, \dots, N,$$

l_0 – длина связи, Φ_t – уравнение t -го фиксированного валентного угла

$$\Phi_t = \frac{1}{2} [(\mathbf{r}_{t+2} - \mathbf{r}_t)^2 - 2l_0^2 \cos^2 \beta / 2] = 0,$$

$$t = 1, \dots, N-1,$$

$\beta = 109^\circ 28'$, λ_s и μ_t – множители Лагранжа, \mathbf{A}_i – случайная некоррелированная броуновская сила (белый шум) с нулевым средним значением и средним квадратом $\langle A_i^2 \rangle = 6k_B T \zeta$, где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, U – суммарный потенциал всех сил, действующих на звенья цепи

$$U = U_{int} + U_{ext} + U_{fix}$$

(U_{fix} – компенсирующий потенциал Фиксмана, введенный в работе [38] для устранения искажений фазового пространства, вносимых жесткими валентными связями и фиксированными валентными углами).

Для решения уравнений движения Ланжевена–Лагранжа использовали метод [36], сходный с методом, предложенным Фиксманом [38], с шагом интегрирования $\Delta t_0 = 0.005 \tau_0$, где $\tau_0 = \zeta l_0^2 / k_B T$ – характерный временной масштаб ($\tau_0 = 4\tau_{bp}$, где τ_{bp} – время вращательной диффузии одного жесткого звена цепи). Ниже все времена даны в единицах τ_0 , энергии – в единицах $k_B T$. Начальную конформацию цепи задавали в виде случайного клубка, затем включали внешнее поле и в течение некоторого времени t_1 (t_1 варьировали от 50 до 500 для разных внешних полей) проводили растяжение цепи до равновесного состояния. После установления равновесия в течение некоторого времени t_2 (t_2 меняли от 150 до 6000 для разных систем) вычисляли средние значения, функции распределения и корреляционные функции. Все расчеты повторяли для 10–30 различных начальных конформаций цепи и результаты усредняли по этим траекториям.

РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА

Для характеристики растяжения цепи были вычислены средние значения $\langle h_{par} \rangle$ проекции вектора, соединяющего концы цепи, на направление внешнего поля x (рис. 1). Значения $\langle h_{par} \rangle$ повышаются с ростом амплитуды внешнего поля U_{ext}^0 . При этом $\langle h_{par} \rangle$ увеличивается быстрее всего в слабых полях $U_{ext}^0 < 2$ и выходит на насыщение в сильных. Отношение $\langle h_{par} \rangle$ к максимальной длине цепи h_{max} при заданной величине U_{ext}^0 не должно зависеть для использованного потенциала внутреннего вращения (1) от величины барьера U_{int}^0 и от длины цепи N . Действительно, рассчитанные методом БД значения $\langle h_{par} \rangle / h_{max}$ для различных значений U_{int}^0 и N оказываются близкими друг к другу. Полученные нами зависимости $\langle h_{par} \rangle / h_{max}$ от амплитуды внешнего поля оказываются также

сходными (рис. 1) с соответствующей теоретической зависимостью [1] для эквивалентной свободносочлененной цепи.

Другой важной характеристикой цепи как целого является дисперсия ее размеров в направлении поля $D(h_{par}) = \langle h_{par}^2 \rangle - \langle h_{par} \rangle^2$, которая характеризует амплитуду флуктуаций величины h_{par} . Для цепи в отсутствие внешнего поля флуктуации величины h_{par} того же порядка, что и сама величина h_{par} . Увеличение амплитуды внешнего поля (рис. 2) приводит к уменьшению флуктуаций. Так, уже при $U_{ext}^0 = 2$ величина $D(h_{par})$ на ~1 порядок меньше, чем в отсутствие поля. При повышении U_{ext}^0 от 2 до 10 величина флуктуаций снижается еще на ~1 порядок. Относительные флуктуации $D(h_{par})/\langle h_{par}^2 \rangle$ уменьшаются при этом гораздо быстрее, так как средний квадрат размеров цепи растет от $2Nl_0^2$ при $U_{ext}^0 = 0$ до величин, близких к $N^2l_0^2$ при $U_{ext}^0 = 10$. Таким образом, флуктуации расстояния между концами цепи во внешнем поле (2) при рассмотренных величинах U_{ext}^0 (от 2 до 10) очень малы, и поведение цепи в таком поле, по-видимому, должно быть сходным с поведением цепи с фиксированными на расстоянии $\langle h_{par} \rangle$ концами.

Растяжение полимерной цепи приводит также к изменению распределения $\rho(\phi)$ звеньев по углам внутреннего вращения ϕ и, следовательно, к изменению эффективного потенциала внутреннего вращения U_{int}^{eff} . Такой восстановленный из функции распределения $\rho(\phi)$ эффективный потенциал $U_{int}^{eff} = -k_B T \ln \rho(\phi)$ приведен на рис. 3. За при различных значениях U_{ext}^0 . При увеличении амплитуды внешнего поля U_{ext}^0 значения функции U_{int}^{eff} почти не меняются в области *транс* (*t*) конформации (для значений ϕ в области $0 \pm 60^\circ$). В то же время значения U_{int}^{eff} увеличиваются с ростом амплитуды поля в окрестности *гами-плюс* (*g⁺*) и *гами-минус* (*g⁻*) конформаций, т.е. при значениях ϕ вблизи $\pm 120^\circ$ и особенно сильно вблизи *цикло-конформации*, т.е. при ϕ вблизи $\pm 180^\circ$. Это приводит к тому, что эффективный потенциал превращается из потенциала вида (1), имеющего три одинаковых минимума (соответствующих трем равновероятным изомерам *t*, *g⁺* и *g⁻*) и три одинаковых барьера внутреннего вращения (для переходов из *t* в *g[±]*, из *g⁺* в *t* и из *g⁻* в *t*), при отсутствии поля в потенциал с разновероятными изомерами и различными барьерами внутреннего

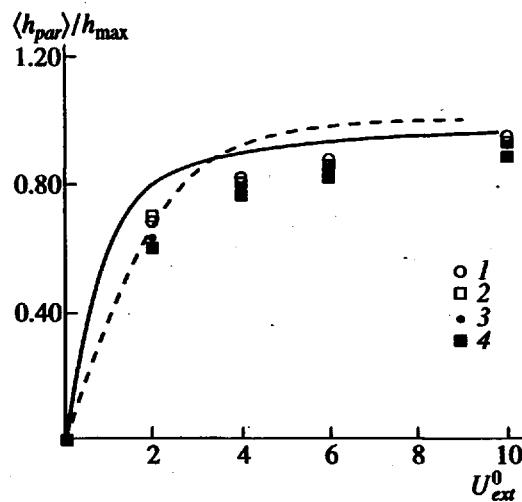


Рис. 1. Отношение $\langle h_{par} \rangle / h_{max}$ средней проекции на направление внешнего поля вектора, соединяющего концы цепи, к максимальному расстоянию между концами цепи как функция амплитуды внешнего растягивающего поля U_{ext}^0 . Точки – результаты моделирования, сплошная линия – теория для эквивалентной свободносочлененной модели, штриховая линия – теория для тетраэдрической решеточной модели. $N = 32$ (1, 2) и 64 (3, 4). $U_{int}^0 = 2$ (1, 3) и 4 (2, 4).

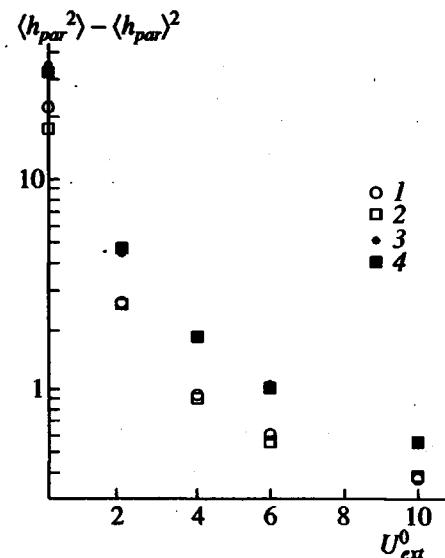


Рис. 2. Зависимость амплитуды флюктуаций длины цепи в направлении поля h_{par} от амплитуды внешнего поля U_{ext}^0 . $N = 32$ (1, 2) и 64 (3, 4). $U_{int}^0 = 2$ (1, 3) и 4 (2, 4).

вращения. При этом потенциал остается четной функцией ϕ , а высота барьера U_{int}^0 для перехода из *t* в *g[±]* практически не меняется.

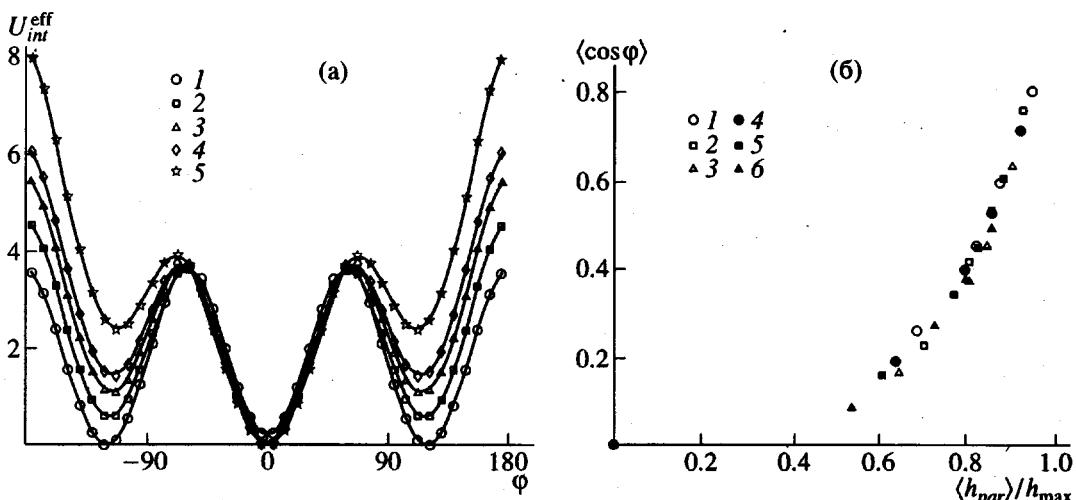


Рис. 3. Эффективная потенциальная энергия внутреннего вращения $U_{int}^{eff}(\phi)$ при $N = 64$, $U_{int}^0 = 4$ и $U_{ext}^0 = 0$ (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 10 (5) (а) и средний косинус угла внутреннего вращения $\langle \cos \phi \rangle$ как функция степени растяжения цепи $\langle h_{par} \rangle / h_{max}$ при $N = 32$ (1-3), 64 (4-6). $U_{int}^0 = 2$ (1, 4), 4 (2, 5), 6 (3, 6) (б).

Эффективный потенциал становится похожим по виду на потенциал ПЭ, однако расстояние между концами цепи в поле оказывается существенно большим, чем для свободной цепи с тем же самым средним косинусом угла внутреннего вращения. (Зависимость среднего косинуса угла внутреннего вращения от степени растяжения цепи приведена на рис. 3б.) Это связано с тем, что при наличии поля значения соседних по цепи углов внутреннего вращения не являются больше независимыми. На языке поворотно-изомерной теории это означает, что последовательности, состоящие из тех же самых, но расположенных в различном порядке изомеров (например, *tgg* и *tgt*), не являются более равновероятными.

Это можно показать непосредственно, вычислив, как часто встречаются различные последовательности *транс*- и *гош*-изомеров из данных численного эксперимента. На рис. 4а показаны изменения долей *транс*- ($P_1(t)$) и *гош*-изомеров ($P_1(g)$) при изменении U_{ext}^0 или, что то же самое, при изменении степени растяжения цепи $\langle h_{par} \rangle / h_{max}$. При отсутствии внешнего поля для рассмотренной модели цепи все три изомера являются равновероятными (и имеют соответственно вероятность 1/3). При увеличении $\langle h_{par} \rangle$ от 0 до $0.6h_{max}$ доля *гош*-изомеров уменьшается менее, чем в 1.5 раза. При дальнейшем растяжении цепи число *гош*-изомеров резко падает.

Полученные методом БД зависимости числа *транс*- и *гош*-изомеров от степени растяжения цепи были сопоставлены с теоретическими зависимостями [16] для поворотно-изомерной модели цепи на тетраэдрической решетке (сплошные линии на рис. 4а). Хорошее согласие наблюдалось

для всех рассмотренных длин цепей и барьеров внутреннего вращения. Наличие двух участков на кривых – слабого изменения числа изомеров вплоть до относительных растяжений порядка 0.6–0.7 и более резкого изменения при больших растяжениях – соответствует двум механизмам [1] изменения конформационного набора макромолекул: перераспределению имеющихся *t*- и *g*-изомеров без изменения их числа и изменению относительного количества *t*- и *g*-изомеров.

Изменения концентраций $P_2(gg)$ и $P_2(tg)$ пар изомеров *gg* и *tg* в цепи представлены на рис. 4б. Число пар *gg*-изомеров уменьшается несколько быстрее, чем количество *g*-изомеров. Это означает, что при растяжении свернутые изомеры перераспределяются вдоль цепи таким образом, чтобы иметь рядом *t*-изомер. Концентрация *tg*-пар меняется более сложным образом: она возрастает вплоть до степени растяжения порядка 0.7–0.8 от максимальной, а затем после достижения максимума в этой области резко падает до нуля. Полученные зависимости концентраций пар изомеров от растяжения цепи также неплохо описываются теорией [16] для тетраэдрической решеточной модели, хотя максимум зависимости для *tg*-изомеров и начало заметного уменьшения числа *gg*-изомеров несколько сдвинуты в область больших деформаций (рис. 4б).

Вывод об уменьшении концентрации пар *gg* подтверждается полученными в численном эксперименте изменениями при растяжении цепи концентраций $P_3(g^\pm g^\pm t)$ и $P_3(g^\pm t g^\mp)$ троек $g^\pm g^\pm t$ и $g^\pm t g^\mp$ соседних изомеров, содержащих два *g*-изомера (рис. 4в). В свободной цепи доли троек $g^\pm g^\pm t$

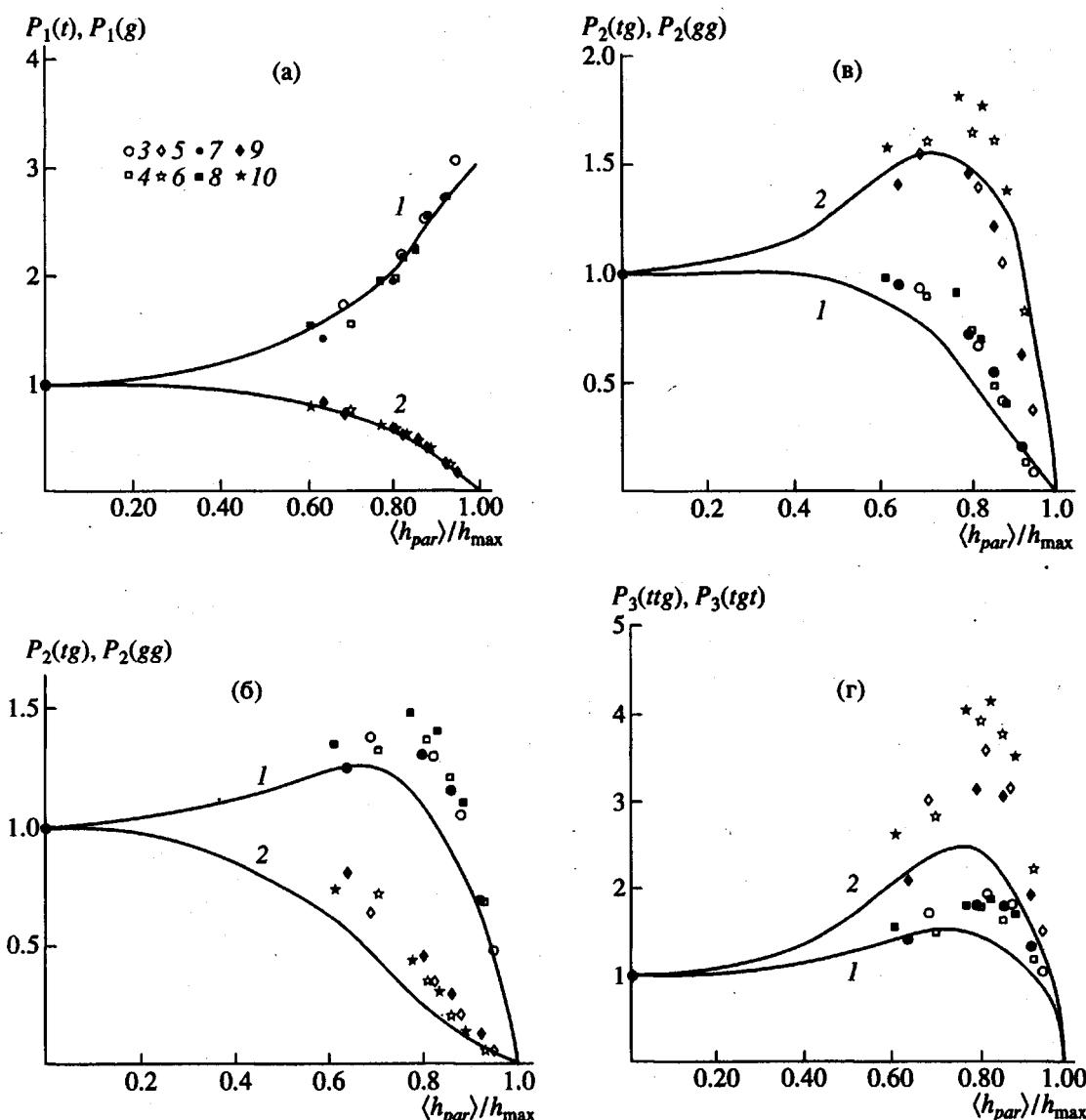


Рис. 4. а – Отношение содержания транс- и гаусс-изомеров (1 – $P_1(t)$ и 2 – $P_1(g)$) в растянутой цепи к их содержанию в свободной цепи как функция степени растяжения цепи $\langle h_{par} \rangle / h_{max}$. Точки – результаты моделирования, сплошные прямые – теория на тетраэдрической решеточной модели [16]. $N = 32$ (3–6), 64 (7–10).

$U_{int}^0 = 2$ (3, 5, 7, 9) и 4 (4, 6, 8, 10); б – то же для последовательностей из двух изомеров tg и gg (1 – $P_2(tg)$ и 2 – $P_2(gg)$). $N = 32$ (3–6), 64 (7–10). $U_{int}^0 = 2$ (3, 5, 7, 9) и 4 (4, 6, 8, 10); в – то же для последовательностей из трех изомеров tgt и gtg^- (1 – $P_3(gtg)$ и 2 – $P_3(gtg^-)$). $N = 32$ (3–6), 64 (7–10). $U_{int}^0 = 2$ (3, 5, 7, 9) и 4 (4, 6, 8, 10). г – то же для последовательностей из трех изомеров ttg и tgt (1 – $P_3(ttg)$ и 2 – $P_3(tgt)$). $N = 32$ (3–6), 64 (7–10).

$U_{int}^0 = 2$ (3, 5, 7, 9) и 4 (4, 6, 8, 10).

и $g^\pm tg^\mp$ одинаковы. С увеличением степени растяжения цепи концентрация $g^\pm g^\pm t$ троек, в которой два g -изомера находятся рядом, убывает. Концентрация троек $g^\pm tg^\mp$ при этом, наоборот, возрастает вплоть до значений h_{par} порядка 0.7–0.8 от h_{max} , при которых наблюдается максимум, и только при степени растяжения больше 0.8–0.9 от максимальной доли таких троек резко падает до нуля.

Полученные методом БД зависимости долей таких троек также очень хорошо согласуются с теоретическими зависимостями [16].

Изменения концентраций $P_3(ttg)$ и $P_3(tgt)$ троек ttg и tgt , содержащих два транс-изомера происходят аналогично (рис. 4г), хотя имеются некоторые количественные различия. Значения $P_3(ttg)$ и $P_3(tgt)$ растут при удлинении цепи и достигают

Логарифмы времен τ_{tr} , определенных по отношению к полному времени счета к полному числу конформационных перестроек, приходящихся на один угол внутреннего вращения

U_{ext}^0	Значения $\ln \tau_{tr}$ при U_{int}^0/kT		
	2	4	6
0	0.59	2.09	3.72
2	0.55	2.01	3.63
4	0.60	1.98	3.50
6	0.67	1.93	3.44
10	1.00	1.95	3.25

максимумов при $h_{par} \sim 0.8-0.9 h_{max}$. При дальнейшем растяжении цепи значения $P_3(tg)$ и $P_3(tgt)$ резко падают. Однако, если значение P_3 в максимуме для тройки tg лишь в ~1.7 раза больше, чем в нерастянутой цепи, то для тройки tgt оно в ~3–4 раза больше, чем в отсутствие внешнего поля. Теория [16] для модели на тетраэдрической решетке дает возрастание доли tg последовательностей в максимуме в ~1.6 раз, что близко к полученному в численном эксперименте значению 1.7. Доля tgt -последовательностей возрастает по теории в ~2.6 раз. В численном эксперименте наблюдалось несколько большее увеличение (в 3–4 раза).

В работе Халатура [32] вероятности *транс*- и *гоши*-изомеров и различных последовательностей из двух и трех изомеров рассчитаны методом Монте-Карло для растянутой за концы модельной цепи ПЭ при разных степенях растяжения и температуре 300 К. Полученные в ней зависимости концентраций изомеров от растяжения цепи оказываются качественно сходными с зависимостями, полученными нами методом БД для цепи с равновероятными изомерами. Однако максимальные концентрации наиболее устойчивых последовательностей из двух и трех изомеров (при растяжениях порядка 0.7–0.8 от максимального) в работе [32] заметно ниже. Например, для такой последовательности, как $g^{\pm}tg^{\mp}$ концентрация в максимуме только в 1.2 раза, а для tgt всего в 1.05 раза больше, чем в нерастянутой цепи. В модели Халатура вытянутые изомеры энергетически более выгодны, чем свернутые, т.е. его модель является термодинамически более жесткой, чем рассмотренная в данной работе. Как показано в работе [16], увеличение термодинамической жесткости цепи действительно приводит к уменьшению максимальных долей троек tgt и $g^{\pm}tg^{\mp}$. Однако несмотря на это, тройки tgt и $g^{\pm}tg^{\mp}$ по-прежнему остаются наиболее “долгоживущими”.

Этот результат подтверждается и экспериментальными данными. В работах [8–10] методами ИК-спектроскопии показано, что в проходных цепях в аморфных областях ПЭВП при степени растяжения около 0.8 от максимальной действительно остаются в основном те же тройки tgt и $g^{\pm}tg^{\mp}$, что и полученные нами при моделировании методом БД.

Таким образом, наиболее устойчивыми тройками являются tgt и $g^{\pm}tg^{\mp}$. Их количество почти не уменьшается вплоть до растяжений около 0.8–0.9 от максимального. При больших растяжениях они почти синхронно исчезают. Такое сходное поведение этих троек и неизменность качественной картины растяжения при различной термодинамической жесткости цепи связаны с геометрическими причинами, а именно с тем, что тройки входят в “кинк” $tg^{\pm}tg^{\mp}t$, который не нарушает общую ориентацию цепи вдоль поля и при данном содержании *g*-изомеров менее всего “укорачивает” цепь.

ДИНАМИКА ПОВОРОТНО-ИЗОМЕРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК

Поворотно-изомерный механизм подвижности ответствен во многих случаях за процессы диэлектрической релаксации полимеров, ЯМР, поляризованной люминесценции и т.д. [39]. Характеристики конформационной подвижности могут быть непосредственно определены, например, из экспериментальных данных по эксимерной флуоресценции [40]. Существует несколько способов оценки конформационной подвижности из данных численного эксперимента (МД или БД). В качестве оценки можно использовать среднее время конформационных перестроек τ_{tr} , которое можно получить, поделив полное время численного эксперимента на число всех поворотно-изомерных переходов n во всех звеньях цепи и на число углов внутреннего вращения в цепи. При этом временем поворотно-изомерного перехода будем называть время между первыми пересечениями звеном цепи двух соседних минимумов потенциальной энергии внутреннего вращения. Для больших барьера внутреннего вращения $U_{int}^0 = 4$ и 6 определенные таким способом времена τ_{tr}' (таблица) уменьшаются с ростом амплитуды внешнего поля U_{ext}^0 . Для барьера $U_{int}^0 = 2$ уменьшение τ_{tr} наблюдается только для $U_{ext}^0 = 2$. При больших амплитудах внешнего поля τ_{tr} несколько возрастает.

Другим способом оценки конформационной подвижности τ_{tr} [38, 41] является вычисление ха-

рактерных времен τ_ϕ корреляционной функции для среднего косинуса угла поворота звена цепи за время t

$$C(\phi, t) = \langle \cos \Delta\phi(t) \rangle, \quad (3)$$

где $\Delta\phi(t)$ – изменение угла внутреннего вращения ϕ за время t . Для простейшей дискретной модели одного ротора с тремя одинаковыми состояниями и одинаковыми барьерами между ними логарифм этой корреляционной функции спадает по линейному закону с характерным временем τ_ϕ , которое связано с временем перехода τ_{tr} простым соотношением $\tau_\phi = (2/3)\tau_{tr}$. Проведенные нами ранее расчеты [41] показали, что для цепей с разными барьерами внутреннего вращения в отсутствие внешнего поля функции $\ln C(\phi, t)$ также спадают линейно, а характерное время τ_ϕ пропорционально времени конформационной перестройки τ_{tr} . При этом величина коэффициента пропорциональности близка к таковой для простейшей дискретной модели.

Наложение внешнего поля приводит к тому, что временная зависимость логарифма функции (3) становится нелинейной и выходит при больших t на предельные значения, равные $\langle \cos \phi \rangle^2$. (Зависимость $\langle \cos \phi \rangle$ от растяжения цепи приведена на рис. 3б.) Поэтому при ненулевых полях мы рассчитывали нормированные корреляционные функции $C^*(\phi, t) = (C(\phi, t) - \langle \cos \phi \rangle^2)/(C(\phi, 0) - \langle \cos \phi \rangle^2)$ (рис. 5). Для приближенной характеристики скорости релаксации этой функции можно использовать время ее спада в e раз. Полученные таким образом характерные времена релаксации τ_ϕ уменьшаются (рис. 6) с ростом амплитуды внешнего поля (растяжения цепи), т.е. наклон зависимостей $\ln C^*(\phi, t)$ от t на временах порядка времен их спада в e раз увеличивается. Следует, однако, отметить, что на больших временах наклон $\ln C^*(\phi, t)$, напротив, уменьшается.

Наиболее детальная информация о динамике конформационных перестроек может быть получена из анализа кумулятивных шансов (cumulative hazard) для последовательности конформационных перестроек. Метод кумулятивных шансов, развитый в теории надежности, был применен для описания процесса конформационных перестроек в нерастянутых цепях в работах Гельфанды [42–44]. В этом методе все времена t_i поворотно-изомерных переходов в цепи за время численного эксперимента выстраиваются в ряд по возрастанию и откладываются по оси абсцисс. Каждому t_i ставится в соответствие величина $h(t_i) = 1/(n-i)$, где n – полное число переходов. По оси ординат откладывается величина кумулятивного шанса $H(t_k) = \sum_{i=0}^{k-1} h(t_i)$. Скорости конформационных перестроек $f(t_k)$ определяются по

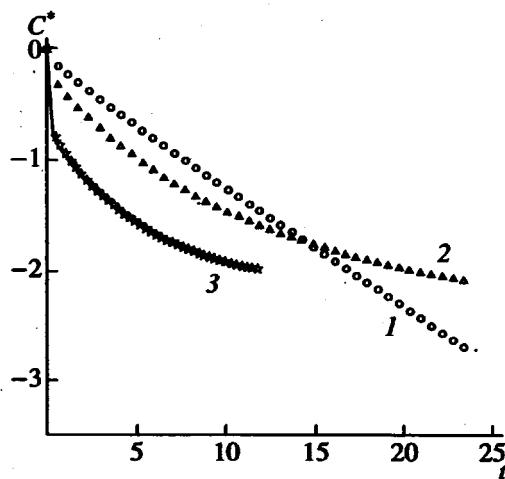


Рис. 5. Временные зависимости $C^*(\phi, t)$ (установление по времени и по разным углам внутреннего вращения кроме нескольких концевых) при разных амплитудах растягивающего поля $U_{ext}^0 = 0$ (1), 4 (2) и 10 (3).

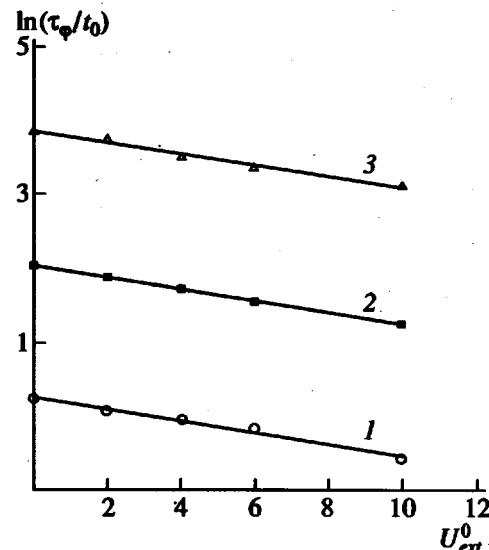


Рис. 6. Зависимость характерных времен τ_ϕ от амплитуды внешнего поля U_{ext}^0 при разных величинах барьера внутреннего вращения $U_{int}^0 = 2$ (1), 4 (2), 6 (3). Точки – результаты моделирования, прямые проведены через них по методу наименьших квадратов.

наклону функции $H_k(t_k)$. В том случае, если переходы через барьер являются независимыми (пуассоновский процесс) $H(t)$ прямо пропорционально t и коэффициент пропорциональности равен средней скорости конформационных перестроек f .

Предполагая, что существуют два типа переходов: независимые со средней скоростью f и быстрые автокоррелированные (индукционные

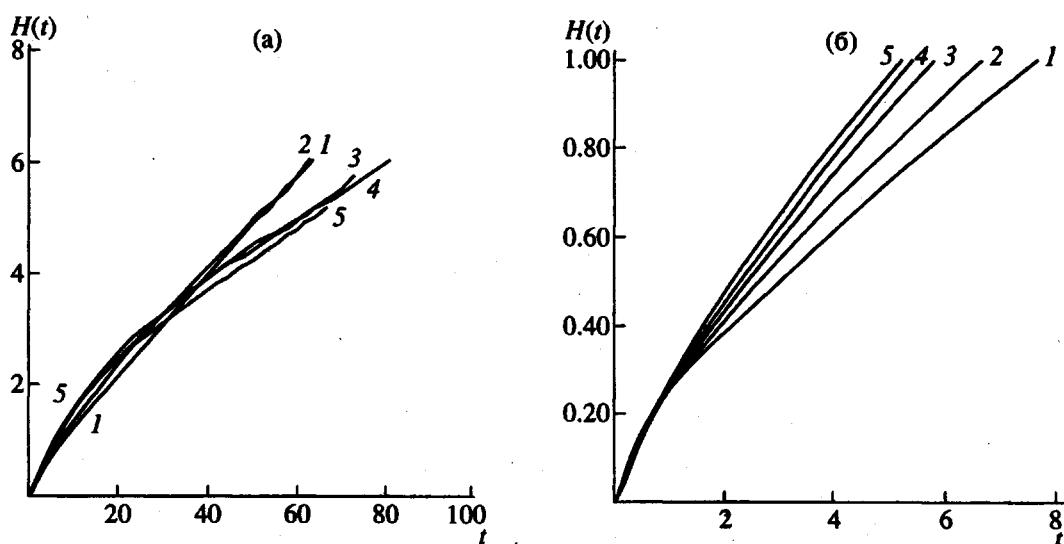


Рис. 7. Временная зависимость кумулятивной вероятности $H(t)$ (для конформационных переходов одного и того же звена) при различных амплитудах внешнего поля $U_{ext}^0 = 0$ (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4) и 10 (5) для всех измеренных значений t (а) и для малых t , т.е. при условии $H(t) < 1$ (б).

предыдущим переходом) с временем корреляции $\tau_c \ll 1/f$, Гельфанд предложил выражение

$$H(t) = ft + c_0(1 - \exp(-t/\tau_c)), \quad (4)$$

где c_0 – доля автокоррелированных переходов, которая может быть определена по отрезку H_0 ,

отсекаемому линейной частью зависимости $H(t)$ на оси ординат $c_0 = 1 - \exp(-H_0)$.

Для рассмотренной нами модели цепи в отсутствие поля зависимость $H(t)$ также неплохо описывается формулой (4) (рис. 7). Определенные из наклона линейного участка $H(t)$ значения $1/f$ (рис. 8) при этом оказываются близкими к τ'_{tr} , τ''_{tr} и τ_ϕ при всех значениях барьера внутреннего вращения, доли автокоррелированных переходов – близкими к 0.3, а значения $\tau_c \ll 1/f$. Величины энергии активации, определенные из температурных зависимостей различных характерных времен, например, $1/f$ и τ_ϕ (рис. 9), оказываются близкими к высоте барьера U_{int}^0 , что согласуется с результатами, полученными в работах [38, 41–44].

При наложении внешнего растягивающего поля (2) зависимость $H(t)$ в области малых t (рис. 7б) (связанная для нерастянутой цепи с быстрыми автокоррелированными конформационными перестройками) остается почти неизменной. А при больших t (рис. 7а) с ростом U_{ext}^0 становится все более нелинейной. Следует отметить, что в этом случае заметная кривизна $H(t)$ наблюдается на временах порядка $1/f$, в то время как в отсутствие поля кривизна существовала только при $t \ll 1/f$.

Для цепи в поле можно выделить два квазилинейных участка $H(t)$: при $H(t)$ от 0.4 до 1–2 и при $H(t) > 4$. Наклон $H(t)$ на первом участке растет (рис. 7б), а на втором убывает (рис. 7а) с ростом U_{ext}^0 . Из наклона $H(t)$ на этих участках $\Delta H/\Delta t$ можно определить связанные с ними характерные времена τ_{tr1} и τ_{tr2} и их зависимость от ампли-

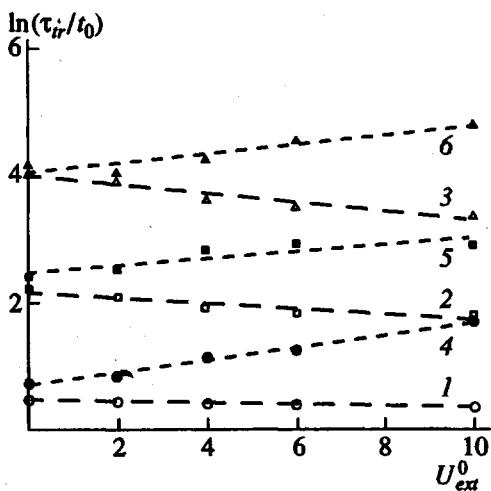


Рис. 8. Зависимость характерных времен τ_{tr1} (1–3) и τ_{tr2} (4–6) от амплитуды внешнего поля U_{ext}^0 при различных величинах барьера внутреннего вращения $U_{int}^0 = 2$ (1, 4), 4 (2, 5) и 6 (3, 6). Значения τ_{tr1} определены из наклона линейной части $H(t)$ на малых временах ($0.5 < H(t) < 1$), а τ_{tr2} из наклона $H(t)$ на больших временах ($4 < H(t) < 6$). Точки – результаты моделирования, штриховые прямые проведены через них по методу наименьших квадратов.

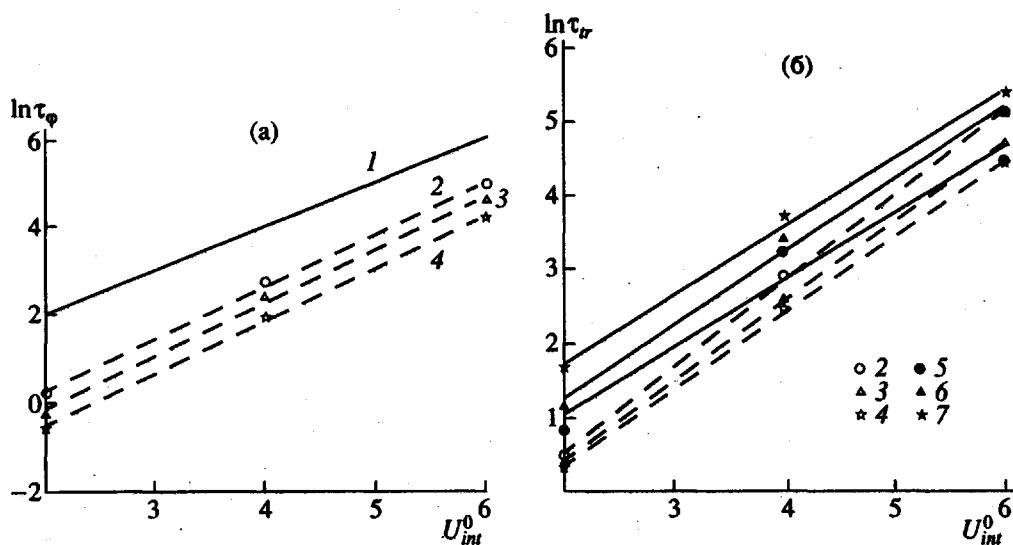


Рис. 9. Температурная зависимость характерных времен τ_ϕ (а), τ_{tr1} (2–4) и τ_{tr2} (5–7) (б) при разных амплитудах внешнего поля $U_{ext}^0 = 0$ (2, 5), 4 (3, 6), 10 (4, 7). Прямые проведены через них по методу наименьших квадратов. Сплошная прямая на рис. а имеет наклон, равный высоте барьера внутреннего вращения.

туды внешнего поля (рис. 8). Зависимости τ_{tr1} от U_{ext}^0 оказываются сходными с соответствующими

зависимостями τ_ϕ (рис. 6) и $\tau_{tr}^{''}$ (таблица). Наилучшее согласие наблюдается для больших барьеров внутреннего вращения $U_{int}^0 = 4$ и 6. В то же время поведение характерных времен τ_{tr2} (определенных из асимптотического наклона $H(t)$) с ростом амплитуды внешнего поля плохо согласуется с поведением характерных времен конформационных перестроек, полученных другими методами. Возможные причины этого несогласия будут обсуждены ниже.

Что касается температурных зависимостей, то их наклоны (рис. 9) оказываются близкими как для τ_{tr1} и τ_{tr2} , так и для τ_ϕ . Определенные из этих наклонов энергии активации близки к высоте барьера внутреннего вращения при все рассмотренных значениях U_{ext}^0 . Это означает, что механизм конформационных поворотно-изомерных перестроек при растяжении цепи вплоть до 0.9 от максимального остается однобарьерным.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для полимерной цепи в поле существует не две, как для нерастянутой цепи, а три характерные области конформационной подвижности – область очень малых времен, в которой происходят быстрые коррелированные перестройки, и области средних τ_{tr1} и больших τ_{tr2} времен. При этом величины τ_{tr1} и τ_{tr2} ведут себя противоположным образом (τ_{tr1} падают, а τ_{tr2} растут) при растяжении цепи.

Возникает вопрос, с чем связано наличие этих участков и различная зависимость τ_{tr1} и τ_{tr2} от растяжения цепи.

Появление двух характерных времен конформационной подвижности с различной зависимостью от амплитуды внешнего поля согласуется с изменением поведения корреляционной функции $C^*(\phi, t)$ при деформации (рис. 5): ускорением начального спада этой функции и замедлением в области больших времен. Физическую причину этих эффектов позволяет понять анализ изменения эффективного потенциала внутреннего вращения при деформации цепи (рис. 3а).

В отсутствие поля все три поворотных изомера в цепи равновероятны и соответственно времена переходов между всеми изомерами одинаковы. С ростом поля энергетические уровни, соответствующие свернутым изомерам, повышаются, а высоты барьеров, отделяющих их от транс-изомера, поникаются. В результате скорость переходов между гош- и транс-изомерами возрастает, а соответствующие времена падают. С другой стороны, эффективный барьер между гош-изомерами разного знака повышается, и соответствующие времена переходов $g^\pm \rightleftharpoons g^\mp$ растут. Таким образом, появление двух характеристик времен τ_{tr1} и τ_{tr2} с разной зависимостью от U_{ext}^0 связано с изменением характера конформационной подвижности при деформации цепи. Изотропное в отсутствие поля вращение в пространстве торсионных углов ϕ становится анизотропным: подвижность вблизи вытянутых конформаций ($t \rightleftharpoons g^\pm$ переходы) повышается, а по-

движность в свернутой конформации ($g^\pm \rightleftharpoons g^\mp$ — переходы) понижается. При этом времена переходов τ_{tr} , усредненные по всем типам переходов, меняются слабо (таблица).

В моделях цепи, где переходы между гомоизомерами разного знака запрещены, и подвижность анизотропна уже в отсутствие поля (например, в цепях ПЭ), можно ожидать монотонного уменьшения конформационной подвижности с ростом деформации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Часть численных расчетов была проведена в лаборатории проф. Д. Кларка (Химическое отделение Института науки и технологии Манчестерского университета). И.М. Неелов выражает благодарность Королевскому обществу Великобритании за предоставление стипендии им. П.Л. Кашицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5797), Международного научного фонда (грант NT9 000) и INTAS (грант 93-2502).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
2. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
3. Никитин В.Н., Волькенштейн М.В., Волчек Б.З. // Журн. техн. физики. 1955. Т. 25. С. 2486.
4. Журков С.Н., Егоров Е.А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. № 5. С. 1155.
5. Bares J. // Kolloid. Z. und Z. für Polymere. 1970. B. 239. S. 552.
6. Ito S., Samamura K., Saito S. // Colloid Polym. Sci. 1975. V. 253. P. 480.
7. Naoki N., Nakajima K., Nose T., Hata T. // Polym. J. 1974. V. 6. № 4. P. 283.
8. Жиженков В.В., Пахомов П.М., Егоров Е.А., Корсуков В.Е. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1349.
9. Новак И.И., Цобкалло Е.С., Пахомов П.М., Корсуков В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 17.
10. Пахомов П.М. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1987.
11. Хазанович Т.А. // Механика полимеров. 1969. Т. 8. С. 980.
12. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. Релаксационные явления в полимерах. Л.: ИВС АН СССР, 1972. С. 283.
13. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 10. С. 2296.
14. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 77.
15. Даринский А.А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1974.
16. Даринский А.А., Неелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2381.
17. Люлин С.В., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 252.
18. Neelov I., Lukyanov M., Darinsky A., Gotlib Yu. // Prepr. XII Europhys. Conf. on Macromolecular Physics. Leipzig, 1981. P. 347.
19. Лукьянов М.Н., Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Неелов И.М. // Расчетные методы в физической химии. Калинин: Изд-во Калининского гос. ун-та, 1983. С. 37.
20. Лукьянов М.Н., Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Неелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1506.
21. Balabaev N.K., Grivsov A.G., Lunevskaya L.V., Mazo M.A., Topolcaraev V.A., Oleynik E.F. // Prepr. XII Europhys. Conf. on Macromolecular Physics. Leipzig, 1981. P. 336.
22. Mazo M.A., Балабаев Н.К., Луневская Л.В., Грибцов А.Г., Олейник Э.Ф. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 2. С. 412.
23. Brown D., Clarke J.H.R. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 2858.
24. Brown D., Clarke J.H.R. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 2075.
25. Dodge R., Mattice W.L. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 10. P. 2709.
26. Takeuchi H., Roe R.-J. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 11. P. 7458.
27. Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Неелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1211.
28. Darinsky A., Lyulin A., Neelov I. // Makromol. Chem., Theory and Simul. 1993. V. 2. P. 523.
29. Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Неелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1148.
30. Haliloglu T., Bahar I., Erman B. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 6. P. 4428.
31. Neelov I., Clarke J.H.R. // Macromol. Symp. 1994. V. 81. P. 55.
32. Халатур П.Г., Пахомов П.М., Ключник Б.Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1517.
33. Darinsky A., Gotlib Yu., Lukyanov M., Lyulin A., Neelov I. // Progr. Colloid. and Polym. Sci. 1993. V. 91. P. 13.
34. Неелов И.М. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1992.
35. Даринский А.А., Неелов И.М. // Исследование молекулярного движения в полимерах методом броуновской динамики. Препринт НЦБИ АН СССР. Пущино, 1981.
36. Неелов И.М. // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1981.
37. Gotlib Yu.Ya., Darinsky A.A., Klushin L.I., Neelov I.M. // Acta Polymérica. 1984. B. 35. № 2. S. 124.
38. Fixman M. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 1527, 1538.

39. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
40. Liao T.P., Morawetz H. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1228.
41. Darinsky A., Klushin L., Neelov I., Gotlib Yu. // Prepr. Intern. Rubber Conference. Moscow, 1984. A3 preprint 92.
42. Helfand E. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 1010.
43. Helfand E., Wasserman Z.R., Wever T.A. // Macromolecules. 1980. V. 69. P. 526.
44. Weber T.A., Helfand E. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 2881.

Mathematical Simulation of the Conformations and Dynamics of Deformed Polymer Chains

I. M. Neelov*, A. A. Darinskii*, and J. Clarke**

* Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

** Chemical Department, Institute of Science and Technology, Manchester University
Manchester, M60 1QD, United Kingdom

Abstract—Conformational mobility of a polymer chain with internal rotation hindered by a strong external field of dipolar symmetry was studied by the method of Brownian dynamics. In full agreement with the theoretical predictions, the extension of a chain that takes place concomitantly with an increase in the amplitude of external field was shown to proceed in two stages. During the first stage (isoenergetic), the extension involves the redistribution of the coiled and extended isomers along the chain, the overall conformational composition being retained. The extension during the second stage involves the transition of coiled isomers to extended isomers. The calculated variation of the rotation-isomeric composition and distribution of rotational isomers along the chain agree well with the predictions of analytical theory elaborated for the rotation-isomeric model of a chain on a tetrahedral lattice. The effect of chain extension on the dynamics of conformational transitions between the rotational isomers was also studied. Two groups of characteristic times that describe the conformational dynamics of a strongly extended chain were distinguished when analyzing the time-dependent behavior of the corresponding autocorrelation functions. The times of the first group decrease, whereas those of the second group increase with the extent of deformation of a chain. This effect was attributed to the changes in the character of conformational mobility: near the extended conformations ($t \rightleftharpoons g^\pm$ transitions), the mobility increases, whereas it decreases in the coiled conformation ($g^\pm \rightleftharpoons g^\mp$).