

УДК 541.64:539.199

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ И ДИНАМИКИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ¹

© 1997 г. И. М. Неелов*, Ж. Н. Р. Clarke**, А. А. Даринский*, Ю. Я. Готлиб*,
С. В. Люлин*, Ф. И. Торчинский*

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

**Chemical Department of the Institute of Science and Technology of University of Manchester
Manchester, M60 1QD, Great Britain

Поступила в редакцию 03.04.96 г.

Принята в печать 13.05.96 г.

Методом броуновской динамики исследована конформационная микроструктура и подвижность модельной полимерной цепи с жесткими связями, фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением в ориентирующем квадрупольном поле. Использован потенциал внутреннего вращения с тремя одинаковыми минимумами. Проведены расчеты конформационной микроструктуры модели цепи на тетраэдрической решетке с тремя равновероятными поворотными изомерами (t , g^+ , g^-) в поле. Зависимости содержания различных конформеров от степени порядка z наблюдаются для триад $g^\pm g^\mp g^\pm$, образующих складку, а также для триад tgt и $g^\pm tg^\mp$, входящих в "кинк". Среднее время поворотно-изомерных переходов практически не меняется при ориентации цепи для z от 0 до 0.5. Все переходы делятся на две группы: быстрые автокоррелированные и более медленные, некоррелированные. Последние разбиваются на две подгруппы, ведущие себя по-разному с ростом z .

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению влияния ориентирующего поля на конформационную микроструктуру и скорость конформационных перестроек в линейной полимерной цепи. Ориентирующее воздействие на реальные полимерные цепи могут оказывать внешние механические, электрические, магнитные поля. Локальное молекулярное поле, действующее на выделенную полимерную цепь со стороны ориентированного окружения, также может рассматриваться как некоторое ориентирующее внешнее поле, имеющее квадрупольную симметрию [1–4]. Такое поле действует, например, в полимерной ЖК-системе (поле Майера–Заупе), в растянутых и ориентированных аморфных прослойках аморфно-кристаллических полимеров, в растянутых полимерных сетках, в полимерных слоях, пришитых к поверхности, при большой густоте пришивки. Существуют экспериментальные данные [5–8] о влиянии ориентации на равновесные и динамические свойства полимерной цепи.

Динамика раузовской модели цепи в нематическом потенциале рассмотрена в работах [9, 10]. Было показано, что ориентирующее воздействие слабо влияет на крупномасштабные динамические характеристики цепи, такие как релаксационный модуль. Однако модель Рауза неприменима для описания движений, масштаб которых сравним с размерами жесткого участка. Для описания таких движений необходимо рассмотреть модели, элементами которых являются не гибкие гауссовые цепи, а жесткие элементы. Динамика свободно-сочлененной цепи из жестких звеньев в ориентирующем квадрупольном поле была рассмотрена в наших работах [11, 12]. Исследования проводились как на основе приближенной аналитической теории, так и с помощью моделирования на ЭВМ методом броуновской динамики. Было показано, что наложение поля приводит к анизотропии локальной ориентационной подвижности в цепи. Причиной анизотропии является наличие потенциального барьера, который создается полем, тормозящим изменения ориентации звеньев цепи относительно направления поля.

В реальных цепях повороты звеньев связаны также с преодолением потенциальных барьеров

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5797), Международного научного фонда (грант NT9300) и фонда INTAS (грант 93-2502).

внутреннего вращения. При наложении поля происходит изменение конформационной микроструктуры цепи, что также оказывается на молекулярной подвижности. Для учета этих эффектов необходимо рассматривать динамику моделей цепи с заторможенным внутренним вращением в ориентирующем поле. Аналитическая теория может быть построена только для поворотно-изомерных решеточных моделей [13–17]. Однако использование решеточных моделей накладывает существенные ограничения на механизмы внутримолекулярной подвижности. Как известно [18–21], в невозмущенных полимерных цепях реализуется однобарьерный механизм конформационных перестроек, несовместимый с решеточной моделью цепи. Методы численного моделирования молекулярного движения на ЭВМ (молекулярной – МД и броуновской динамики – БД) позволяют рассматривать динамику безрешеточных моделей, свободных от указанных ограничений.

В наших работах [22–24] методом БД была изучена динамика цепи с заторможенным внутренним вращением при наложении сильного деформирующего поля дипольного типа. В настоящей работе на этой модели изучено влияние на конформационную микроструктуру и подвижность цепи ориентирующего поля квадрупольной симметрии. В ней мы провели также аналитические расчеты конформационной микроструктуры цепи во внешнем ориентирующем поле на тетраэдрической решеточной модели, аналогичные проведенным ранее [25–27] для цепи в дипольном поле. В работах [28, 29] получены некоторые характеристики цепи на тетраэдрической решетке в квадрупольном поле, в частности параметр порядка и доля свернутых изомеров. В данной работе нами воспроизведены эти результаты и рассчитаны дополнительно доли диад и триад различных изомеров, характеризующие перераспределение изомеров вдоль цепи с ростом амплитуды внешнего поля.

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Континуальная модель, метод БД

Рассматривали модель линейной полимерной цепи [22–24] из N жестких звеньев ($N = 16, 32$ и 64) с фиксированным тетраэдрическим валентным углом и потенциалом внутреннего вращения вида

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

(U_{int}^0 – высота барьера внутреннего вращения, ϕ_i – i -й угол внутреннего вращения).

На каждое звено цепи действует квадрупольное поле

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

где U_{ext}^0 – амплитуда внешнего поля и θ_i – угол между i -м звеном цепи и направлением поля. Полимерная цепь считается погруженной в сплошную вязкую среду и движение каждой из частиц цепи описывается уравнением Ланжевена для случая большого трения

$$\zeta \dot{r}_i + \sum_{s=1}^N \lambda_s \frac{\partial F_s}{\partial r_i} + \sum_{t=1}^{N-1} \mu_t \frac{\partial \Phi_t}{\partial r_i} + \frac{\partial U}{\partial r_i} = A_i \quad (3)$$

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

$$F_s = \frac{1}{2} [(r_{s+1} - r_s)^2 - l_0^2] = 0, \quad s = 1, \dots, N, \quad (4)$$

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

$$\Phi_t = \frac{1}{2} [(r_{t+2} - r_t)^2 - 2l_0^2 \cos^2 \beta / 2] = 0, \quad t = 1, \dots, N-1, \quad (5)$$

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

$$U = U_{int} + U_{ext} + U_{Fix}, \quad (6)$$

где U_{Fix} – компенсирующий потенциал Фиксмана, введенный в работе [18] для устранения искажений фазового пространства, вносимых жесткими валентными связями и фиксированными валентными углами.

Для решения уравнений движения Ланжевена использовали метод [30], сходный с методом, предложенным Фиксманом [18], с шагом интегрирования $\Delta t = 0.005 \tau_0$, 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). В работе все времена даны в единицах τ_0 , все 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 ориентацию 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.

Решеточная модель

Рассмотрена модель цепи на тетраэдрической решетке без шага назад. В этой модели цепь состоит из звеньев одинаковой длины l_0 с одинаковыми валентными углами $\beta = 109^\circ 28'$ между соседними по цепи звеньями. Существуют три разрешенных значения угла внутреннего вращения $\phi = 0, +120^\circ$ и -120° , которые соответствуют трем минимумам (транс t , гош-плюс g^+ и гош-минус g^- состояниям) потенциала (1). Потенциальному (1) отвечает решеточная модель с одинаковыми энергиями всех состояний.

Для цепи на тетраэдрической решетке существуют три вероятные направления решетки как целого относительного внешнего поля, т.е. три направления вектора, соединяющего концы цепи в полностью вытянутом состоянии. За направление поля выбиралось одно из этих направлений, наиболее выгодное в сильном поле [26–28].

Для звена цепи на тетраэдрической решетке существует 8 возможных ориентаций, поэтому матрица статистических весов G с элементами $g_{i,k} = \exp[-U(i, k)/kT]$ имеет восьмой порядок. Здесь i и k – ориентации двух последовательных звеньев ($i, k = 1, 2, \dots, 8$), $U_0(i, k)$ и $U(i, k)$ – их полная энергия в состояниях i и k без поля и в поле (2) соответственно. Для рассматриваемой модели цепи с независимым вращением вокруг соседних звеньев выполняется соотношение

$$U(i, k) = U_0(i, k) - U_{ext}^0[\cos^2 \theta_i + \cos^2 \theta_k] \quad (7)$$

В случае длинных цепей для вычисления их равновесных характеристик достаточно знать максимальные собственные значения λ и соответствующие им собственные векторы матрицы статистических весов G [31, 32]. Вероятность состояния i, k пары звеньев можно вычислить как $W(i, k) = g_{i,k} u_{i1} v_{1k} / \lambda$, где u_{i1} и v_{1k} – компоненты левого и правого собственных векторов матрицы G . Для вычисления вероятностей состояний для более длинных последовательностей звеньев использовано суперпозиционное приближение. Например, для вероятности состояний $W(i, k, j)$ трех последовательных звеньев имеем

$$W(i, k, j) = \frac{W(i, k)W(k, j)}{W(k)}, \quad (8)$$

где $W(k) = \sum_i W(i, k)$. Более подробное описание алгоритма расчета содержится в работах [25, 32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесные свойства

Для характеристики ориентации звеньев цепи по данным моделирования были вычислены средние значения косинусов

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos \theta_i \quad (9)$$

и квадратов косинусов

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos^2 \theta_i, \quad (10)$$

углов θ_i , образованных звеньями цепи и направлением внешнего поля, и вычислен параметр порядка

$$s = \frac{3}{2} \left(\langle \cos^2 \theta \rangle - \frac{1}{3} \right) \quad (11)$$

В силу квадрупольной симметрии поля средний косинус $\langle \cos \theta \rangle$ оказывается близким к нулю при всех U_{ext}^0 . Параметр порядка звеньев цепи s растет с увеличением U_{ext}^0 сначала линейно, а затем, при больших полях, выходит на насыщение. Для цепи с фиксированным тетраэдрическим валентным углом максимальное значение параметра порядка s , отвечающее полностью ориентированной цепи, $s_{max} = 1/2$. В дальнейшем все значения параметра порядка даны в приведенных единицах $s^* = s/s_{max}$. Полученные методом БД зависимости s от амплитуды U_{ext}^0 внешнего поля для цепочек с разной высотой барьера внутреннего вращения U_{int}^0 оказываются качественно сходными (рис. 1) с соответствующей теоретической зависимостью для поворотно-изомерной модели цепи на тетраэдрической решетке. Однако при одном и том же поле полимерная цепь на решетке оказывается более ориентированной, чем полимерная цепь с непрерывным потенциалом внутреннего вращения.

Как и ожидалось, параметр порядка не зависит от величины барьера U_{int}^0 и от длины цепи N .

Наложение внешнего поля приводит не только к ориентации звеньев полимерной цепи, но и к изменению функции распределения $p(\phi)$ углов внутреннего вращения, но это изменение становится существенным только при больших U_{ext}^0 . За изменением функции распределения удобно следить по изменению эффективного потенциала внутреннего

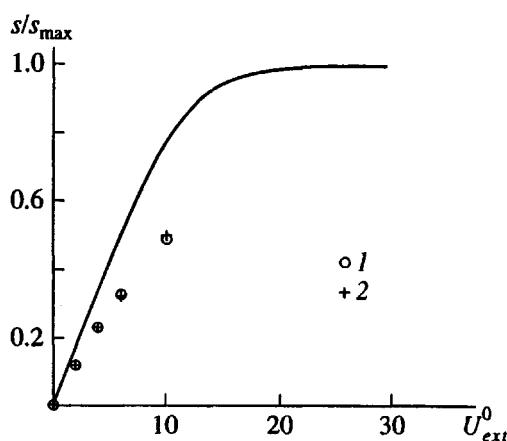


Рис. 1. Отношение s/s_{\max} параметра порядка s для звеньев цепи к его максимально возможному значению $s_{\max} = 1/2$ как функция амплитуды растягивающего поля U_{ext}^0 . Точки – результаты моделирования, сплошная линия – теория для тетраэдрической решеточной модели. $N = 32$, $U_{int}^0 = 2$ (1) и 4 (2).

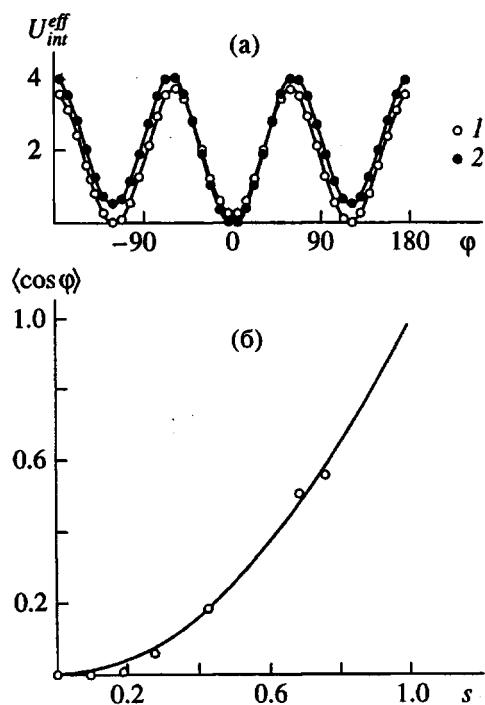


Рис. 2. Эффективная потенциальная энергия внутреннего вращения $U_{int}^{eff}(\phi)$ при разной амплитуде внешнего поля (а) и зависимость среднего косинуса угла внутреннего вращения $\langle \cos \phi \rangle$ от параметра порядка s (б). а: $U_{ext}^0 = 0$ (1) и 10 (2); $U_{int}^0 = 4$, $N = 64$; б: точки – результаты моделирования, сплошная линия – теория для тетраэдрической решеточной модели. $N = 32$, $U_{int}^0 = 2$.

вращения $U_{int}^{eff} = -\ln \rho(\phi)$ (рис. 2а). При увеличении амплитуды внешнего поля U_{ext}^0 до 9 вид U_{int}^{eff} меняется мало и только при $U_{ext}^0 = 10$ начинается заметное изменение формы эффективного потенциала: высота барьеров и энергия свернутых (*гош-*) изомеров начинают расти.

Для полимерных цепей важным параметром является значение среднего косинуса угла внутреннего вращения $\langle \cos \phi \rangle$. Моделирование дает более слабую зависимость $\langle \cos \phi \rangle$ от U_{ext}^0 , чем предсказывает теория для решеточной модели. Однако полученные при моделировании зависимости $\langle \cos \phi \rangle$ от параметра порядка s (рис. 2б) хорошо согласуются с результатами аналитической теории. Следует иметь в виду, что значения $\langle \cos \phi \rangle$ нельзя использовать для вычисления размеров цепи в поле по обычной формуле для невозмущенной цепи. Это связано с тем, что при наличии поля соседние по цепи углы 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, *ttg* и *tgt*), не являются более равновероятными.

Мы рассчитали вероятности $P(t)$ и $P(g)$ для t и g изомеров в цепи, а также вероятности различных пар и троек таких изомеров. Значения $P(t)$ и $P(g)$ монотонно изменяются (растут и убывают соответственно) с повышением степени ориентации звеньев цепи s . Скорость этих изменений мала при малых s и постепенно возрастает с увеличением параметра порядка. Полученные методом БД зависимости числа *транс*- и *гош*-изомеров от s хорошо согласуются с рассчитанными нами и полученными в работах [28, 29] теоретическими зависимостями для поворотно-изомерной модели цепи на тетраэдрической решетке (сплошные линии на рис. 3а) для всех рассмотренных длин цепей и барьеров внутреннего вращения.

Изменения концентраций $P(tt)$, $P(tg)$, $P(gg)$ и $P(g^\pm g^\mp)$ пар изомеров *tt*, *tg*, *gg* и $g^\pm g^\mp$ в цепи представлены на рис. 3б. При отсутствии ориентации доли всех пар изомеров в данной модели одинаковы. С ростом степени ориентации вероятность пар *tt* (рис. 3б) монотонно увеличивается. Скорость этого повышения невелика на первой стадии (при малых ориентациях) и резко растет при больших s .

Концентрация пар *tg* и $g^\pm g^\mp$ немножко возрастает на первом этапе (вплоть до $S \approx 0.4$ для *tg* и 0.3 для $g^\pm g^\mp$), а затем после достижения максимума начинает убывать. Это означает, что при небольших степенях ориентации свернутые изомеры g^\pm перераспределяются вдоль цепи таким образом, чтобы

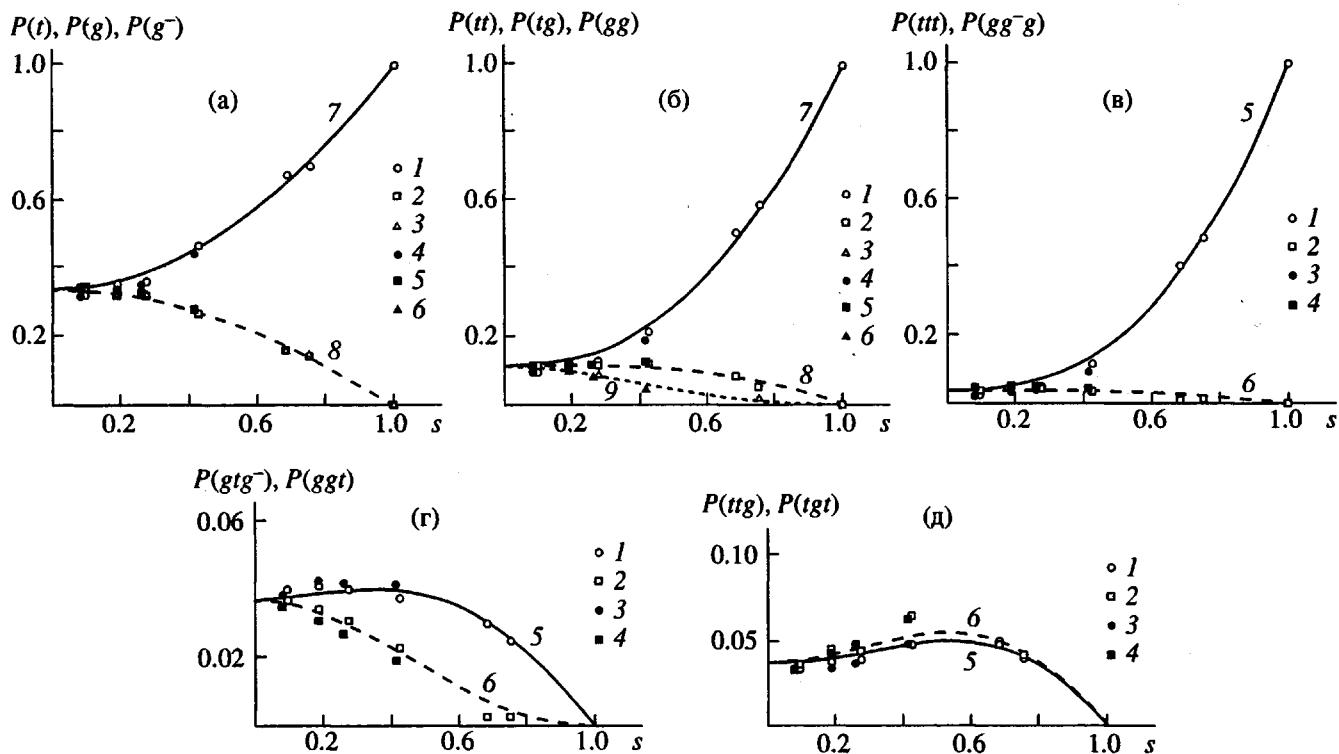


Рис. 3. Содержание изомеров t и g (а), tt , tg и gg (б), ttt и gg^-g (в), tgg и gtg^- (г), ttg и tgt (д) в цепи как функция ее степени ориентации (параметра порядка s). а – точки: результаты моделирования: $P(t)$ (1, 4), $P(g)$ (2, 5), $P(g^-)$ (3, 6); кривые – теория на тетраэдрической решеточной модели: $P(t)$ (7), $P(g)$ (8). $N = 32$, $U_{int}^0 = 2$ (1–3) и 4 (4–6). б – точки: $P(tt)$ (1, 4), $P(tg)$ (2, 5), $P(gg^-)$ (3, 6); кривые $P(tt)$ (7), $P(tg)$ (8), $P(gg^-)$ (9). $N = 32$, $U_{int}^0 = 2$ (1–3) и 4 (4–6). в – точки: $P(ttt)$ (1, 3), $P(gg^-g)$ (2, 4); кривые: $P(ttt)$ (5), $P(gg^-g)$ (6). $N = 32$, $U_{int}^0 = 2$ (1, 2) и 4 (3, 4). г – точки: $P(gtg^-)$ (1, 3), $P(tgg)$ (2, 4); кривые: $P(gtg^-)$ (5), $P(tgg)$ (6). $N = 32$, $U_{int}^0 = 2$ (1, 2) и 4 (3, 4). д – точки: $P(ttg)$ (1, 3), $P(tgt)$ (2, 4); кривые: $P(ttg)$ (5), $P(tgt)$ (6). $N = 32$; $U_{int}^0 = 2$ (1, 2) и 4 (3, 4).

иметь рядом t -изомер или g^\pm -изомер. Все полученные методом БД зависимости концентраций пар изомеров от параметра порядка хорошо описываются теорией для тетраэдрической решеточной модели (линии на рис. 3б).

В свободной цепи с потенциалом (1) вероятности различных триад также одинаковы. При наложении поля это условие нарушается: вероятность одних триад возрастает, других убывает, третьих изменяется немонотонно. С увеличением амплитуды поля наиболее сильно меняются вероятности $P(tt)$ и $P(g^\pm g^\pm g^\pm)$ (рис. 3в). Первая возрастает с повышением s , а вторая убывает. В то же время число триад $g^\pm g^\mp g^\pm$, содержащих подряд три свернутых изомера чередующихся знаков, не только не убывает, но даже несколько растет при небольших степенях ориентации цепи. Это связано с тем, что триады $g^\pm g^\mp g^\pm$ входят в последовательность изомеров, образующих стык складок (поворот цепи в обратном направлении). Посколь-

ку в квадрупольном поле направления звеньев цепи вперед и назад вдоль поля равновероятны, то ориентация цепи внешним полем приводит к образованию складчатой структуры, ориентированной вдоль оси поля. По мере роста амплитуды поля длина складок увеличивается (а их количество в цепи заданной длины соответственно уменьшается), что способствует вымиранию троек $g^\pm g^\mp g^\pm$ при больших степенях ориентации цепи. Этот результат согласуется с данными об увеличении персистентной длины цепи, полученными в работах [28, 29]. Заметим, что в растягивающем дипольном поле [23, 25] число любых триад, содержащих три свернутых изомера, монотонно убывает с ростом амплитуды поля.

Доля триад, содержащих два свернутых изомера: $P(g^\pm g^\pm t)$, $P(g^\pm tg^\pm)$ и $P(g^\pm tg^\mp)$, также по разному меняются при ориентации цепи (рис. 3г). Концентрация $P(g^\pm g^\pm t)$ начинает заметно уменьшаться уже при малых степенях ориентации цепи, спад

Логарифмы средних времен конформационных перестроек $\langle \tau_{tr} \rangle$

U_{ext}^0	Значения $\ln\langle \tau_{tr} \rangle$ при U_{int}^0/kT		
	2	4	6
0	0.65	2.12	3.70
2	0.62	2.15	3.72
4	0.65	2.10	3.70
6	0.68	2.12	3.73
10	0.70	2.13	3.61

$P(g^\pm tg^\pm)$ происходит существенно медленнее, а для $P(g^\pm tg^\mp)$ даже сначала возрастает, проходя через максимум при $s = 0.5$ и лишь затем начинает убывать.

Зависимости от степени ориентации концентраций $P(tg)$ и $P(tg)$ триад, содержащих два транс-изомера, различаются слабо (рис. 3д). На обеих зависимостях имеются широкие максимумы при $s = 0.5-0.6$; при более высоких s концентрации триад падают.

Таким образом, наиболее устойчивыми триадами оказываются $g^\pm g^\mp g^\pm$, tgt и $g^\pm tg^\mp$. Их количество не только не уменьшается, а даже несколько увеличивается вплоть до степени порядка $s=0.4-0.6$, и только затем начинают убывать с ростом амплитуды ориентирующего внешнего поля. Такое поведение триад связано с геометрическими причинами, а именно с тем, что триады $g^\pm g^\mp g^\pm$ входят в стыки складок, а триады tgt и $g^\pm tg^\mp$ – в “кинк” $tg^\pm tg^\mp t$; эти причины приводят к максимальной ориентации цепи вдоль направления поля при данном содержании g -изомеров. При увеличении степени ориентации цепи вначале образуются складки и “кинки”, а затем (в сильных полях) концентрация стыков складок и “кинков” уменьшается (складки становятся более протяженными), а “кинки” вымирают.

Как и для более коротких конформеров, для всех триад наблюдается хорошее согласие предсказаний теории для решеточной модели с результатами компьютерного моделирования.

Динамика поворотно-изомерных перестроек

Поворотно-изомерный механизм подвижности ответствен во многих случаях за процессы диэлектрической релаксации полимеров, ЯМР, поляризованной люминесценции, эксимерной флуо-

ресценции и т.д. Поэтому представляет интерес изучение влияния ориентации на механизм и времена поворотно-изомерных переходов в цепи.

Существуют различные методы оценки времен таких переходов по данным компьютерного моделирования [13]. В данной работе применяются три метода: непосредственно вычисляется среднее время поворотно-изомерных перестроек, время перехода оценивается по скорости спада корреляционной функции угла внутреннего вращения [18, 19] и по методике Helfand [20]. Назовем поворотно-изомерным переходом i -го угла внутреннего вращения ϕ , его первое попадание из некоторой окрестности $\Delta\phi_i < \epsilon$ одного минимума потенциала внутреннего вращения (например, отвечающего транс-изомеру) в окрестность другого минимума (гойш-плюс или гойш-минус) этого потенциала. В данной работе величина ϵ была выбрана равной 10^0 . Временем такого перехода τ_{tr}^i будем называть время между первыми попаданиями данного угла в эти окрестности. Простейшей характеристикой является среднее время поворотно-изомерных переходов $\langle \tau_{tr} \rangle = T/Kn_\phi$, где T – полное время счета, K – число углов внутреннего вращения в цепи, по которым проводится усреднение, n_ϕ – полное число переходов в цепи. В таблице представлены значения $\langle \tau_{tr} \rangle$ для цепи из $N = 64$ звеньев; усреднение проведено по всем углам внутреннего вращения за исключением пяти концевых углов с каждой стороны цепи ($K = 52$). Средние времена конформационных перестроек практически не изменяются с ростом амплитуды внешнего поля U_{ext}^0 от 0 до 10.

Другим способом оценки конформационной подвижности является вычисление характерных времен τ_ϕ спада в e раз корреляционной функции

$$\begin{aligned} C^*(\phi, t) = \\ = (\cos\Delta\phi(t) - \langle \cos\phi \rangle^2) / (1 - \langle \cos\phi \rangle^2), \end{aligned} \quad (12)$$

где $\Delta\phi(t)$ – изменение угла внутреннего вращения ϕ за время t . Для простейшей дискретной модели плоского роторатора 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 методом БД расчеты [19] показали, что для цепей с различными 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} , причем коэффициент пропорциональности близок к 0.8.

Наложение внешнего поля приводит к нелинейным времененным зависимостям логарифма

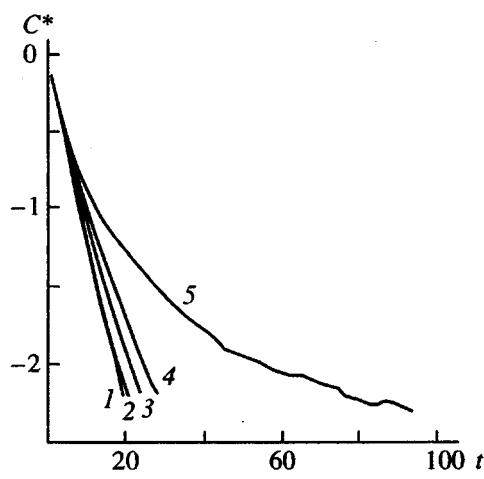


Рис. 4. Временные зависимости C^* (усреднение по времени и по разным углам внутреннего вращения кроме нескольких концевых) при $U_{ext}^0 = 0$ (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4) и 10 (5). $N = 32$.

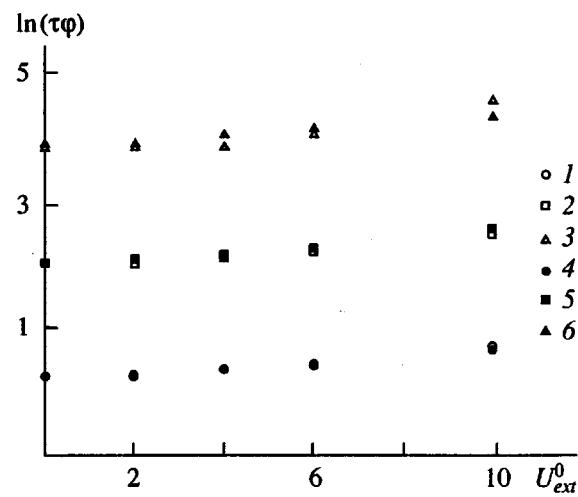


Рис. 5. Зависимость характерного времени τ_ϕ от амплитуды внешнего поля U_{ext}^0 при $U_{int}^0 = 2$ (1, 4), 4 (2, 5), 6 (3, 6). $N = 32$ (1-3) и 64 (4-6).

функции (12) (рис. 4). Определенные из этих зависимостей времена релаксации τ_ϕ (рис. 5) немного увеличиваются с ростом амплитуды внешнего поля (степени ориентации цепи). Конечно, такая характеристика как τ_ϕ является довольно грубой, поскольку не учитывает изменение формы зависимости $C^*(\phi, t)$.

Более детальная информация о динамике конформационных перестроек может быть получена из анализа кумулятивных шансов (cumulative hazard) для последовательности конформационных перестроек. Метод кумулятивных шансов, развитый первоначально в теории надежности, был применен для описания процесса конформационных перестроек в неориентированных цепях в работах Helfand с сотр. [20, 21]. В этом методе из полного набора времен поворотно-изомерных переходов в цепи, полученных за время численного эксперимента, организуется ряд по возрастанию. Каждому члену ряда присваивается порядковый номер i и ставится в соответствие величина $h_i = 1/(n-i)$, где n – полное число переходов. График кумулятивных шансов строится следующим образом: по оси абсцисс откладывается значение i -го времени, а по оси ординат – величина кумулятивного шанса $H_k = \sum_{i=1}^{k-1} h_i$. Если переходы через барьер являются независимыми (пуассоновский процесс), H_k прямо пропорциональна t , причем коэффициент пропорциональности равен $1/\tau_{tr}$, где τ_{tr} – среднее время конформационных перестроек. Результаты моделирования показывают, что в отсутствие поля зависимость $H(t)$ для рассмотренной модели цепи за исключением небольшого участка при малых t близка к линейной. Нелинейность зависимости $H(t)$ указывает на существование некоторой корреляции между последовательными переходами одного и того же звена. Для анализа этой зависимости Helfand предположил, что существуют два типа переходов, независимые со средним временем τ_{tr} и быстрые коррелированные (индукционные предыдущим переходом) со временем корреляции $\tau_c \ll \tau_{tr}$, и кривизна начального участка $H(t)$ связана с существованием коррелированных переходов. Для определения этих времен Helfand предложил описывать $H(t)$ выражением

$$H(t) = t/\tau_{tr} + c_0(1 - \exp(-t/\tau_c)), \quad (13)$$

где c_0 – доля коррелированных переходов в общем числе переходов. Эта доля может быть определена по отрезку H_0 , отсекаемому линейной частью зависимости $H(t)$ на оси ординат: $c_0 = 1 - \exp(-H_0)$. Среднее время поворотно-изомерных переходов τ_{tr} определяется из наклона $H(t)$ при больших t .

Для неориентированной цепи полученные путем моделирования зависимости $H(t)$ хорошо описываются формулой (13) (рис. 6). Определенные из наклона линейного участка $H(t)$ значения τ_{tr} при $U_{ext}^0 = 0$ оказываются близкими к $\langle \tau_{tr} \rangle$ и τ_ϕ при всех значениях барьеров внутреннего вращения, а значения $\tau_c \ll \tau_{tr}$.

При наложении внешнего ориентирующего поля (2) нелинейная зависимость $H(t)$ в области самых малых t (рис. 6а) (область $H(t) \leq 0.5$), связанной с быстрыми автокоррелированными конформационными перестройками, остается практически неизменной. Однако поведение $H(t)$ при больших t меняется. В этой области можно выделить два квазилинейных участка $H(t)$: первый – при $0.5 < H(t) < 1.5$ –2 и второй – при $H(t) > 2.5$.

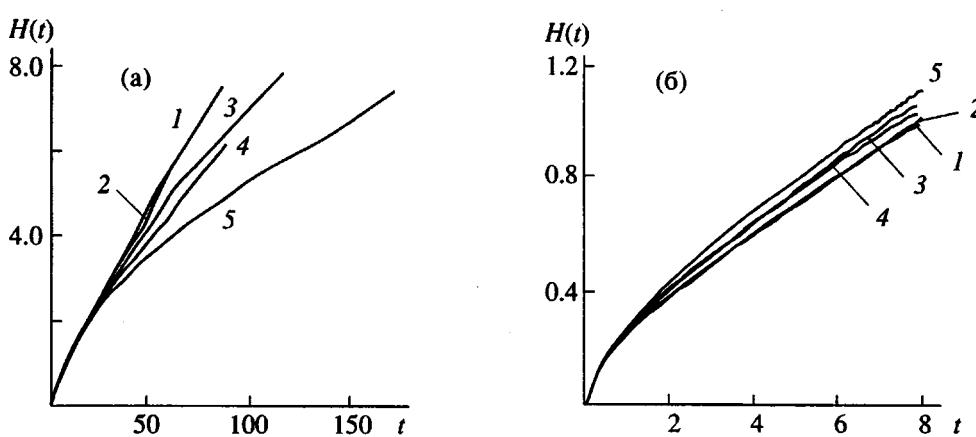


Рис. 6. Временная зависимость кумулятивной вероятности H (для конформационных переходов одного и того же звена) при $U_{ext}^0 = 0$ (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4) и 10 (5). а – для всех измеренных значений t , б – для малых t (при условии $H(t) < 1$).

Наклон $H(t)$ на первом участке несколько возрастает (рис. 6б), а на втором убывает (рис. 6а) с увеличением U_{ext}^0 . Из наклона $\Delta H/\Delta t$ функции $H(t)$ на этих участках можно определить характерные времена τ_{tr1} и τ_{tr2} (рис. 7). Зависимости времени τ_{tr2} , определенного из асимптотического наклона $H(t)$, от U_{ext}^0 оказываются сходными с зависимостями τ_ϕ от U_{ext}^0 (рис. 5). В то же время поведение

характерного времени τ_{tr1} , найденного из первого участка $H(t)$ при усилении внешнего поля согласуется с поведением среднего времени конформационных перестроек $\langle \tau_{tr} \rangle$.

Полученные результаты позволяют предположить, что для ориентированной полимерной цепи существуют не две, как в невозмущенной цепи, а три характерные области конформационной подвижности: область очень малых времен, в которой происходят быстрые коррелированные перестройки, а также области средних τ_{tr1} и больших τ_{tr2} времен.

Установленные выше различия в зависимостях средне- τ_{tr1} и крупномасштабных τ_{tr2} времен от амплитуды поля не связаны с изменением эффективного потенциала внутреннего вращения, поскольку изменения U_{int}^{eff} становятся заметными только при $U_{ext}^0 \sim 10$ (рис. 2а). Возможно, что наличие двух областей времен связано с возникновением корреляций в расположении изомеров вдоль цепи.

Что касается температурных зависимостей, то их наклоны (рис. 8) оказываются близкими как для τ_{tr1} и τ_{tr2} (рис. 8а), так и для τ_ϕ (рис. 8б). Определенные из наклона этих зависимостей энергии активации близки к высоте одного барьера U_{int}^0 как для свободной цепи, так и при всех рассмотренных значениях внешнего поля U_{ext}^0 . Это означает, что и в ориентированной цепи при конформационных перестройках преодолевается только один барьер внутреннего вращения, т.е. перестройки происходят по так называемому однобарьерному механизму. Для невозмущенных цепей однобарьерный механизм был предложен в работе [14] и подтвержден с помощью моделирования

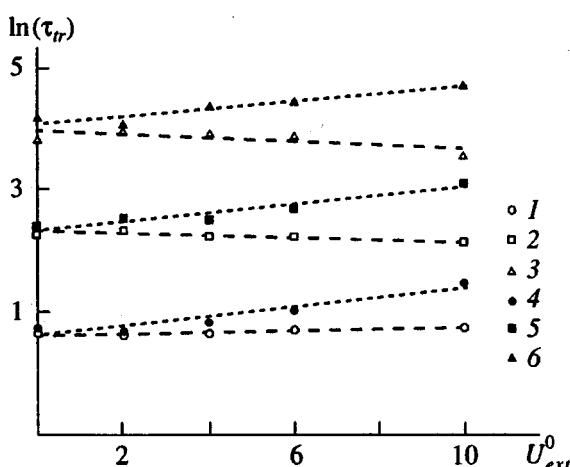


Рис. 7. Зависимость характерных времен τ_{tr1} (1–3) и τ_{tr2} (4–6) от амплитуды внешнего поля U_{ext}^0 при разных величинах барьера внутреннего вращения $U_{int}^0 = 2$ (1, 4), 4 (2, 5) и 6 (3, 6). Значения τ_{tr1} определены из наклона линейной части $H(t)$ на малых временах ($0.5 < H(t) < 1.5$), а τ_{tr2} – из асимптотического наклона $H(t)$ на больших временах ($H(t) > 2.5$). Точки – результаты моделирования. Штриховые прямые проведены через них по методу наименьших квадратов. $N = 64$.

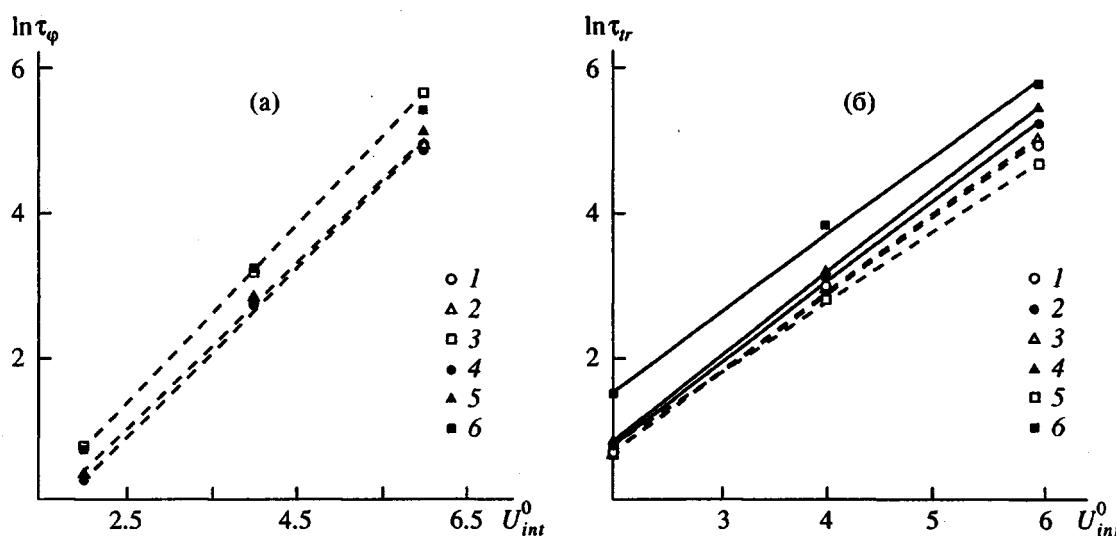


Рис. 8. Температурная зависимость характерных времен τ_ϕ (а) и τ_{tr1}, τ_{tr2} (б). Амплитуда внешнего поля $U_{ext}^0 = 0$ (1, 4), 4 (2, 5) и 10 (3, 6). Точки – результаты моделирования. Прямые проведены через них по методу наименьших квадратов. $N = 32$ (1–3) и 64 (4–6).

методами броуновской и молекулярной динамики [18–21]. В нашей недавней работе по моделированию цепи в растягивающем дипольном поле было продемонстрировано сохранение однобарьерного механизма поворотно-изомерной подвижности при сильном (до 80% от максимального) растяжения цепи. В данной работе впервые показано сохранение этого механизма и для цепи в ориентирующем квадрупольном поле. Таким образом, можно сделать вывод, что однобарьерный механизм поворотно-изомерных переходов сохраняется в очень широком интервале деформаций и ориентаций полимерной цепи.

Часть расчетов проведена в лаборатории проф. J.H.R. Clarke (University of Manchester). И.М. Неллов благодарит Королевское общество Великобритании за предоставление стипендии им. П.Л. Каапицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maier W., Saupe A. // Z. Naturforsch. 1959. V. 13A. S. 569.
2. Deloche B., Dubault A., Durand D. // J. Polym. Sci. B. 1992. V. 30. P. 1419.
3. Depner M., Deloche B., Sotta P. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 5192.
4. Yu Ya. Gotlib // Progr. Coll. Polym. Sci. 1989. V. 80. P. 245.
5. Егоров Е.А., Жиженков В.В. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 3. С. 451.
6. Lauprette F., Nöel C., Jenkins W.N., Williams G. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1985. V. 79. P. 191.
7. Muller X., Meter P., Kothe G. // Prog. in NMR. 1985. V. 17. P. 211.
8. Kresse H. Dielectric Behaviour of Liquid Crystal. Adv. Liquid Crystals. New York: Acad. Press, 1986. V. 6.
9. Watanabe H., Kotaka T., Tirrell M. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 201.
10. Doi M., Watanabe H. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 740.
11. Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Неллов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 18.
12. Darinsky A., Lyulin A., Neelov I. // Makromol. Chem. Theory and Simul. 1993. V. 2. P. 523.
13. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
14. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. // Релаксационные явления полимерах Л.: Химия, 1972. С. 283.
15. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 10. С. 2296.
16. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 77.
17. Gotlib Yu., Medvedev G., Fridrikh S. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1993. V. 65. P. 153.
18. Fixman M. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 1527, 1538.
19. Darinskii A., Klushin L., Neelov I., Gotlib Yu. // Prepr. Intern. Rubber Conference. Moscow, 1984. A3 preprint 92.
20. Helfand E., Wasserman Z.R., Weber T.A. // Macromolecules. 1980. V. 69. P. 526.
21. Weber T.A., Helfand E. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 2881.
22. Neelov I., Clarke J.H.R. // Macromol. Symp. 1994. V. 81. P. 55.
23. Неллов И.М., Даринский А.А., Кларк Д. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1373.

24. Неелов И.М., Люлин А.В., Торчинский Ф.И., Даринский А.А., Кук Р. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1394.
25. Даринский А.А., Неелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2381.
26. Gotlib Yu.Ya., Lyulin S.V. // Makromol. Chem., Theor. Symul. (in print).
27. Люлин С.В., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. Р. 252.
28. Готлиб Ю.Я., Медведев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2426.
29. Готлиб Ю.Я., Медведев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 715.
30. Неелов И.М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР. 1981.
31. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
32. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.

Mathematical Modeling of the Conformational Properties and Dynamics of Oriented Polymer Chains

I. M. Neelov*, J. H. R. Clarke**, A. A. Darinskii*, Yu. Ya. Gotlib*,
S. V. Lyulin*, and F. I. Torchinskii*

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

**Chemical Department of the Institute of Science and Technology of University of Manchester,
Manchester, M60 1QD, Great Britain

Abstract—Conformational microstructure and mobility of a model polymer chain with rigid bonds, fixed bond angles, and retarded internal rotation in the orienting quadrupole field was studied by method of brownian dynamics. The internal rotation was described by a potential function having three equal minima. The conformational microstructure of the model chain was also calculated for a tetrahedral lattice with three equiprobable rotational isomers (t , g^+ , g^-) in the field. It was found that dependences of the content of various conformers on the degree of order s were close for the two models. The slowest decay of the conformer concentration with increasing s was observed in $g^\pm g^\mp g^\pm$ triads forming a folded conformation, and in the tgt and $g^\pm tg^\mp$ triads entering into a kink. The average time of rotational-isomer transitions remains virtually unchanged when the chain orientation s varies from 0 to 0.5. All the transitions fall into two groups: fast, auto-correlated and slower, non-correlated. The latter group is further subdivided into two subgroups differing by the character of variation with growing s .