

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 539.192:541.64

ИЗУЧЕНИЕ КОНФОРМАЦИЙ ОДИНОЧНОЙ ЖЕСТКОЦЕПНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Ю. А. Мартемьянова, М. Р. Стукан, В. А. Иванов

(кафедра физики полимеров и кристаллов)

E-mail: uldina@polly.phys.msu.ru

С помощью компьютерного моделирования методом Монте-Карло исследованы переходы между конформациями клубка, жидкой глобулы и твердой глобулы для одиночной жесткоцепной макромолекулы, которые происходят при изменении жесткости цепи и температуры. На соответствующей диаграмме состояний определены кривые равновесия структур для цепей, состоящих из $N = 256$ и 512 мономерных звеньев. Определена температура перехода между состояниями жидкой глобулы и твердой глобулы в термодинамическом пределе для цепи с ненулевой жесткостью.

Переход клубок–глобула для гибкой N -звенной полимерной цепи в термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$) является фазовым переходом второго рода [1]. Он происходит при понижении температуры или при ухудшении качества растворителя. При дальнейшем понижении температуры возможен переход из состояния жидкой глобулы в состояние твердой (кристаллической) глобулы (далее мы будем использовать сокращенное обозначение ЖТ-переход). Изучение переходов между конформациями одиночных полимерных молекул в реальных экспериментах затруднено из-за малых концентраций полимера [2], однако в работе [3] удалось увидеть фазы клубка, а также жидкой и твердой глобулы для гибкой одиночной макромолекулы поли- N -изопропилакриламида. В компьютерном эксперименте ЖТ-переход исследовался для гибких цепей в решеточной модели [4] и для жесткоцепных макромолекул — в континуальной модели [2]. Было показано [4], что для цепей конечной длины этот переход происходит по типу фазового перехода первого рода.

В настоящей работе методом Монте-Карло исследуются переходы между конформационными состояниями одиночной жесткоцепной макромолекулы. Моделирование проводится на простой кубической решетке с использованием модели цепи с переменной длиной векторов связи между мономерными звеньями [5, 6]. Каждое мономерное звено N -звенной цепи представляется в виде элементарного куба, вершины которого занимают 8 узлов решетки (рис. 1). Это грубая модель, в которой одно мономерное звено соответствует группе из нескольких атомов реальной полимерной цепи. Мономерные звенья соединены векторами связи в полимерную цепь. В работе рассматривается цепь с исключенным объемом и с запретом на самопересечения в процессе движения. Так как по условию исключенного объема

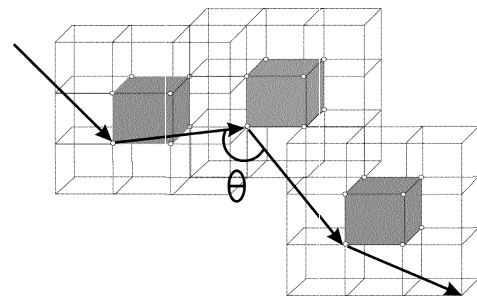


Рис. 1. Модель участка цепи на простой кубической решетке

мономерные звенья не могут занимать один и тот же узел решетки, минимальная длина связи равна $l_{\min} = 2$ (в единицах длины шага решетки). Для того чтобы условие отсутствия самопересечения при движении цепи выполнялось автоматически как следствие условия исключенного объема, набор векторов связей между мономерными звеньями должен быть ограничен. В трехмерном случае один из подобных наборов может быть получен из набора базовых векторов $(2, 0, 0)$, $(2, 1, 0)$, $(2, 1, 1)$, $(2, 2, 1)$, $(3, 0, 0)$, $(3, 1, 0)$ путем перестановки координат и изменения знака. Набор включает 108 векторов, которые могут образовывать 87 различных углов между собой. Длины векторов связи равны: 2 , $\sqrt{5}$, $\sqrt{6}$, 3 , $\sqrt{10}$. Потенциал взаимодействия мономерных звеньев состоит из двух вкладов: для моделирования жесткости используется потенциал, зависящий от угла θ между последовательными векторами связи (рис. 1)

$$U_{\theta} = \varepsilon_0 (\cos \theta + 1), \quad (1)$$

а для описания качества растворителя — потенциал притяжения между мономерными звеньями, находящимися на расстоянии r друг от друга

$$U_{\text{at}}(r) = \begin{cases} -\varepsilon, & r \leq \sqrt{6}, \\ 0, & r > \sqrt{6}. \end{cases} \quad (2)$$

В формулах (1) и (2) энергетические параметры $\epsilon, \epsilon_0 > 0$ измеряются в единицах $k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана, T — температура.

Для моделирования движения цепи были использованы локальные перемещения мономерных звеньев и рептации цепи по так называемому алгоритму «ползущей змеи» [7]. Локальные движения выполняются путем смещения случайно выбранного мономерного звена на одну ячейку решетки в одном из 6 направлений вдоль осей решетки, которое также выбирается случайным образом. Рептация цепи моделируется так: случайно выбирается один из двух концов цепи, удаляется одно мономерное звено и присоединяется к другому концу цепи с использованием случайного вектора из набора разрешенных векторов связей. Усреднение производится по 10^6 шагов Монте-Карло. На каждом шаге Монте-Карло делается четыре попытки выполнить локальное смещение (в расчете на одно мономерное звено) и одна попытка рептации цепи.

На рис. 2 представлена диаграмма состояний цепи в координатах жесткость — температура для цепи длиной $N = 256$ мономерных звеньев. Безразмерный параметр жесткости $b \equiv \epsilon_0/k_B T$ меняется от 0 (гибкая цепь) до 7 (полужесткая макромолекула). На ней присутствуют области стабильности клубковой (I), жидкой глобулярной (II) и твердой глобулярной (III) фаз. На рис. 3 представлены типичные структуры, которые наблюдались в ходе нашего моделирования.

Граница областей I и II (рис. 2) соответствует переходу клубок—глобула, который является фазовым переходом второго рода для гибких цепей при $N \rightarrow \infty$. Стоит отметить, что понятие фазового перехода определено только в термодинамическом пределе, а для системы конечного размера, с которой мы имеем дело в компьютерном эксперименте, можно сказать, что этот переход происходит по типу фазового перехода второго рода [8].

В данной работе особое внимание было уделено изучению ЖТ-перехода для гибких и жесткоцепных

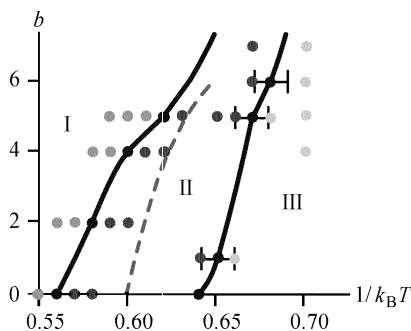


Рис. 2. Диаграмма состояний (в координатах жесткость—обратная температура) для одиночной жесткоцепной макромолекулы длиной $N = 256$ мономерных звеньев. I — клубок, II — жидкая глобула, III — твердая глобула. Пунктирной линией обозначена линия перехода жидкая — твердая глобула для цепи длиной $N = 512$ мономерных звеньев. Точками указаны значения параметров, при которых проводилось моделирование для цепи длиной $N = 256$ мономерных звеньев

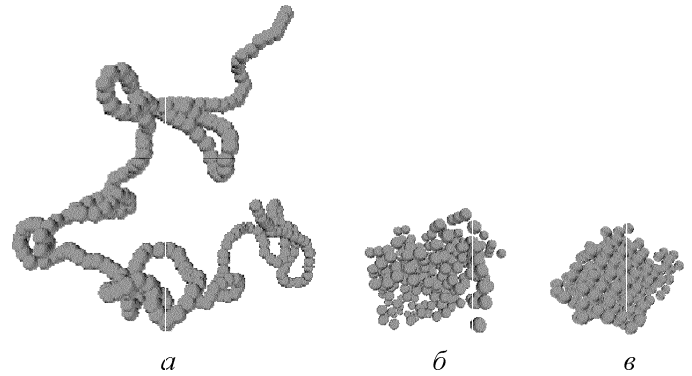


Рис. 3. Различные структуры, получавшиеся в ходе моделирования: (а) клубок, (б) жидкая глобула, (в) твердая глобула

макромолекул. Проводилось моделирование данного перехода для цепей длиной $N = 64, 128, 256, 512$ мономерных звеньев. Особенностью данного перехода является то, что он наблюдается только для достаточно длинных цепей ($N \geq 128$), в то время как для коротких цепей ($N \leq 64$) данный переход практически неразличим из-за малых размеров систем. На гистограммах энергии контактов и радиуса инерции [1] наблюдалось два максимума. Это говорит о том, что переход для жесткоцепных макромолекул происходит по типу фазового перехода первого рода, как и для гибких цепей [4]. С ростом длины цепи происходит смещение линии перехода в область более высоких температур: на рис. 2 пунктирной линией обозначен ЖТ-переход для цепи длиной $N = 512$ мономерных звеньев, который происходит при более высоких температурах, чем для цепи $N = 256$ мономерных звеньев. При увеличении жесткости цепи температура ЖТ-перехода для цепей конечной длины убывает.

С помощью метода конечномерного масштабирования [9] на основе полученных данных для зависимости температуры ЖТ-перехода от длины цепи N была определена температура этого перехода в термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$. С ростом длины цепи отношение поверхностной свободной энергии к объемной свободной энергии глобулы становится меньше. Так как характерный размер глобулы $R \sim N^{1/3}$, то площадь поверхности глобулы пропорционально $N^{2/3}$ и объем глобулы пропорционален N , а их отношение пропорционально $N^{-1/3}$. Поэтому зависимость температуры перехода от длины цепи записывается в виде

$$k_B T_c(N) = k_B T_c(\infty) - aN^{-1/3},$$

где a — некоторый параметр. Значения температуры перехода оказались равными $k_B T_c(\infty) = 2.07 \pm 0.04$ для жесткости $b = 4$ и $k_B T_c(\infty) = 2.17 \pm 0.05$ для жесткости $b = 0$. Значение T_c для $b = 0$ совпадает с результатами, приведенными в статьях [4] и [10]. Таким образом, температура ЖТ-перехода в термодинамическом пределе убывает при увеличении жесткости цепи.

Авторы выражают свою благодарность К. Биндеру, М. Мюллеру, В. Паулю, А. Р. Хохлову за плодотворные обсуждения и конструктивные замечания, а также РФФИ, DFG, INTAS, DAAD за финансовую поддержку.

Литература

1. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1989.
2. Zhou Y., Karplus M, Wichert J.M., Hall C.K. // J. Chem. Phys. 1997. **107**. P. 10691.
3. Wu C., Wang X. // Phys. Rev. Lett. 1998. **80**. P. 4092.
4. Paul W., Müller M. // J. Chem. Phys. 2001. **115**. P. 630.
5. Carmesin I., Kremer K. // Macromolecules 1988. **21**. P. 2819; J. Phys. (Paris) 1990. **51**. P. 915.
6. Deutsch H.P., Binder K. // J. Chem. Phys. 1991. **94**. P. 2294.
7. Kremer K., Binder K. // Comp. Phys. Rep. 1988. **7**. P.259.
8. Ivanov V.A., Paul W., Binder K. // J. Chem. Phys. 1998. **109**. P. 5659.
9. D.P. Landau. In Finite Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems. Singapore, 1990.
10. Rampf F., Paul W., Binder K. // Europhys. Lett. 2005 (в печати).

Поступила в редакцию
06.10.04