

А. С. Вишневский, А. Е. Чалых, В. К. Герасимов,
О. В. Стоянов

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ СЕГМЕНТОВ ПОЛИМЕРНОГО КЛУБКА МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Ключевые слова: макромолекулярный клубок, Монте-Карло метод,

Проведено численное моделирование конформаций макромолекул методом Монте-Карло и расчет их геометрических характеристик. Определены радиальные функции распределения плотности сегментов внутри клубка для, макромолекулярных цепей различной длины, содержащих от 100 до 10000 сегментов. Исследовано влияние энергии взаимодействия звеньев полимера с молекулами растворителя и числа межмолекулярных контактов на вероятность реализации различных макромолекулярных структур. Получена аппроксимационная зависимость, связывающую радиальную функцию распределения с энергией межмолекулярного взаимодействия.

Keywords: macromolecular coil, Monte Carlo method,

The computer simulation of conformations of macromolecules by Monte Carlo calculation of their geometric characteristics has been performed. Radial density distribution functions within the coil were determined for macromolecular chains of different lengths, containing from 100 to 10,000 segments. Influence of the quantity of intermolecular contacts and interaction energy segments of the polymer with solvent molecules on the probability of the various macromolecular structures were investigated. Obtained approximation relation linking the radial distribution function with energy of intermolecular interaction.

Введение

Современная аналитическая просвечивающая электронная микроскопия позволяет не только исследовать структурные характеристики исследуемых объектов, но и получать информацию о взаимодействии исследуемых объектов с окружающей их средой. Подобные задачи могут быть решены сопоставлением результатов структурных и иных теоретических или экспериментальных методов.

В физической химии полимеров геометрические характеристики макромолекул описываются двумя параметрами - средним расстоянием между концами цепи и ее радиусом инерции. В теоретических работах [1, 2] получены зависимости, связывающие геометрические характеристики макромолекул с молекулярной массой и с энергией межмолекулярного взаимодействия. Эти выводы многократно подтверждены исследованием разбавленных растворов [3]. Систематические исследования изображений макромолекулярных клубков позволяет не только получить их средние радиусы, но и получить информацию о кривых распределения по объемам, совпадающих с распределением по молекулярным массам, определенным методом гель-проникающей хроматографии [4].

Развитие методов обработки электронно-микроскопических изображений сферически симметричных объектов, макромолекул в частности, позволяет помимо вышеуказанных характеристик определять так же и радиальную функцию распределения плотности сегментов внутри полимерного клубка [5, 6]. Следующим логическим шагом при исследовании конформаций макромолекул является выявление зависимости радиальной функции плотности распределения сегментов внутри клубка от энергии

межмолекулярных взаимодействий. Наиболее просто эту задачу можно решить с применением методов компьютерного моделирования конформаций макромолекул и расчета их геометрических характеристик, включая радиальную функцию распределения плотности.

Модели случайного блуждания играют очень важную роль в физике полимеров [7, 8]. Изолированная макромолекула в процессе теплового движения может принимать большое число разнообразных конформаций, различающихся взаимным расположением сегментов макромолекул друг относительно друга. Каждая такая конкретная конформация характеризуется собственным радиусом инерции, расстоянием между концами цепи, радиальной плотностью распределения сегментов. Все конформации вместе образуют конформационный набор, характерный именно для этой макромолекулы. Структурные характеристики конформационного набора макромолекулы описываются средним радиусом инерции, средним расстоянием между концами цепи и средней радиальной плотностью распределения сегментов относительно центра масс.

Изолированная одиночная макромолекула в физических экспериментах всегда находится в какой-то среде в предельно разбавленном состоянии. Изменение температуры эксперимента приводит к изменению обменной энергии (энергии, характеризующей взаимодействие сегментов изолированной макромолекулы со средой), увеличению или уменьшению плотности клубка и, соответственно, к изменению структурных характеристик.

Целью настоящей работы является выявление взаимосвязи между обменной энергией и структурными характеристиками одиночной (изолированной) макромолекулы.

Описание модели

Моделирование проводили методом Монте-Карло [9] на простой кубической решетке бесконечного размера. Каждый элемент ячейки соответствовал сегменту макромолекулы или молекуле растворителя. Длина макромолекул изменялась от 100 до 10000 сегментов.

Начальное состояние макромолекулы задавали в соответствии с моделью случайных блужданий. На данном этапе разрешалось нахождение нескольких сегментов в одном элементе объема.

Рептационное приближение моделируемой макромолекулы заданного размера к равновесному состоянию проводили по алгоритму Метрополиса-Гастингса [10, 11], в соответствии с которым к последнему сегменту прибавляется сегмент в случайно выбранном соседнем положении, а первый сегмент отбрасывается. Если, в процессе случайного выбора положения сегмента, ячейка решетки уже занята сегментом полимера, то расчет заканчивается, а сгенерированная цепь отбрасывается и не участвует в дальнейшем накоплении структурных данных о конформационном наборе. После того, как все изначально заданные сегменты изменят свое положение, нахождение нескольких сегментов в одной области пространства будет запрещено. Предварительными экспериментами [12] было показано, что сформированная таким образом макромолекула при статистическом усреднении структурных характеристик обладала равновесными структурными свойствами (радиусом инерции, расстоянием между концами цепи).

После формирования единичной структуры макромолекулярной цепи, для нее определяли положение центра масс, радиус инерции.

$$R_g = \frac{1}{N} \cdot \sum_{n=1}^N \sqrt{(X_n - X_c)^2 + (Y_n - Y_c)^2 + (Z_n - Z_c)^2}, \quad (1)$$

где N – общее число звеньев, а X_c , Y_c , Z_c координаты центра масс.

Радиальную функцию распределения плотности сегментов определяли как вероятность нахождения сегментов макромолекулярной цепи в кубическом слое при условии, что центр масс находится в ячейке с координатами 0,0,0. Число контактов между сегментами полимера и молекулами растворителя, (число контактов типа «1-2») как число незаполненных ячеек (молекул растворителя) кубической решетки в первой координационной сфере вокруг заполненной ячейки (сегмента полимера).

Для последующего моделирования взаимодействия между сегментами полимерной цепи и молекулами растворителя все полученные структурные характеристики одиночных макромолекулярных цепей обрабатывали следующим образом. Строили функцию распределения числа контактов типа «1-2» по всей рассчитанной выборке. Для каждого количества контактов типа «1-2» рассчитывали усредненную

радиальную функцию распределения плотности сегментов и средний радиус инерции.

Результаты и их обсуждение

Невзаимодействующая система

Известно [13], что для идеальной системы, энергия взаимодействия звеньев полимера с молекулами растворителя (обменная энергия) равна нулю. В этом случае статистическая сумма макросостояния системы равна сумме всех возможных микросостояний системы и определяется из простых правил комбинаторики, а структурные характеристики макромолекулярного клубка зависят только от его длины.

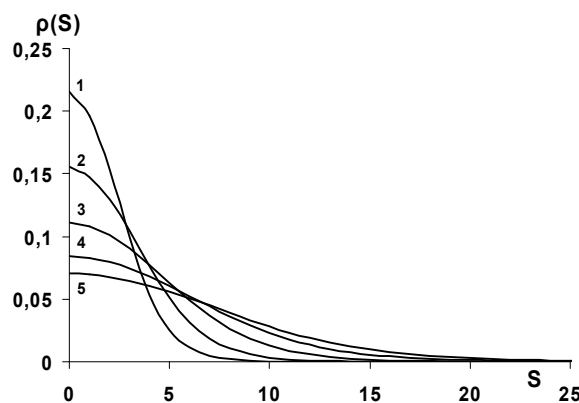


Рис. 1 - Вероятность нахождения звена в определенном слое (S), для цепей с $N=100$ (1), 200 (2), 400 (3), 700 (4) и 1000 (5) звеньями

На рис. 1 приведены кривые радиального распределения плотности сегментов внутри макромолекулярного клубка. Видно, что все зависимости имеют вид близкий к функции распределения Гаусса.

Известно [14], что для изолированной макромолекулы, находящейся в равновесном состоянии, распределение плотности звеньев в клубке относительно центра его массы зависит только от усредненного значения радиуса инерции $\langle R_g^2 \rangle$ и числа звеньев N и описывается следующей функцией:

$$\rho(S) = N \left[\frac{3}{2\pi \langle R_g^2 \rangle} \right]^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{3}{2} \frac{R^2}{\langle R_g^2 \rangle}} \quad (2)$$

Интегрирование функции радиального распределения плотности сегментов в сферических координатах, отнесенное к степени полимеризации позволяет рассчитать радиус инерции макромолекулы. С ростом молекулярной массы плотность сегментов в центре полимерного клубка закономерно снижается, радиус инерции растет.

На рис. 2. представлена зависимость радиуса инерции, R_g полимерных цепей от их числа звеньев N , полученная в результате проведенного численного моделирования по методике, описанной выше.

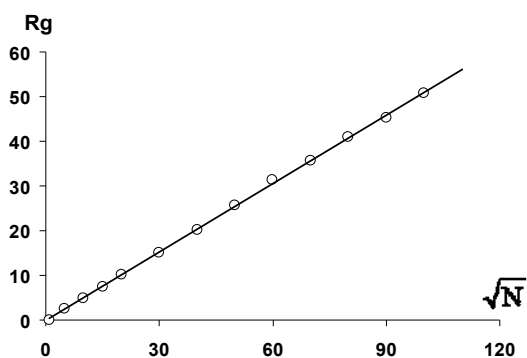


Рис. 2 - Зависимость среднего радиуса инерции R_g от числа звеньев для макромолекулярных цепей различной длины

Видно, что рассчитанные средние радиусы инерции макромолекул линейно зависят от квадратного корня из числа звеньев, что полностью согласуется с литературными данными [7, 8]. Таким образом, можно утверждать, что использованный алгоритм расчета структурных характеристик макромолекулярной цепи позволяет получать результаты, соответствующие теоретическим представлениям о равновесной макромолекуле в среде растворителя.

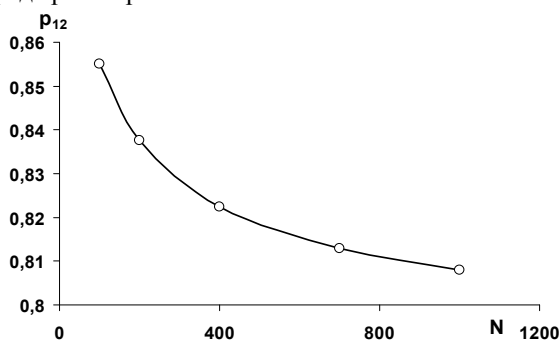


Рис. 3 - Зависимость доли контактов типа «1-2» контактов от длины цепи

На рис. 3 представлены результаты расчета средней доли контактов типа «1-2» (p_{12}) - числа этих контактов отнесенного к полному числу контактов полимерной цепи Nz (z – координационное число простой кубической решетки, 6). Видно, что с ростом молекулярной массы относительное число контактов уменьшается, асимптотически приближаясь к некоторому постоянному значению для бесконечно большой молекулярной массы.

Взаимодействующая система

В том случае, когда обменная энергия отличается от нуля, вероятность реализации макромолекулярных структур зависит от обменной энергии и числа межмолекулярных контактов.

$$E_i = \epsilon p_{12,i} \quad (3)$$

где $p_{12,i}$ - число связей типа «1-2» в i -том состоянии, ϵ/kT - величина, пропорциональная энергии элементарного взаимодействия между сегментом полимера и молекулой растворителя. Положительное значение параметра ϵ означает ухудшение взаимодействия, отрицательное –

улучшение. Очевидно, что вероятность реализации того или иного состояния при таком рассмотрении будет пропорциональна $\exp(-E_i/kT)$ или $\exp(-\epsilon p_{12,i}/kT)$.

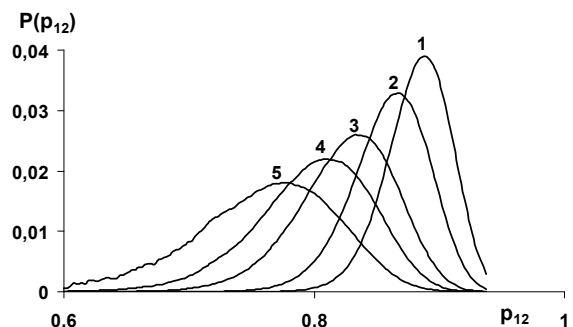


Рис. 4 - Функция распределения числа контактов типа «1-2» в зависимости от энергии элементарного взаимодействия. $\epsilon/kT =$: -0,072 (1), -0,036 (2), 0 (3), 0,018 (4) и 0,036 (5), длина цепи 200 сегментов

Задавая различные энергетические множители, получим различные функции распределения $P(p_{12,i})$. Примеры эволюции функции распределения числа контактов в зависимости от различных энергий элементарных контактов показаны на рис. 4. Видно, что улучшение взаимодействия приводит к смещению максимума функции распределения числа межмолекулярных контактов к большим величинам (относительно нулевого взаимодействия рис. 4, кривая 3) и увеличению среднего числа контактов типа «1-2». Т.е. наиболее вероятными становятся «развернутые» конформации макромолекулярного клубка. Ухудшение взаимодействия между сегментами полимера и молекулами растворителя (положительные ϵ) приводит к смещению максимума функции распределения в противоположную сторону, и к уменьшению среднего числа контактов типа «1-2».

На следующем этапе численного моделирования были получены радиальные функции распределения, связанные с p_{12} .

Теперь, если использовать функции распределения числа контактов как множители при усреднении радиальной функции распределения, можно получить зависимость радиальной функции распределения сегментов от энергии элементарного контакта. Результаты таких расчетов показаны на рис. 5. Аналогичные результаты получены для всех длин цепей. Видно, что при ухудшении взаимодействия плотность в центре клубка растет, радиус инерции уменьшается, т.е. макромолекулярный клубок сжимается. В противоположном случае клубок набухает, радиус инерции увеличивается, плотность в центре уменьшается. Полученные данные находятся в полном соответствии с теоретическими представлениями [7, 8, 15].

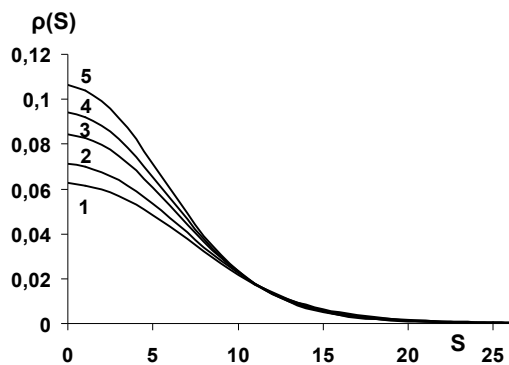


Рис. 5 - Радиальная функция распределения для цепи из 700 звеньев, при различных энергиях ϵ/kT : -0,03 (1), -0,014 (2), 0 (3), 0,007 (4) и 0,014 (5)

Изменение энергии взаимодействия между сегментами так же приводит к изменению радиуса инерции (по отношению к радиусу инерции в невзаимодействующей системе) [16], это позволило нам рассчитать коэффициент набухания клубка

$$\alpha = \left(\langle Rg^2 \rangle / \langle Rg_0^2 \rangle \right)^{1/2} \quad (4)$$

Имея α , можно проверить теоретические соотношения связывающие коэффициент набухания с другими характеристиками макромолекул. Имеется целый ряд таких уравнений, полученных разными авторами, уравнения, заимствованные из монографии [7] приведены в таблице 1, а на рис. 6 показано графическое сравнение этих уравнений с результатами моделирования.

Таблица 1

Авторы	Уравнение
Флори (1)	$\alpha^5 - \alpha^3 = 4/3 \cdot z$
Ямакава и Танака (2)	$\alpha^2 = 0,572 + 0,428 \cdot (1 + 6,23z)^{1/2}$
Птицын (3)	$\alpha^2 = [3,68 + (1 + 9,36z)^{2/3}] / 4,68$
Курата и Александрович (4)	$\alpha^3 - 1 + 3/8 \cdot (\alpha^5 - \alpha^3) = 5/2 \cdot z$
Фиксман (5)	$\alpha^3 = 1 + 2z$
Курата и Штокмайер (6)	$\alpha^3 - \alpha = 10,67\alpha^3(3\alpha^2 + 1)^{-3/4} \cdot z$

где α - коэффициент набухания, z - безразмерный параметр связывающий коэффициент набухания с молекулярными параметрами [7]:

$$z = (4\pi \langle Rg_0^2 \rangle)^{-3/2} \nu \cdot N^2, \quad (5)$$

где Rg_0 - радиус инерции при нулевой энергии, ν - сила взаимодействия между контактами, N - число звеньев.

Видно, что результаты моделирования наиболее близки к предсказаниям уравнения Кураты-Александровича.

Для решения конечной задачи - определения энергии межмолекулярного взаимодействия исходя из анализа радиальной функции распределения плотности сегментов, полученной из обработки электронно-микроскопических изображений реальных полимерных макромолекул - необходимо связать структурные характеристики модельных

полимерных цепей с энергетическими характеристиками.

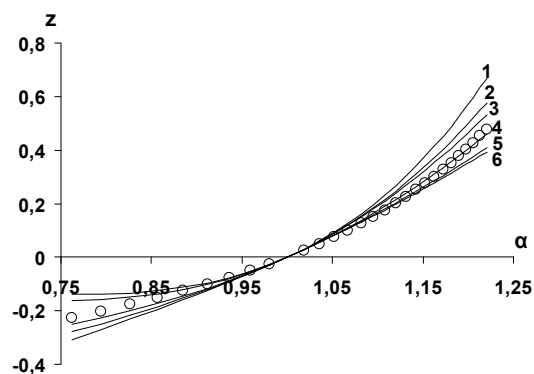


Рис. 6 - Сравнение теоретических соотношений связывающих коэффициент набухания α с безразмерным параметром z . Длина цепи 200 сегментов. Цифры у кривых соответствуют обозначениям табл. 1, кружками показаны результаты моделирования.

Наиболее удобной структурной характеристикой для решения этой задачи является плотность в центре полимерного клубка. На рис. 7 показаны результаты расчета радиальных функций распределения и плотности в центре клубка для взаимодействующих систем полимер-растворитель с макромолекулами различной длины. Видно, что все кривые слабо вогнутые.

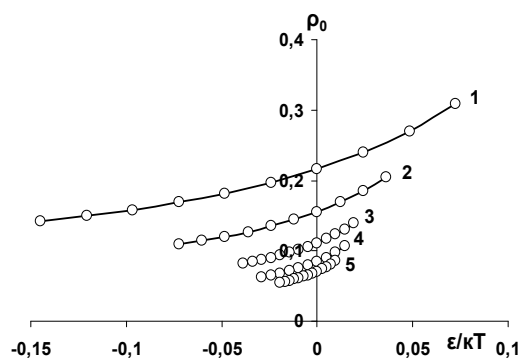


Рис. 7 - Зависимость плотности в центре клубка от энергетического множителя для макромолекул с различным числом сегментов N : 100 (1), 200 (2), 400 (3), 700 (4), 1000 (5).

Плотность в центре клубка для невзаимодействующей системы (рис. 8) хорошо аппроксимируется следующим выражением

$$\rho_{0,0} = \frac{2}{\sqrt{N}}.$$

Для взаимодействующих систем аппроксимационное выражение плотности в центре клубка выглядит несколько сложнее $(\rho_{0,\epsilon} - \rho_{0,0}) = 4\epsilon^2 + \epsilon$

В работе [12] показано, что для той же модели взаимодействия, что использована и в этой работе, энергетический множитель связан с

обменной энергией ($\Delta\omega_{12}$) и парным параметром взаимодействия (χ) следующими соотношениями

$$\varepsilon = 2\Delta\omega_{12} \text{ и } \chi = \frac{z\varepsilon}{2kT} \quad (6)$$

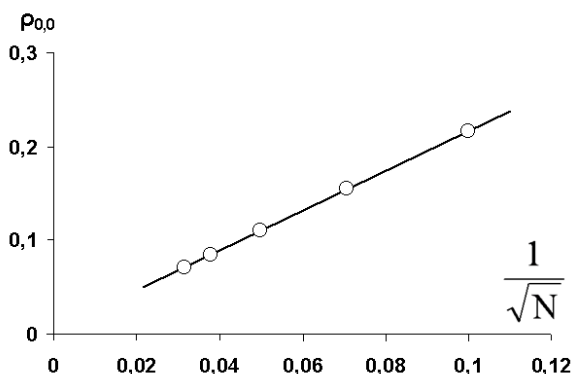


Рис. 8 - Зависимость плотности в центре клубка для невзаимодействующей системы, от числа сегментов макромолекулы.

Закключение

Таким образом, численное моделирование макромолекулярного клубка методом Монте-Карло по описанному выше алгоритму позволило получить аппроксимационную зависимость, связывающую радиальную функцию распределения полимерной макромолекулы в растворе через плотность в центре клубка с энергией межмолекулярного взаимодействия. Это открывает возможность получать информацию о параметрах Флори-Хаггинса, используя радиальную функцию

распределения, полученную из анализа электронно-микроскопического изображения одиночной макромолекулы.

Литература

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров, М.: Научный мир, 2007.
2. Гросберг А.Ю. // УФН, Т. 167, № 2. 1997. с. 129.
3. Покровский В.Н. // УФН, Т. 164, № 4. 1994. с. 397.
4. Алексеенко Т.В. Дисс... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1995.
5. Бондарев И.Н. Дисс... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1999.
6. Герасимов В.К., Чалых А.Е. // Высокомолек. соед. Б 2001. Т. 43. № 11. С. 2015-2019.
7. Даишевский В.Г. Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987.
8. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физической химии полимеров. М.: Мир, 2000.
9. Биндер К., Методы Монте-Карло в статистической физике. М.: Мир, 1982.
10. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H., Teller E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. N 6. P. 1087–1092.
11. Hastings W.K. // Biometrika 1970. V. 57. N 1. P. 97–109.
12. Герасимов В.К. Дисс... канд. хим. наук. ИФХ РАН, М.: 1996.
13. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. школа, 1982.
14. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения, М. - НН: Академия, 2003.
15. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
16. Алхимов В.И. // – УФН, т.164, №6. 1994. с. 562.

© А. С. Вишнеvский – асп. ИФХ и Э РАН; А. Е. Чалых – д-р хим. наук, проф., зав. лаб ИФХ и Э РАН; В. К. Герасимов - к.х.н., доцент, вед. науч. сотр. ИФХ и Э РАН; О. В. Стоянов – д-р хим. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.