

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДА ИЗ ВЫТЯНУТОЙ В КЛУБКОВУЮ КОНФОРМАЦИЮ ДЛЯ ГИБКОЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2009 О. Е. Сидоренко, А. С. Шестаков

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 10.10.2008 г.

Аннотация. Методом молекулярной динамики моделировался переход макромолекулы полиэтилена из вытянутой конформации в клубковую. Расчеты проводились с использованием молекулярной механики в силовом поле Amber (пакет HyperChem). Показано, что с увеличением температуры переход начинается с концов макромолекулы.

Ключевые слова: макромолекулы, конформационные переходы, молекулярная динамика.

ВВЕДЕНИЕ

Своеобразие высокомолекулярных соединений во многом определяется тем, что в полимерном образце можно выделить два макроскопических уровня описания. С одной стороны, макромолекула состоит из почти макроскопического числа мономерных звеньев, с другой стороны, полимерный образец содержит макроскопическое число макромолекул [1]. Из-за этой особенности некоторые химические понятия для полимеров приобретают особый, «нестандартный» смысл.

Для молекул с невысокой массой, конформация — положение ядер атомов, образующих молекулу, которое соответствует достаточно глубокому (по сравнению с тепловой энергией kT) минимуму на поверхности потенциальной энергии. Конформация определяет геометрическую форму молекулы.

Для гибкоцепных макромолекул разделяют понятия локальной и глобальной конформации [2, 3]. Для гибкоцепных макромолекул существует макроскопическое число локальных конформаций, практически одинаковых по энергии. Под действием теплового движения макромолекула переходит из одной локальной конформации в другую, и таким образом геометрическая форма макромолекулы определяется термодинамическим средним по всем допустимым локальным конформациям. При этом средняя форма макромолекулы — глобальная конформация — не меняется.

Число глобальных конформаций гибкоцепных макромолекул весьма ограничено. К наиболее известным следует отнести конформацию статисти-

ческого клубка и статистической глобулы [1, 4]. Другим интересным примером глобальной конформации может служить вытянутая конформация макромолекулы. Известно [5], что переход из клубковой в вытянутую конформацию происходит при:

- необратимой деформации полимерного образца с образованием «шейки»;
- при разворачивании макромолекулярного клубка в достаточно сильном продольном гидродинамическом поле.

В данной работе с использованием метода молекулярной динамики в пакете HyperChem моделируется переход из вытянутой конформации в клубковую для макромолекулы полиэтилена, под действием температуры.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На первом этапе производилась сборка макромолекулы с помощью утилиты Polymer Builder и оптимизация геометрии макромолекулы методом молекулярной механики в силовом поле Amber. Оказалось, что минимуму потенциальной энергии макромолекулы соответствует вытянутая глобальная конформация (рис. 1) в которой каждое мономерное звено полиэтилена находится в гош-конформации.

Для увеличения скорости оптимизации геометрии при получении вытянутой конформации и в дальнейшей процедуре МД моделирования использовалась методика United Atom. По этой мето-

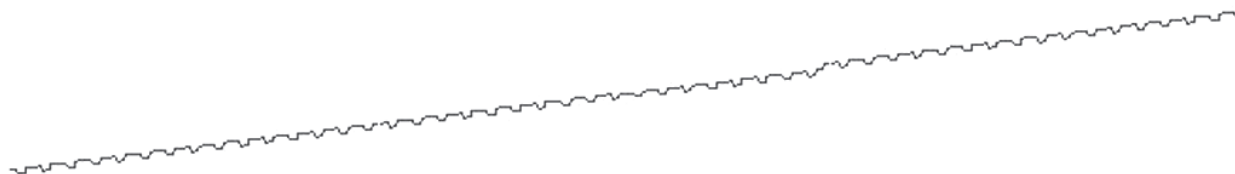


Рис. 1. Вытянутая глобальная конформация молекулы полиэтилена (160 систематически повторяющихся звеньев).

дике при использовании метода молекулярной механики более тяжелый атом и связанные с ним легкие атомы водорода рассматриваются как единая частица (united atom), обладающая большей массой. Это позволяет увеличить шаг интегрирования в методе молекулярной динамики и, следовательно, увеличить длину МД траектории. Что уменьшает время расчета и позволяет изучать поведение системы на больших пространственно временных масштабах.

Далее с использованием алгоритма «термостат Андерсена» в рамках метода молекулярной динамики производится нагрев системы с минимальной в рамках используемого пакета скоростью (0.35 К/пс).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оказалось, что с увеличением температуры переход из вытянутой в клубковую конформацию начинается с концов макромолекулы, а центральный участок макромолекулы на начальных этапах перехода остается в вытянутой конформации. По мере увеличения температуры клубковые участки на концах молекулы становятся больше, а соответствующий вытянутой конформации участок в центре — меньше (рис. 2). Термодинамическому равновесию при высоких температурах соответствует состояние, в котором вся молекула находится в клубковой конформации.

Мы полагаем, что причины наблюдаемых особенностей перехода, по-видимому, аналогичны переходу спираль-клубок для жесткоцепных полимеров с водородными связями [4].

Так как макромолекула состоит из почти макроскопического числа мономерных звеньев, то ее можно рассматривать как малую макроскопическую систему. Поэтому отдельную макромолекулу характеризуют термодинамическими функциями: энтропией и свободной энергией.

Рассмотрим полимерную цепь из N звеньев, причем каждое звено может находиться в двух состояниях, отвечающих клубковой (состояние C —

coil) и вытянутой (состояние E — elongate) конформациям. При переходе от клубковой к вытянутой конформации достигается энергетический выигрыш, но проигрывается энтропия (т.е. уменьшается число возможных способов реализации данного состояния) из-за жесткой фиксации участка цепи. Поэтому, при низких температурах выгодно состояние E , а при высоких — состояние C .

Пусть S_C — энтропия мономерного звена для цепи в состоянии клубка;

U_C — энергия мономерного звена для цепи в состоянии клубка;

S_E — энтропия мономерного звена для цепи в вытянутом состоянии;

U_E — энергия мономерного звена для цепи в состоянии вытянутом состоянии; причем, $U_C < U_E$ и $S_C < S_E$. Принимая во внимание вышесказанное и учитывая, что вблизи перехода вытянутая — клубковая конформация свободные энергии, приходящиеся на одно мономерное звено для клубкового ($F_C = U_C - TS_C$) и вытянутого состояний ($F_E = U_E - TS_E$), меняются линейно от температуры, поведение системы можно схематически представить следующим образом (рис. 3). При этом тангенсы углов наклона графиков — энтропия мономерных звеньев в соответствующих состояниях. Как видно из приведенного графика, при температуре (1) ниже температуры перехода (T^*) более выгодным является состояние E , а при температуре (2) выше температуры перехода — состояние C .

Существенным оказывается то обстоятельство, что на стык вытянутого и клубкового участков приходится некоторая дополнительная свободная энергия. Это происходит потому, что для первого и последнего звеньев вытянутого участка энергетический выигрыш реализуется не полностью, а энтропийный проигрыш за счет фиксации вытянутой конформации осуществляется в полной мере. Следовательно, наличие большого числа стыков вытянутых и клубковых участков в макромолекулярной конформации в целом невыгодно. В следствие этой причины, рассматриваемый переход



Рис. 2. Переход макромолекулы полиэтилена (160 СПЗ) из вытянутой конформации в клубковую при увеличении температуры от 0 К до 300 К.

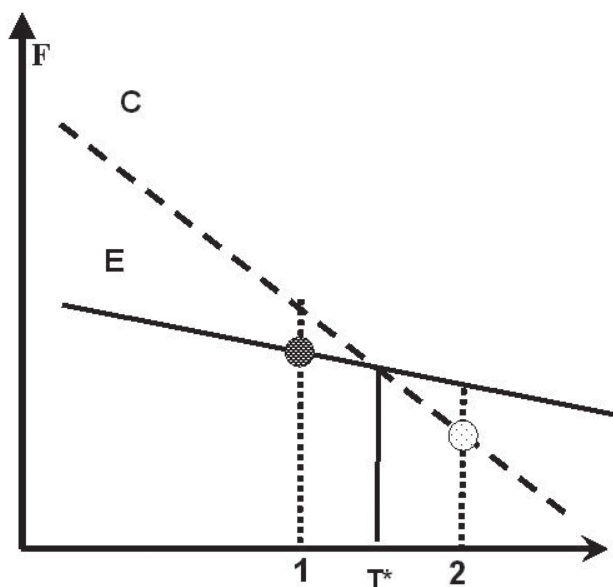


Рис. 3. Схематическая зависимость свободной энергии макромолекулы, приходящейся систематически повторяющееся звено для клубковой (1) и вытянутой (2) вблизи температуры перехода T^* .

происходит резким кооперативным образом. С увеличением температуры переход из вытянутой в клубковую конформацию начинается с концов макромолекулы. Вопросы о том является ли изучаемый переход фазовым или кооперативным, и каков его порядок, требуют дальнейшего изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М. Наука, 1989. 343 с.
2. Бириштейн Т.М. Конформации макромолекул // Соросовский образовательный журнал. №. 11. 1996. С. 26—29.
3. Бириштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М. «Наука», 1964. 390 с.
4. Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Изд-во Московского Университета, 1985. 191 с.
5. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 465 с.
6. Binder K. Monte-Carlo and molecular-dynamics simulations in polymer science. New York, Oxford, Oxford University Press, 1995. 602 p.
7. www.hyperchem.com. Документация к пакету HyperChem.

Сидоренко Олег Евгеньевич — старший преподаватель, к.ф.-м.н., Воронежского государственного университета; e-mail: oleg1962@yandex.ru

Шестаков Александр Станиславович — к.х.н., доцент Воронежского государственного университета; e-mail: shas@vmail.ru

Sidorenko Oleg E. — PhD, senior teacher, Voronezh State University; e-mail: oleg1962@yandex.ru

Shestakov Alexander S. — PhD, associate professor, Voronezh State University; e-mail: shas@vmail.ru