

на правах рукописи

Мартемьянова Юлия Алексеевна

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ОДИНОЧНОЙ ЖЕСТКОЦЕПНОЙ
МАКРОМОЛЕКУЛЫ В ОБЪЕМЕ И ВБЛИЗИ
АДСОРБИРУЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ
МОНТЕ-КАРЛО В ОБОБЩЕННЫХ АНСАМБЛЯХ

Специальность **02.00.06** - Высокомолекулярные
соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2008

Работа выполнена на физическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
доцент Иванов Виктор Александрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Скворцов Александр Михайлович,
доктор физико-математических наук
Василевская Валентина Владимировна

Ведущая организация: физический факультет
Санкт-Петербургского государственного университета

Защита состоится 18 июня 2008 г. в 16 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д501.002.01 в Московском государственном университете по адресу: 119992 ГСП-2, Москва, Ленинские Горы, ул. Академика Хохлова, дом 1, строение 2, физический факультет, южная физическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ.

Автореферат разослан “ ____ ” мая 2008 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета Д 501.002.01
кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т.В.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена компьютерному моделированию одиночной жесткоцепной макромолекулы в объеме и вблизи адсорбирующей поверхности. Основной задачей работы является изучение равновесных состояний макромолекулы и переходов между ними для цепей различной длины и жесткости в различных внешних условиях.

Особенностью полимерных молекул является способность принимать огромное число разнообразных пространственных структур - конформаций. Вид образуемых макромолекулой конформаций зависит как от внешних условий (качество растворителя, температура, наличие поверхности и т.д.), так и от свойств самого полимера (длина, заряд, жесткость, состав и т.д.). В работе изучаются свойства нейтральной гомополимерной молекулы с различной внутрицепной жесткостью.

При изменении внешних условий конформация цепи меняется. Теоретическая фазовая диаграмма для жесткоцепных макромолекул в координатах “жесткость - температура” содержит область, в которой тороидальная конформация является стабильной для цепей конечной длины. Большой интерес вызывает вопрос о характере возможного внутримолекулярного жидкокристаллического (ЖК) упорядочения в плотной глобуле, а также образование различных несферических глобулярных конформаций, таких как конформация “ракетки”, цилиндрической и тороидальной глобул. Нерешенной проблемой остается вопрос о существовании тех или иных структур в термодинамическом пределе, когда длина макромолекулы $N \rightarrow \infty$, в частности, задача о существовании и стабильности тороидальных и цилиндрических глобул и фазы жидкой глобулы для бесконечно длинных макромолекул. Поэтому важным шагом в исследовании переходов является переход к асимптотике $N \rightarrow \infty$ на основе данных, полученных для цепей конечной длины.

Целью диссертационной работы является исследование конформационных переходов и построение полной диаграммы состояний для цепей различной длины и жесткости в объеме и вблизи адсорбирующей поверхности с помощью методов компьютерного моделирования.

Актуальность обусловлена важностью задачи установить, как влияют локальные внутримолекулярные характеристики, в частности, жесткость полимерной цепи, и наличие пространственных ограничений, в частности, плоской поверхности, на макроскопические свойства полимерного раствора. Многие детали процессов переходов между структурами макромолекулы остаются неясными. В эксперименте сложно изучать свойства одиночной мак-

ромолекулы в объеме. Большая часть экспериментальных работ проводится с молекулами, находящимися на поверхности (например, сканирующая зондовая микроскопия), поэтому вопрос о том как меняются конформационные свойства полимера и линии переходов между структурами при уменьшении размерности пространства, то есть при адсорбции на плоскую поверхность, остается важным и актуальным для теории и компьютерного моделирования. Большинство биополимеров являются жесткоцепными макромолекулами, и важную роль играют процессы их взаимодействия с мембранами; так как, например, молекула ДНК способна образовывать тороидальную и цилиндрическую глобулы, проблема существования этих глобул на поверхности имеет большое значение и требует дополнительных исследований. Интересен вопрос о конкуренции между адсорбцией и коллапсом цепи, то есть о том, какой из этих переходов происходит первым при ухудшении качества растворителя. Актуальным является систематическое исследование влияния жесткости на оба эти перехода.

Практическая ценность работы заключается в согласии полученных с помощью компьютерного моделирования результатов с имеющимися экспериментальными данными, что подтверждает применимость выбранной модели для описания исследуемых полимерных систем и открывает возможность для последующей направленной постановки новых экспериментов. С другой стороны, методическая ценность работы состоит в разработке нового алгоритма моделирования методом Монте-Карло с использованием расширенного ансамбля.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- Впервые построена полная диаграмма состояний одиночной жесткоцепной макромолекулы в объеме, включающая в себя области стабильности клубка, жидкой сферической и твердой (кристаллической) сферической глобул, а также область цилиндрической и тороидальной глобул.
- Разработан метод Монте-Карло для расширенного ансамбля с использованием четырехмерного пространства и алгоритма Ландау-Ванга для ускорения уравнивания плотных глобулярных структур.
- Впервые построена полная диаграмма состояний для жесткоцепной макромолекулы вблизи адсорбирующей поверхности на плоскости значений параметров “температура - сила притяжения к поверхности”. Диаграмма содержит области клубка, жидкой и твердой сферических глобул, адсорбированного клубка и вытянутой двумерной (жидко)кристаллической глобулы.

- Впервые показано, что адсорбирующая поверхность способствует образованию цилиндрической анизотропной глобулы для случая малой внутрицепной жесткости, в то время как та же макромолекула в объеме образует сферическую изотропную глобулу.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Полная диаграмма состояний одиночной жесткоцепной макромолекулы в объеме содержит области существования клубка, жидкой глобулы, твердой глобулы, области цилиндрической и тороидальной глобул. Переход клубок — глобула для жестких цепей происходит по типу фазового перехода 1 рода. Переходы жидкая — твердая глобула и сферическая твердая - (жидко)кристаллическая цилиндрическая глобула также являются переходами 1 рода. С увеличением длины цепи линия перехода жидкая — твердая глобула сдвигается в область больших температур.
2. Метод расширенного ансамбля с использованием алгоритма Ландау-Ванга в четырехмерном пространстве эффективен для моделирования переходов между плотными структурами (переход жидкая — твердая глобула), в то время как для моделирования неплотных структур этот метод дает неправильные оценки точек переходов.
3. Температура перехода жидкая — твердая глобула в случае бесконечно длинной цепи сдвигается в сторону меньших температур с увеличением жесткости. Фаза жидкой глобулы для полимеров с небольшой жесткостью исчезает в случае бесконечно длинной цепи, также как и для гибких цепей.
4. Диаграммы состояний для гибких полимерных макромолекул вблизи адсорбирующей поверхности для цепей длиной 64 и 128 мономерных звеньев содержат области стабильности клубка, жидкой и твердой глобул, адсорбированного клубка, а также адсорбированной кристаллической глобулы.
5. Диаграммы состояний для полужестких полимерных макромолекул вблизи адсорбирующей поверхности для цепей длиной 64 и 128 мономерных звеньев содержат области стабильности клубка, жидкой и твердой глобул, адсорбированного клубка, а также адсорбированной (жидко)кристаллической глобулы. Линии переходов сдвигаются в область более высоких температур с увеличением длины цепи.

6. Результаты моделирования с использованием алгоритма Ландау-Ванга хорошо совпадают с результатами, полученными при моделировании с помощью алгоритма Метрополиса.

Апробация работы проводилась на следующих конференциях:

- Школа “Forces, Growth and Form in Soft Condensed Matter: At the Interface between Physics and Biology” (Гейло, Норвегия, 23 марта – 2 апреля, 2003).
- Конференция студентов и аспирантов по химии и физике полимеров и тонких органических пленок (г. Тверь, 28 – 30 мая 2003).
- Зимняя школа “Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins” (Бонн, Германия, 29 февраля – 6 марта, 2004).
- Третья Всероссийская Каргинская конференция “Полимеры — 2004” (Москва, 27 января – 1 февраля, 2004).
- Конференция студентов и аспирантов по химии и физике полимеров и тонких органических пленок (г. Солнечногорск, 16 – 17 сентября 2004).
- Школа “Computer Simulations in Condensed Matter: from Materials to Chemical Biology” (Эриче, Италия, 20 июля – 1 августа 2005).
- Международный симпозиум “Statistical Mechanics of Polymers: New Developments” (г. Москва, 6 – 11 июня 2006).
- Всероссийская Школа по математическим методам для исследования полимеров и биополимеров (г. Петрозаводск, база отдыха "Деревня Александровка", 13 – 17 июня 2006).
- Четвертая Всероссийская Каргинская конференция “Наука о полимерах 21-му веку” (Москва, 29 января – 2 февраля, 2007).

Результаты диссертационной работы опубликованы в 10 печатных работах (в том числе в 3 статьях в реферируемых журналах), список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и трех приложений. Диссертация содержит 121 страница, 79 рисунков и 7 таблиц. Список цитированной литературы содержит 130 наименований, включая публикации автора по теме диссертации.

Личный вклад. Все результаты диссертационной работы получены автором лично. Автором были разработаны программы для проведения исследований по моделированию заданной системы и проведению анализа полученных данных. В ходе работы были определены слабые места в используемых алгоритмах для конкретных параметров и произведено их улучшение.

Содержание работы

Первая глава содержит обзор литературы по теории фазовых переходов и методам моделирования полимерных систем. В ней излагается современное состояние теоретических и экспериментальных исследований свойств одиночной цепи. Подробно рассматриваются основные физические величины, с помощью которых описываются свойства изучаемой в диссертационной работе системы.

Вторая глава посвящена компьютерному моделированию одиночной гомополимерной жесткоцепной макромолекулы в объеме. Построена диаграмма состояний для цепи длиной 256 мономерных звеньев, проведен анализ переходов между различными состояниями, проанализированы зависимости линий некоторых переходов от длины цепи. Изучены переходы в термодинамическом пределе с помощью метода конечномерного масштабирования.

Моделирование проводилось методом Монте-Карло с использованием решеточной модели цепи с флуктуирующей длиной векторов связей между мономерными звеньями вдоль по цепи. Длина векторов связей может принимать дискретный набор значений $2, \sqrt{5}, \sqrt{6}, 3, \sqrt{10}$. Одно мономерное звено занимает элементарный куб простой кубической решетки; ребро куба принято за единицу длины. Жесткость задается при помощи потенциала, зависящего от угла θ между векторами связи соседних вдоль по цепи мономерных звеньев:

$$\frac{U_\alpha(\theta)}{k_B T} = b(1 - \cos \theta_i), \quad (1)$$

где T — температура, k_B — константа Больцмана, θ_i — угол между соседними вдоль по цепи векторами связи \vec{l}_i и \vec{l}_{i+1} , а параметр жесткости $b = \varepsilon_\alpha / k_B T$, где ε_α — параметр энергии изгиба. При фиксированном значении параметра жесткости b не происходит эффективного ожестчения цепи при понижении температуры, т.е. в отсутствие потенциала объемного взаимодействия распределение цепей по конформациям будет одинаковым при всех температурах. Параметр b прямо пропорционален традиционно используемому параметру жесткости $p = l_K / d$ (l_K — длина сегмента Куна, а d — диаметр цепи). Для

описания качества растворителя был задан дискретный потенциал взаимодействия между любыми двумя мономерными звеньями, находящимися друг от друга на расстоянии r :

$$U_{cont}(r) = \begin{cases} -\varepsilon, & r = 2, \sqrt{5}, \sqrt{6}, \\ 0, & r > \sqrt{6}, \end{cases} \quad (2)$$

где ε — энергия парного взаимодействия между мономерными звеньями. Принимая $\varepsilon \equiv 1$, мы задавали шкалу для измерения энергии и температуры. Температура везде в тексте автореферата выражена в единицах ε/k_B . Движение цепи осуществлялось при помощи шагов локального смещения мономерных звеньев и рептаций. Пробный шаг принимался по критерию Метрополиса с вероятностью

$$p = \min \left[\exp[-\Delta E/k_B T], 1 \right], \quad (3)$$

где ΔE — разность энергии пробного и исходного состояний.

С помощью алгоритма Ландау-Ванга по полной энергии проводилось моделирование коллапса цепи при понижении температуры для различных длин макромолекул $N = 32, 64, 128, 256$. Переход системы от состояния с энергией E_1 в состояние с энергией E_2 происходил с вероятностью

$$p(E_1 \rightarrow E_2) = \min \left[\frac{g(E_1)}{g(E_2)}, 1 \right], \quad (4)$$

где $g(E)$ — плотность состояний с энергией E , причем сама эта функция вычислялась в процессе моделирования с помощью специальной итерационной процедуры. Расчет наблюдаемых физических величин проводился на заключительном этапе моделирования, когда функция $g(E)$ уже не менялась.

Для моделирования плотных систем применялся новый метод Монте-Карло для расширенного ансамбля в четырехмерном пространстве с использованием алгоритма Ландау-Ванга по новому физическому параметру — “внешнему полю” h . Данный метод позволяет ускорить процесс уравнивания плотной системы и получения статистически независимых глобулярных конформаций. Суть метода заключается в следующем: вводится четвертая координата, которая может принимать всего два значения — 0 или 1, и мономерные звенья с различными значениями четвертой координаты перестают взаимодействовать друг с другом. Для того чтобы цепь приняла полностью трехмерную конформацию (именно по таким конформациям проводится усреднение) вводится “внешнее поле” h , которое контролирует число мономерных звеньев с четвертой координатой равной 1. Вводится дополнительный шаг алгоритма, состоящий в изменении значения “внешнего поля”,

который принимается с вероятностью

$$p(h_1 \rightarrow h_2) = \min \left[\frac{g(h_1)}{g(h_2)}, 1 \right], \quad (5)$$

где $g(h)$ - плотность состояний (весовая функция) для данного значения “внешнего поля” h . Алгоритм Ландау-Ванга позволяет накапливать весовые функции $g(h)$ для каждого значения “внешнего поля” h таким образом, чтобы в конечном итоге достичь равномерного распределения вероятности значений “внешнего поля”. Это позволяет плавно изменять число мономерных звеньев с четвертой координатой, равной 1, и не нарушать равновесие в системе. В итоге система осуществляет “блуждания” в четырехмерном пространстве, периодически “возвращаясь” в чисто трехмерные состояния, причем эти конформации по-прежнему являются плотными глобулами, но могут сильно отличаться друг от друга топологически, что практически недостижимо с помощью стандартного метода Монте-Карло.

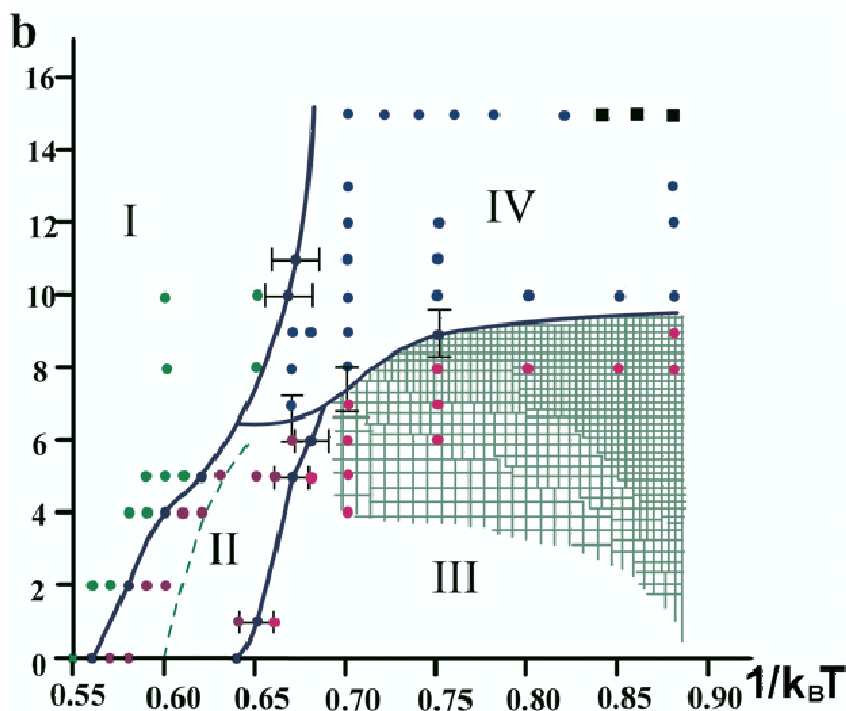


Рис. 1: Диаграмма состояний (на плоскости значений параметров “жесткость — обратная температура”) одиночной жесткоцепной макромолекулы длиной 256 мономерных звеньев.

Полученная диаграмма состояний для одиночной гомополимерной жесткоцепной макромолекулы длиной 256 мономерных звеньев на плоскости значений параметров “жесткость — обратная температура” представлена на ри-

сунке 1. Диаграмма состоит из четырех областей: клубковой конформации (I), сферической жидкой глобулы (II), сферической твердой (кристаллической) глобулы (III) и широкой области стабильности цилиндрической глобулы (IV), причем в этой области квадратами отмечены точки, где наблюдались тороидальные конформации. Заштрихованной областью обозначены значения параметров, при которых наблюдались структуры эллипсоидальной формы с высоким параметром ориентационного порядка. Пунктирной линией обозначена линия перехода жидкая — твердая глобула для цепи длиной $N = 512$ мономерных звеньев.

На рисунке 2 представлены типичные конформации, которые наблюдаются в ходе моделирования в области IV на диаграмме состояний. Это конформации тороидальной глобулы, “ракетки”, цилиндрической и “гнутой” цилиндрической глобул. Область существования тороидальной глобулы располагается в правом верхнем углу диаграммы (при более высоких жесткостях и низких температурах относительно конформации цилиндрической глобулы). Конформация “ракетки” является нестабильной: она может наблюдаться в течение некоторого времени моделирования при уравнивании системы, но затем переходит в цилиндрическую конформацию. Более того, в данной области на диаграмме состояний наблюдаются так называемые “гнутые” цилиндрические глобулы (более вероятно расположение прямых частей этой конформации вдоль координатных осей решетки, то есть угол сгиба 90°).

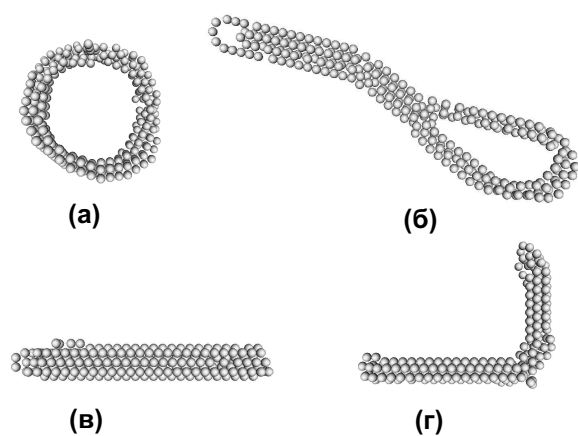


Рис. 2: Различные структуры, получавшиеся в ходе моделирования: (а) — тороид, (б) — “ракетка”, (в) — цилиндр, (г) — “гнутой” цилиндр.

Было проведено сравнение результатов моделирования при использовании двух алгоритмов — обычного алгоритма Монте-Карло для канонического ансамбля в трехмерном пространстве (3D-алгоритм) и алгоритма Монте-Карло в расширенном ансамбле с использованием четырехмерного пространства (4D-алгоритм). Для перехода жидкая — твердая глобула были получены одинаковые результаты. Для остальных переходов, где одна из структур не является плотной, очень большое время занимает построение весовых функций $g(h)$ для значений “внешнего” поля, и алгоритм расширенного ансамбля (4D-алгоритм) становится неэф-

фективным. Поэтому моделирование переходов между клубковой конформацией и конформациями цилиндрической и тороидальной глобул проводилось с использованием 3D-алгоритма, а перехода между плотными структурами жидкой и твердой глобул — с использованием 4D-алгоритма. Этот переход был исследован также и для цепи длиной $N = 512$ мономерных звеньев (пунктирная линия на рис. 1), и линия перехода оказалась смещенной в область более высоких температур.

При понижении температуры (ухудшении качества растворителя) происходит переход клубок — жидкая глобула (переход из области I в область II). Для гибких цепей и цепей с малой жесткостью переход происходит по типу фазового перехода второго рода, однако, с увеличением жесткости цепи переход становится резче и по характеристикам приближается к переходу 1 рода. Для цепей с большой жесткостью (в нашей модели — при $b > 6$ для $N = 256$) происходит переход из клубка (область I на рис. 1) в глобулу цилиндрической формы (область IV). Этот переход происходит по типу фазового перехода 1 рода, так как на гистограммах энергии присутствуют 2 максимума, и наблюдается гистерезис.

Переход жидкая — твердая глобула соответствует переходу из области II в область III на диаграмме состояний (рисунок 1). В области перехода наблюдаются 2 максимума на гистограммах энергии контактов (рис. 3) и полной энергии и на гистограмме радиуса инерции. Чем больше длина цепи, тем более резким становится этот переход, то есть переход жидкая — твердая глобула является фазовым переходом первого рода в термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$). На рис. 3 левый максимум (число контактов на одно мономерное звено чуть больше 2) соответствует состоянию жидкой глобулы, а правый (число контактов на одно мономерное звено примерно 4) — более плотному состоянию твердой (кристаллической) глобулы. Из условия равенства площадей под мак-

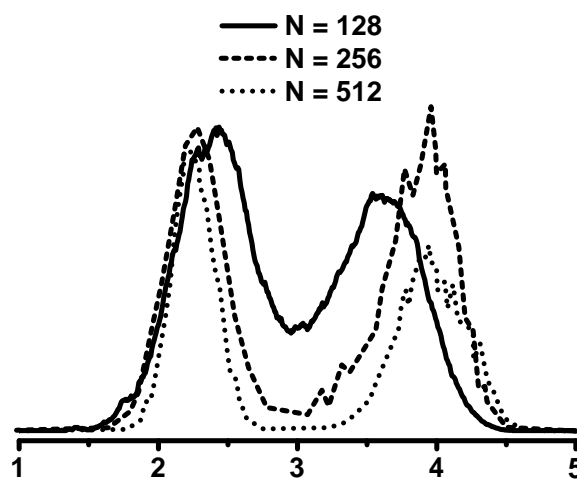


Рис. 3: Гистограммы числа контактов, приходящихся на одно мономерное звено, в точке перехода жидкая — твердая глобула для полужестких цепей ($b = 4$) длиной $N = 128, 256, 512$ при значениях обратной температуры $1/T = 0.746 \pm 0.01, 0.66 \pm 0.008, 0.621 \pm 0.005$, соответственно.

условия равенства площадей под мак-

симулами определяется температура перехода. Было показано, что при увеличении жесткости цепи температура перехода жидкая — твердая глобула уменьшается.

При увеличении жесткости цепи и фиксированной температуре происходит переход из областей II и III (сферическая глобула) в область IV (цилиндрическая глобула). На диаграмме состояний (рисунок 1) в области III нанесена штриховка, которая обозначает значения параметров, где наблюдаются структуры эллипсоидальной (не цилиндрической!) глобулы. Это подтверждается детальным анализом параметров ориентационного упорядочения векторов связей и параметров формы цепи (данные приведены в диссертации).

Время уравнивания конформаций вблизи перехода сфера — цилиндр достаточно большое, поэтому невозможно точно сказать, является ли конформация эллипсоидальной глобулы промежуточным состоянием цепи на границе областей сферической изотропной твердой глобулы и цилиндрической нематически упорядоченной глобулы или отдельной областью сферической (эллипсоидальной) нематически упорядоченной твердой глобулы (с внутримолекулярным упорядочением) на диаграмме состояний.

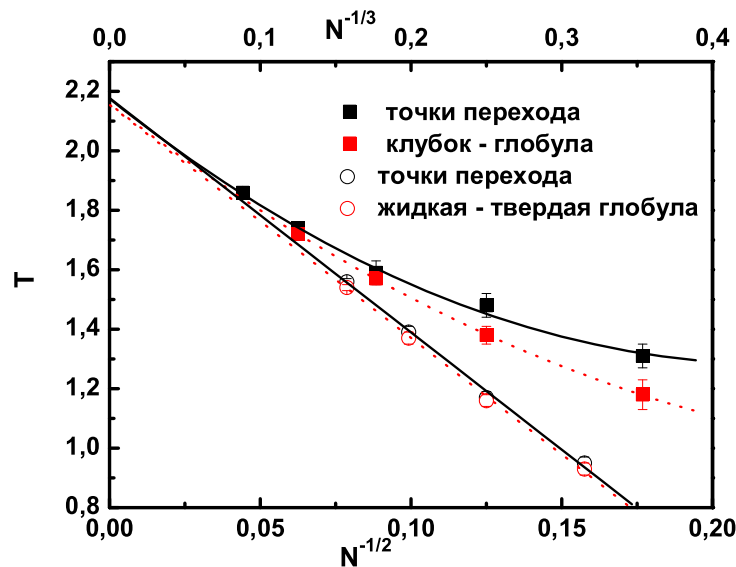


Рис. 4: Экстраполяция температур перехода клубок — глобула (квадраты и нижняя ось $N^{-1/2}$) и перехода жидкая — твердая глобула (выколотые точки и верхняя ось $N^{-1/3}$) на случай бесконечно длинной цепи $N^{-1} \rightarrow 0$ с помощью метода конечно-мерного масштабирования для гибких (сплошные линии) цепей и цепей с небольшой жесткостью $\varepsilon_\alpha = 2$ (точечные линии).

Была проведена экстраполяция температур переходов клубок — глобула ($T_{coil-globule}$) и жидкая — твердая глобула ($T_{liquid-solid}$), полученных для цепей конечной длины N , на предел бесконечно длинной цепи ($N^{-1} \rightarrow 0$) с помощью формул метода конечномерного масштабирования:

$$T_{coil-globule}(N) = \theta - a_1 N^{-1/2} + a_2 N^{-1} + \dots \quad (6)$$

$$T_{liquid-solid}(N) = T_{crys}(\infty) - b_1 N^{-1/3} + \dots \quad (7)$$

Соответствующие результаты, полученные для гибких и полужестких цепей, приведены на рис. 4. В данном случае фиксируется параметр энергии изгиба ε_α , поэтому с понижением температуры происходит эффективное ожестчение цепи, и длина сегмента Куна увеличивается. В пределе $N \rightarrow \infty$ значения температуры перехода клубок — глобула θ и жидкая — твердая глобула $T_{crys}(\infty)$ в пределах погрешности совпадают как для гибких цепей, так и для цепей с небольшой жесткостью (см. таблицу 1), то есть фаза жидкой глобулы для бесконечно длинных гибких цепей и цепей с небольшой жесткостью исчезает. С увеличением жесткости бесконечно длинной цепи температура перехода клубок — твердая глобула понижается.

ε_α	$T_{crys}(\infty)$	θ
0	2.17 ± 0.02	2.17 ± 0.07
2	2.15 ± 0.02	2.15 ± 0.1

Таблица 1: Таблица значений температур перехода для бесконечно длинной цепи.

В третьей главе описываются результаты компьютерного моделирования адсорбции одиночной жесткоцепной макромолекулы, прикрепленной одним концом к поверхности, с использованием алгоритма Ландау-Ванга по полной энергии.

Потенциалы жесткости и притяжения между мономерными звеньями аналогичны тем, которые используются для моделирования свободной цепи. Фиксируется параметр изгиба цепи ε_α . Дальнодействующий потенциал притяжения к поверхности задается в виде:

$$U_{ads}(z) = \begin{cases} -\varepsilon_w, & z = 0, 1; \\ -\frac{4\varepsilon_w}{z^3}, & z \geq 2, \end{cases} \quad (8)$$

где z — расстояние между мономерным звеном и поверхностью (в единицах длины ребра элементарного куба решетки), а ε_w — энергетический параметр

взаимодействия мономерного звена и поверхности. Притягивающая поверхность расположена в плоскости $z = 0$.

Сравниваются результаты, полученные с помощью алгоритма Ландау - Ванга по полной энергии и с помощью стандартного метода Монте - Карло с использованием критерия Метрополиса. Алгоритм Ландау - Ванга хорошо моделирует промежуточные состояния цепи при низких температурах, с его помощью достаточно хорошо определяются локальные минимумы на зависимостях различных вкладов в полную энергию. Использование алгоритма Ландау-Ванга позволяет уменьшить время расчетов и получать достоверные результаты в системах с несколькими вкладами в полную энергию.

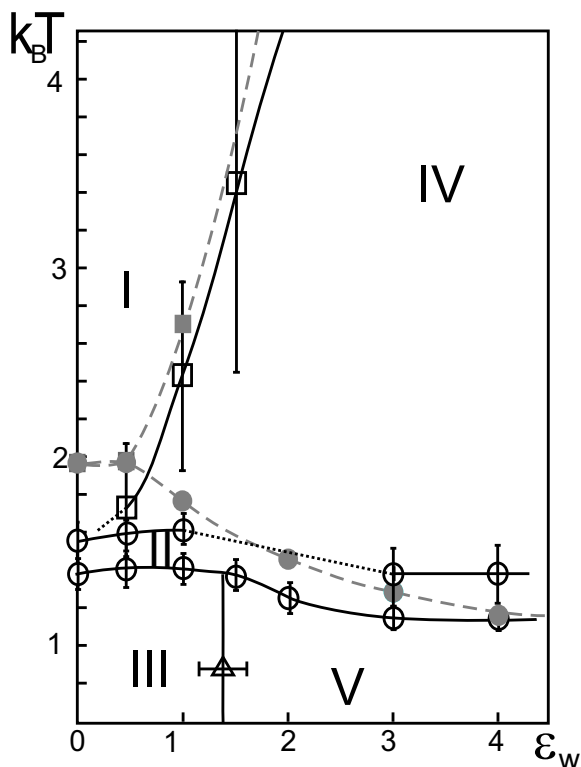


Рис. 5: Диаграмма состояний для гибкой цепи длиной $N = 128$ звеньев ($\varepsilon_\alpha = 0$).

этих переходов на диаграмме состояний обозначены кружками. На рис. 7 показана температурная зависимость флуктуации полной энергии: узкие максимумы при низких значениях T соответствуют переходам клубок — жидкая глобула — твердая глобула. Максимум, который описывает адсорбционный переход, расположен при достаточно высоких температурах, он становится шире с увеличением силы притяжения к поверхности. Из положения максимума на температурной зависимости флуктуаций энергии адсорбции опре-

Для гибкой цепи длиной 128 мономерных звеньев на рис. 5 приведена диаграмма состояний (сплошные линии и выколотые точки) на плоскости значений параметров $k_B T$ и ε_w . Диаграмма состояний содержит области трехмерного клубка (I), жидкой глобулы (II), твердой изотропной глобулы (III), адсорбированного клубка (IV) и квазидвумерной кристаллической глобулы (V). Была также построена диаграмма состояний для цепи длиной 64 мономерных звена, причем все линии переходов оказались расположены ниже по температурной шкале, чем для более длинной цепи.

Переходы клубок — глобула и жидкая — твердая глобула определяются по максимуму флуктуации энергии контактов (рис. 6), точки

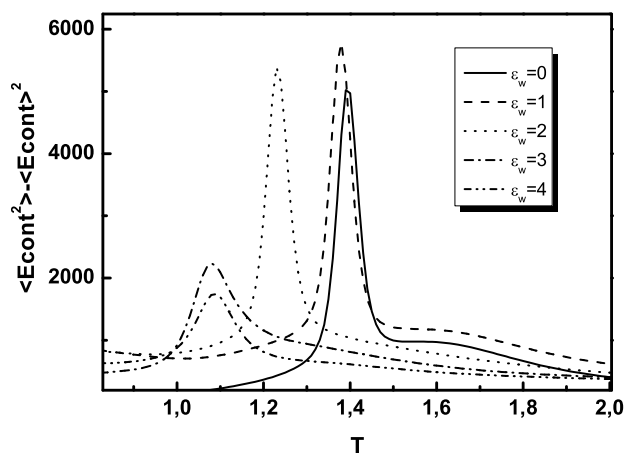


Рис. 6: Флуктуации энергии контактов для гибкой цепи длиной 128 мономерных звеньев для разных значений ε_w .

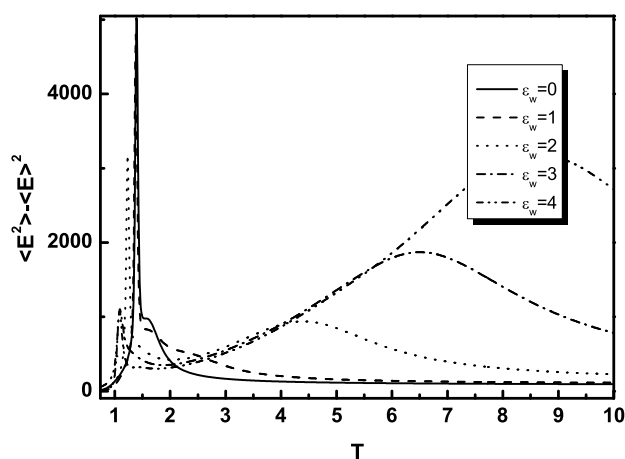


Рис. 7: Флуктуации полной энергии для гибкой цепи длиной 128 мономерных звеньев для разных значений ε_w .

делялся адсорбционный переход (на рис. 5 точки перехода обозначены выколотыми квадратами). Треугольником на рис. 5 обозначены такие значения параметра ε_w , где происходит формирование диско-подобной глобулы (сфери-

ческая твердая глобула как-бы “растекается” по поверхности при увеличении силы притяжения к поверхности). Светло-серые пунктирные линии обозначают точки пересечения температурных зависимостей параллельной $R_{g,xy}^2/N$ (светло-серые точки) и перпендикулярной $R_{g,z}^2/N$ (светло-серые квадраты) компонент квадрата радиуса инерции, нормированного на длину цепи, для двух значений длины цепи $N = 64$ и 128 мономерных звеньев. Эти точки пересечения дают оценку для экстраполяции переходов на случай бесконечно длинной цепи. Переход жидкая — твердая глобула происходит по типу фазового перехода 1 рода, а переход клубок — жидкая глобула по типу фазового перехода 2 рода. Тип перехода определялся по гистограммам параметров порядка. Для перехода первого рода характерно наличие двух максимумов на гистограмме параметра порядка в точке перехода.

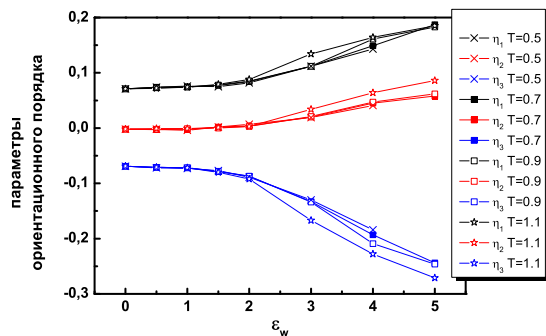


Рис. 8: Зависимость параметров ориентационного порядка векторов связей от параметра притяжения к поверхности для гибкой цепи длиной $N = 128$ мономерных звеньев при нескольких значениях T .

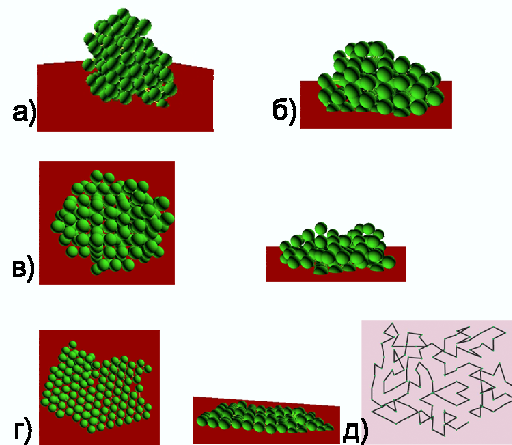


Рис. 9: Типичные конформации ($N = 128$, $\varepsilon_\alpha = 0$, $T = 0.7$) при силе притяжения к поверхности $\varepsilon_w = 0$ (а), $\varepsilon_w = 1$ (б), $\varepsilon_w = 2$ (в, вид сверху и сбоку), $\varepsilon_w = 4$ (г, вид сверху и сбоку). На рис. (д) показан вид сверху для векторов связей вдоль по цепи для случая $\varepsilon_w = 4$.

Точки переходов между областями IV (адсорбированный клубок), II (адсорбированная жидкая глобула) и V (адсорбированная кристаллическая глобула) определялись по флуктуациям энергии контактов (рис. 6), на которых для более длинных цепей ($N = 128$) при сильном притяжении к поверхности $\varepsilon_w > 2$ все еще можно выделить второй невысокий широкий максимум в районе $T = 1.4$, хотя этот максимум становится существенно менее выраженным, чем при слабом притяжении к поверхности $\varepsilon_w < 2$. Несмотря на то,

что переход $IV \rightarrow II$ плохо определяется по флуктуациям энергии контактов, на флуктуациях радиуса инерции (график приведен в диссертации) хорошо видны 2 максимума при $T = 1.4$ и $T = 1.1$ для $N = 128$ мономерных звеньев, что позволяет нам сделать вывод о присутствии области устойчивости состояний жидкой адсорбированной глобулы (II) между областями IV и V на рис. 5. Точечными линиями (на рис. 5 и рис. 10) обозначены линии переходов, которые невозможно точно определить в нашей модели, так как переходная область широкая, параметр ε_w – дискретный, а длина цепи N – небольшая.

Области III и V разделены линией, на которой происходит изменение характера поведения ориентационных параметров η_1, η_2, η_3 (главные собственные значения ориентационного тензора) и параметров формы цепи. На рисунке 8 представлена зависимость параметров ориентационного порядка от силы притяжения к поверхности для нескольких значений температур. Видно, что с увеличением притяжения ($\varepsilon_w > 1$) происходит изменение характера поведения параметров ориентационного порядка, что заметно также и на температурной зависимости параметров формы (данные приведены в диссертации). Для гибких цепей наличие адсорбирующей поверхности способствует образованию диско-подобной глобулы и упорядочению векторов связей параллельно к поверхности, причем в этой плоскости ориентационное распределение векторов связей имеет не очень сильную анизотропию ($\eta_1 > \eta_2 > 0, \eta_3 < 0$). На рисунке 9 представлены типичные конформации для гибкой цепи длиной 128 мономерных звеньев при $T = 0.7$. Видно, что с увеличением параметра притяжения к поверхности глобула “растекается” по поверхности. При $\varepsilon_w = 4$ мономерные звенья лежат в первых двух слоях около поверхности и образуют гексагональную упаковку. Рисунок 9д (вид векторов связей сверху для случая $\varepsilon_w = 4$) показывает, что распределение векторов связи в плоскости остается изотропным.

На рис. 10 приведена диаграмма состояний для параметра энергии изгиба $\varepsilon_\alpha = 4$ для цепи длиной $N = 128$ мономерных звеньев. На диаграмме состо-

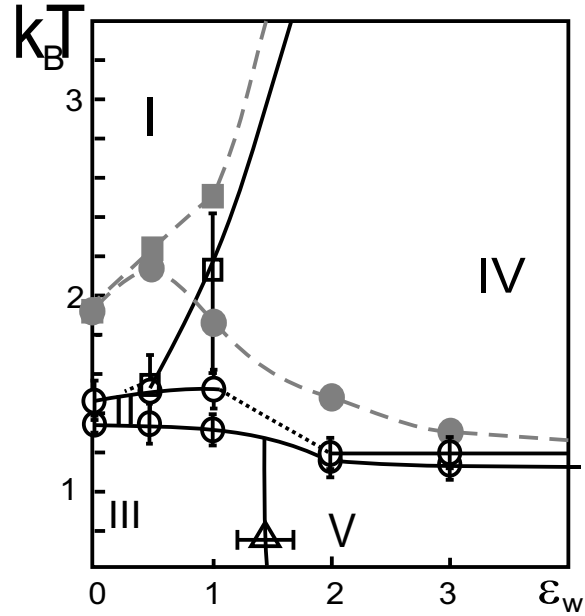


Рис. 10: Диаграмма состояний для полужесткой цепи ($N = 128, \varepsilon_\alpha = 4$).

яний найдены области существования трехмерного клубка (I), жидкой сферической глобулы (II), твердой сферической глобулы (III), адсорбированного клубка (IV), адсорбированной жидко(кристаллической) ориентационно упорядоченной глобулы (V). Адсорбированная жидко(кристаллическая) ориентационно упорядоченная глобула является одновременно и кристаллической и жидкокристаллической глобулой, потому что присутствует как трансляционный порядок мономерных звеньев, так и ориентационный порядок векторов связей. Была также построена диаграмма состояний для цепи длиной $N = 64$ мономерных звена. Все линии переходов для короткой цепи лежат ниже по температурной шкале, чем для более длинной цепи. Светло-серые пунктирные линии обозначают точки пересечения температурных зависимостей $R_{g,xy}^2/N$ (светло-серые точки) и $R_{g,z}^2/N$ (светло-серые квадраты) для двух значений длины цепи $N = 64$ и 128 мономерных звеньев, как и для случая гибкой цепи.

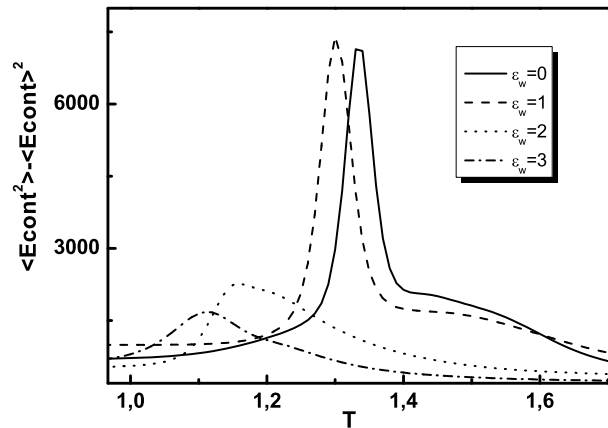


Рис. 11: Флуктуации энергии контактов для полужесткой цепи ($\varepsilon_\alpha = 4$) длиной 128 мономерных звеньев для разных значений ε_w .

Для малых параметров притяжения к поверхности ($\varepsilon_w \leq 1$) при понижении температуры происходит переход клубок — глобула (по типу фазового перехода 2 рода) и переход жидкая — твердая глобула (по типу фазового перехода 1 рода), так как на флуктуациях энергии контактов наблюдаются 2 максимума (рис. 11). Для больших параметров притяжения к поверхности ($\varepsilon_w \geq 1$) области этих двух переходов перекрываются, но тем не менее возможно их разделить с помощью выделения различных участков на плотности

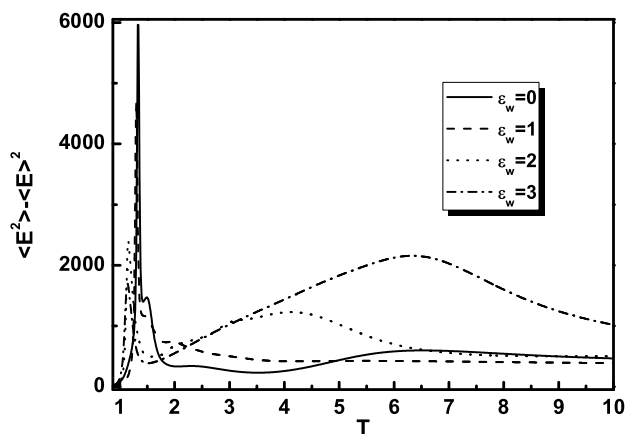


Рис. 12: Флуктуации полной энергии для полужесткой цепи ($\varepsilon_\alpha = 4$) длиной 128 мономерных звеньев для разных значений ε_w .

состояний $g(E)$. В результате, мы смогли нарисовать две линии: переход из адсорбированного клубка (IV) в адсорбированную жидкую глобулу (II) и переход из адсорбированной жидкой глобулы (II) в адсорбированную (жидко)кристаллическую глобулу (V). Для жесткоцепной макромолекулы мы наблюдаем сильное сужение области жидкой глобулы (II) при увеличении притяжения к поверхности. На флуктуациях полной энергии (рис. 12) в области достаточно больших температур наблюдается широкий максимум, который соответствует адсорбционному переходу. Как и для гибких цепей, этот максимум становится шире с увеличением силы притяжения к поверхности.

Как и для случая гибкой цепи (рис. 5), на диаграмме состояний для полужесткой цепи (рис. 10) присутствует область V, однако, для полужесткой цепи в этой области устойчивым является состояние адсорбированной (жидко)кристаллической ориентационно упорядоченной глобулы. Линии перехода между областями III и V хорошо определяются из зависимости параметров формы и ориентационных параметров порядка η_1 , η_2 , η_3 от силы притяжения к поверхности ε_w . На рис. 13 приведены зависимости ориентационных параметров порядка η_1 , η_2 , η_3 от параметра притяжения к поверхности ε_w в области низких температур для полужесткой ($\varepsilon_\alpha = 4$) цепи длиной 128 мономерных звеньев. В районе значений параметра $\varepsilon_w = 1.5$ происходит переход в состояние анизотропной глобулы, причем анизотропия векторов связей – одноосная ($\eta_1 > 0$, $\eta_2 \approx \eta_3 < 0$). Этот переход резкий, ярко выражен и

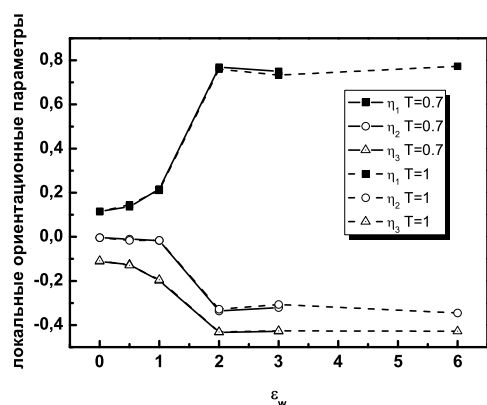


Рис. 13: Зависимость параметров ориентационного порядка векторов связей от параметра притяжения к поверхности для полужесткой ($\epsilon_\alpha = 4$) цепи длиной $N = 128$ мономерных звеньев при $T = 0.7$ и $T = 1$.

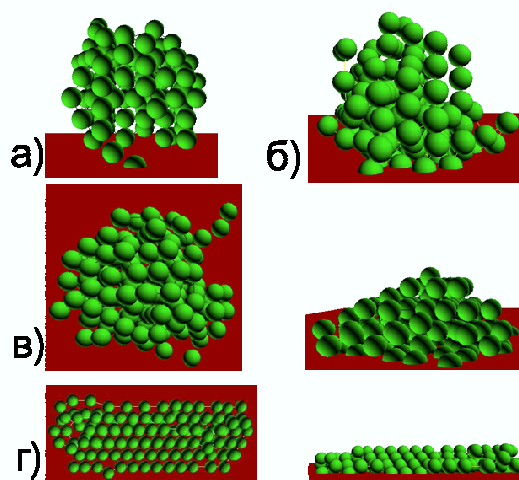


Рис. 14: Типичные конформации ($N = 128$, $\epsilon_\alpha = 4$, $T = 0.7$) при силе притяжения к поверхности $\epsilon_w = 0$ (а), $\epsilon_w = 0.5$ (б), $\epsilon_w = 1$ (в, вид сверху и сбоку), $\epsilon_w = 2$ (г, вид сверху и сбоку).

проходит по типу фазового перехода 1 рода, так как при этом происходит перестройка внутренней структуры глобулы. На рис. 14 приведены характерные конформации для различной силы притяжения к поверхности. При слабом притяжении к поверхности наблюдается постепенное смачивание поверхности глобулой, а при $\epsilon_w \geq 2$ (рис. 14(г)) наблюдается квази-двумерная (жидко)кристаллическая глобула вытянутой формы.

Следует подчеркнуть, что диаграммы состояний для гибкой (рис. 5) и жесткоцепной (рис. 10) макромолекул выглядят одинаково, однако область V соответствует совершенно разным структурам: для гибкой цепи – это структура диско-образной глобулы с упорядочением векторов связей параллельно плоскости, но почти изотропным в ней, а для жесткоцепной макромолекулы – это адсорбированная (жидко)кристаллическая вытянутая глобула с одноосным упорядочением векторов связей.

Полученные результаты качественно согласуются с имеющимися экспериментальными данными: на диаграммах состояний при небольших параметрах жесткости цепи присутствует фаза цилиндрической глобулы, в то время как тороидальная глобула может образовываться при больших жесткостях цепи. Этот же факт был показан экспериментально норвежскими учеными при ис-

следовании свойств комплекса хитозана и ДНК. Была показана зависимость отношения числа образованных тороидальных глобул к числу цилиндрических глобул в ходе эксперимента. При уменьшении доли ацетилованных звеньев хитозана число заряженных звеньев увеличивается, то есть цепь эффективно становится жестче, и с большей вероятностью образуются тороидальные глобулы.

Основные результаты и выводы

1. Построена диаграмма состояний для гомополимерной жесткоцепной макромолекулы длиной 256 мономерных звеньев. Найдены границы областей стабильности клубковой конформации, сферической, цилиндрической и тороидальной глобулярных структур. Впервые применен метод Монте-Карло в расширенном ансамбле и алгоритм Ландау - Ванга при построении весовых функций для равномерного посещения состояний с различными значениями “внешнего поля” h . Этим методом была исследована зависимость температуры перехода жидкая — твердая глобула от параметра жесткости для цепей длиной $N = 256, 512$ мономерных звеньев. Было показано, что при увеличении жесткости цепи температура перехода жидкая — твердая глобула уменьшается, в то время как увеличение длины цепи ведет к увеличению температуры перехода. Цилиндрическая глобула является одновременно кристаллической и жидкокристаллической, так как имеет высокий параметр локального ориентационного порядка.
2. С помощью метода конечномерного масштабирования определены температуры переходов клубок — жидкая глобула — твердая глобула в термодинамическом пределе для полужестких цепей ($\varepsilon_\alpha = 2$). Значение температуры перехода жидкая — твердая глобула в термодинамическом пределе совпадает со значением θ -точки в пределах погрешности для полужестких цепей.
3. Впервые построены диаграммы состояний для одиночных полужестких ($b = 4$) макромолекул и для гибких ($b = 0$) цепей длиной $N = 64$ и $N = 128$ мономерных звеньев вблизи адсорбирующей поверхности, содержащие области стабильности трехмерной и двумерной клубковой конформации, область жидкой и твердой глобул, область двумерной кристаллической изотропной и (жидко)кристаллической глобул. Показано, что наличие адсорбирующей поверхности способствует образова-

нию двумерной цилиндрической ориентационно - упорядоченной глобулы в случае полужесткой макромолекулы. Диаграммы состояний для гибкой и жесткоцепной макромолекул выглядят одинаково, однако область V соответствует совершенно разным структурам.

Содержание диссертации отражено в следующих работах:

- [1] J. A. Martemyanova, M. R. Stukan, V. A. Ivanov, M. Muller, W. Paul, K. Binder, Dense orientationally ordered states of a single semiflexible macromolecule: An expanded ensemble Monte Carlo simulation // J. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 122, p. 174907.
- [2] Ю.А. Мартемьянова, М.Р. Стукан, В.А. Иванов, Изучение конформаций одиночной жесткоцепной макромолекулы методом компьютерного моделирования // Вестник МГУ, Серия 3. Физика. Астрономия – 2005. – Том. 3, с. 58 - 60.
- [3] V.A. Ivanov, J.A. Martemyanova, Monte Carlo Computer Simulation of a Single Semi-Flexible Macromolecule at a Plane Surface // Macromol. Symp. – 2007. – Vol. 252, p. 12 - 23.
- [4] J. A. Uldina, M. R. Stukan, V. A. Ivanov, M. Mueller, W. Paul and K. Binder, The coil - globule and intraglobular liquid - solid transitions for stiff-chain macromolecules: Monte - Carlo simulation // NATO ASI School "Forces, Growth and Form in Soft Condensed Matter: At the Interface between Physics and Biology", Geilo, Norway, – 23 March - 2 April, 2003. – p. 49.
- [5] Ульдина Ю.А., Изучение состояний одиночной жесткоцепной макромолекулы методом компьютерного моделирования // тезисы докладов на конференции студентов и аспирантов по физике и химии полимеров и тонких органических пленок, г. Тверь, – 28 - 30 мая 2003. – с. 58.
- [6] J. A. Uldina, M. R. Stukan, V. A. Ivanov, M. Mueller, W. Paul and K. Binder, Dense nematically ordered states of a single semiflexible macromolecule: extended ensemble of Monte - Carlo simulation // Abstracts of winter school: "Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins", Bonn, Germany, – 29 February - 6 March, 2004. – p. 89.
- [7] М. Р. Стукан, Ю.А. Ульдина, В. А. Иванов, О. И. Виноградова, Нетривиальные глобулярные структуры в жесткоцепных макромолекулах: теория и компьютерное моделирование // тезисы докладов на Третьей Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры - 2004", г. Москва, – 27 января - 1 февраля, 2004. – Том. 2 с. 50.
- [8] Ю. А. Ульдина, М. Р. Стукан, В. А. Иванов, М. Мюллер, В. Пауль, К. Биндер, Компьютерное моделирование конформационных переходов в одиночной жесткоцепной макромолекулы // тезисы докладов на Третьей Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры - 2004", г. Москва, – 27 января - 1 февраля, 2004. – Том. 2 с. 55.

-
- [9] Ульдина Ю.А., Компьютерное моделирование конформационных переходов жесткоцепной макромолекулы с использованием 3D и 4D алгоритмов // тезисы докладов на конференции студентов и аспирантов по физике и химии полимеров и тонких органических пленок, г. Солнечногорск, – 16 - 17 сентября, 2004. – с. 76.
- [10] Ю.А. Мартемьянова, В.А. Иванов, М. Мюллер, В. Пауль, К. Биндер, Исследование одиночной жесткоцепной макромолекулы вблизи адсорбирующей поверхности методом Монте-Карло // Сборник тезисов, IV Всероссийская Каргинская конференция: Наука о полимерах 21-ому веку, Москва, МГУ, – 29 января - 2 февраля 2007. – Том. 3 с. 339.