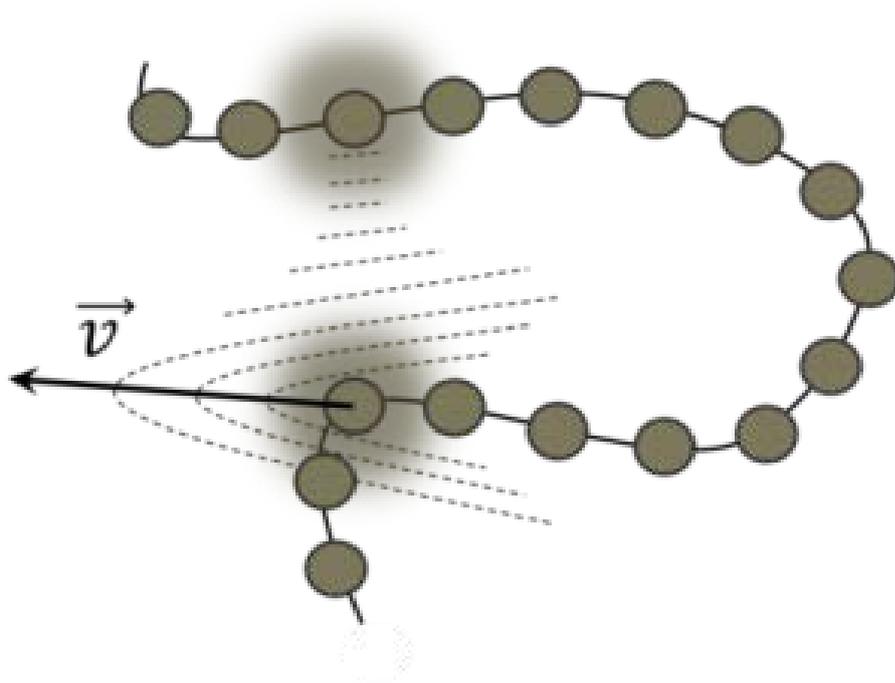


**О.В. Борисов, Е.Б. Жулина,  
А.А. Полоцкий, А.А. Даринский,  
И.М. Неелов**

## **Основы физики макромолекул**

Учебное пособие



Санкт-Петербург  
2015

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**О.В. Борисов, Е.Б. Жулина,  
А.А. Полоцкий, А.А. Даринский,  
И.М. Неелов**

**Основы физики макромолекул**

Учебное пособие

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург  
2015

Борисов О.В., Жулина Е.Б., Полоцкий А.А., Даринский А.А. Неелов И.М. Основы физики макромолекул: Учебное пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2015. – 74 с.

Пособие адресовано для студентов, обучающихся по направлениям 16.04.01 «Техническая физика», 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и 19.04.01 «Биотехнология»

Содержит общие положения о статистических свойствах и динамике макромолекул, а также о моделировании полимерных систем.

Рекомендовано к печати Ученым советом факультета лазерной и световой инженерии, протокол № 3 от 10.03.2015.



**Университет ИТМО** – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2015

© О.В. Борисов, 2015

© Е.Б. Жулина, 2015

© А.А. Полоцкий, 2015

© А.А. Даринский, 2015

© И.М. Неелов, 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1. Статистические свойства макромолекул.....	9
1.1. Многообразие макромолекул.....	9
1.2. Модели полимерной цепи.....	12
1.2.1. Модель свободно-сочлененной цепи.....	13
1.2.2. Модель цепи с фиксированными валентными углами.....	14
1.2.3. Приближенные модели для реальных цепей.....	16
1.2.4. Модель персистентной (червеобразной) цепи.....	17
1.2.5. Общие свойства идеальных (гауссовых) цепей.....	19
1.3. Эффекты исключенного объема в полимерном клубке.....	21
1.3.1. Набухание полимерного клубка в хорошем растворителе.....	21
1.3.2. Свойства самонепересекающихся цепей.....	22
1.3.3. Качество растворителя (идеальный и набухшему клубок).....	24
2. Динамика макромолекул.....	27
2.1. Поворотные-изомерные переходы.....	27
2.2. Модель Рауза и Модель Зимма.....	30
2.3. Влияние концентрации на динамику.....	32
2.4. Рептационная модель.....	33
2.5. Коэффициент диффузии.....	33
2.6. Характеристическая вязкость.....	34
2.7. Максимальное время релаксации.....	36
2.8. Вязкоупругость. Релаксационный модуль.....	36
3. Молекулярно-динамическое моделирование полимерных систем.....	38
3.1. Моделирование одноатомных газов.....	38
3.1.1. Молекулярная динамика. Уравнения движения Ньютона.....	40
3.1.2. Стохастическая динамика.....	41
3.1.3. Броуновская динамика.....	42
3.1.4. Потенциалы взаимодействия для одноатомных молекул.....	42
3.1.5. Периодические граничные условия.....	44
3.1.6. Статистические ансамбли и термостатирование.....	45
3.1.6.1. Термостат Берендсена.....	46
3.1.6.2. Термостат масштабирования скоростей.....	47
3.1.6.2. Термостат Нозе-Гувера.....	47
3.1.7. Баростатирование.....	47
3.1.7.1. Баростат Берендсена.....	47
3.1.7.2. Баростат Парринелло-Рамана.....	48
3.1.8. Задание начальных координат молекул.....	49
3.1.9. Общий алгоритм МД расчета для одноатомных газов.....	50
3.2. Моделирование полимерных молекул.....	50
3.2.1. Механические модели полимерных цепей.....	50
3.2.2. Задание начальных конформаций сложных молекул.....	54

3.2.3 Минимизация энергии системы .....	54
3.2.4 Алгоритм МД расчетов для сложных молекул.....	56
3.2.5 Обработка результатов .....	57
Список использованных источников.....	59
Приложение 1. Вывод некоторых уравнений полимерной динамики для моделей Рауза и Зима .....	60
О кафедре ИТТЭК Университета ИТМО .....	69

## ВВЕДЕНИЕ

Полимеры традиционно используются в строительстве или машиностроении, в качестве конструкционных или электроизоляционных материалов. При этом в первую очередь важны их специфические механические, электрические и тепловые свойства. В то же время, растворы полимеров находят все больше применений в таких отраслях, как нефтедобыча, бытовая и агрохимия, парфюмерия, косметика и пищевая промышленность. Промышленные процессы полимеризации также обычно протекают в жидкой фазе с последующим выделением целевого продукта.

Многие синтетические полимеры растворимы только в органических (неполярных) растворителях. В то же время растущий интерес к экологически чистым процессам и технологиям побуждает активно исследовать полимеры, растворимые в водных средах. Изучение водорастворимых полимеров и образуемых ими супрамолекулярных структур также связано с их широким применением в медицине в качестве носителей лекарственных веществ, в медицинском приборостроении, протезировании и т.д.

Модификация твердых поверхностей металлических, минеральных или органических материалов привитыми водорастворимыми функциональными полимерными молекулами позволяет управлять взаимодействием таких поверхностей с биологическими молекулами, входящими в состав крови или плазмы. Использование биосовместимых полимерных молекул для модификации поверхностей позволяет создавать новые биосовместимые материалы с антимикробными, антитромбогенными, и противовоспалительными свойствами.

Высокоэффективные системы направленной доставки лекарств, «невидимые» для иммунной системы организма и оснащенные системой молекулярного распознавания определенных (например, опухолевых) клеток создаются на базе липосом, к поверхности которых прикреплены молекулы водорастворимого полимера (например, полиэтиленоксида). Полимерные противовирусные и антибактериальные препараты на основе функционализированных водорастворимых полимеров обладают преимуществами по сравнению с традиционными низкомолекулярными препаратами благодаря их более высокой эффективности и низкой токсичности.

Динамика макромолекул – это наука о свойствах полимеров, которые определяются подвижностью составляющих их макромолекул. Примером динамических свойств является реакция полимерной системы во времени на внешнее воздействие. Например, к системе прикладывается сила и изучается, как меняется ее деформация со временем. Или наоборот, выключают действовавшую ранее внешнюю

силу и изучают возвращение (релаксацию) системы к первоначальному невозмущенному состоянию. Одной из главных задач динамики полимеров является установление связи между химической структурой полимерных макромолекул и их подвижностью в различных условиях.

Во второй части пособия мы будем говорить о динамике линейных полимерных цепей, состоящих из одинаковых нейтральных мономерных единиц. Такие полимерные цепи называются гомополимерами. Наряду с линейными гомополимерами существуют сополимеры, составленные из различных мономерных единиц. Эти единицы могут быть распределены случайно (статистические сополимеры) или объединены в блоки (блоксополимеры). Наряду с линейными полимерами существуют целые классы полимеров с другой топологией: разветвленные полимеры, звездообразные полимеры, полимерные щетки и т.д. Закономерности динамики таких полимеров могут заметно отличаться от динамики линейных гомополимеров. Полимеры различной природы могут объединяться в комплексы, которые также обладают спецификой с точки зрения структуры и динамики. Существует также огромный класс заряженных полимеров различной топологии. Тем не менее, теоретические представления о динамическом поведении более сложных полимерных систем строятся на базе динамики линейного гомополимера, так же как равновесные свойства последнего являются базой для описания равновесных свойств более сложных систем.

Мы ограничимся обсуждением динамики полимерных цепей в «жидкоподобных» состояниях: растворе или расплаве, где цепное строение макромолекул проявляется в максимальной степени. В твердоподобных состояниях (полимерных стеклах или кристаллах) движения больших участков цепей заморожены, а локальная молекулярная подвижность полимерных цепей в таких системах качественно мало отличается от подвижности низкомолекулярных соединений.

В чем отличие динамики полимеров от динамики низкомолекулярных соединений, например, жидкостей? Поскольку полимерная цепь длинная, то уже на уровне отдельной цепи можно говорить о различных временных и пространственных масштабах. Наиболее быстрые движения связаны с колебаниями валентных связей и углов. Частоты этих колебаний зависят от строения основной цепи и боковых групп, масс атомов и силовых постоянных валентных связей и углов. При возбуждении таких колебаний возникает инфракрасное излучение, спектральный анализ которого позволяет судить о строении полимерной цепи. В частности, для карбоцепных полимеров колебания валентных связей находятся в области  $10^{13}$  Гц. Для колебаний валентных углов характерные частоты составляют порядка  $10^{12}$  Гц. Следует

отметить, что все эти движения присутствуют и в низкомолекулярных соединениях и не являются специфическими для полимеров.

Нас будут интересовать движения, которые специфичны для полимеров, т.е. определяются цепным строением полимерных макромолекул. Для движений даже отдельной молекулы полимерной цепи с достаточно большой молекулярной массой  $M = 10^5 - 10^6$  в разбавленном растворе интервал характерных времен очень велик и может занимать 6 декад (от  $10^{-12}$  до  $10^{-5}$  сек). При переходе к более концентрированным растворам и расплаву этот интервал еще больше расширяется. Соответственно различным временам отвечают различные масштабы движения: от поворотов и смещений отдельного звена или группы звеньев полимерной цепи до переориентации, растяжения или смещения всей цепи как целого.

Как можно изучать молекулярную подвижность в полимерах? Если речь идет о локальной подвижности, то здесь хорошо работают так называемые меточные методы. В этом случае в полимерную цепь вводятся (или в ней изначально содержатся) группы, которые специальным образом реагируют на внешнее воздействие. Например, спиновые метки, мессбауэровские метки реагируют на флуктуации локального магнитного поля, которые в свою очередь определяются локальной подвижностью окружающих цепей. Если в цепь полимера ковалентно включена люминесцентная метка, то можно следить за движением этой метки путем облучения раствора, поляризованным светом и наблюдать, как поляризация излучения испускаемого меткой уменьшается из-за изменения ориентации метки в процессе теплового движения. Поскольку метка связана с цепью, мы тем самым можем следить за движением участка цепи, к которому эта метка присоединена.

Если в цепи имеются диполи, то есть пространственно разнесенные разноименные заряды, то прикладывая к раствору электрическое поле можно создавать поляризацию раствора за счет ориентации диполей в этом поле. При выключении поля поляризация будет исчезать за счет теплового движения диполей. Изучая спад поляризации со временем, можно делать выводы о движении диполей, а значит, и о движении полимерной цепи, с которой они связаны. Более удобным является приложение к раствору переменного электрического поля. Поскольку система реагирует на внешнее воздействие не мгновенно, между приложенным полем и поляризацией возникает сдвиг по фазе. Если частота внешнего поля мала, то диполи успевают подстроиться под внешнее поле и сдвиг по фазе практически отсутствует. Если частота слишком велика, диполи «не замечают» изменений внешнего поля. Если же период колебаний поля близок к характерному времени поворота диполей в процессе теплового движения, сдвиг по фазе будет максимальным. Таким образом, варьируя частоту внешнего поля можно

определить времена поворота диполей  $\alpha$ , значит, и динамику полимерной цепи, с которой они связаны.

Движения более крупного масштаба можно изучать с помощью гидродинамических и оптических методов, таких как динамическая вязкость, диффузия, неупругое рассеяние света и т.п.

Все эти свойства зависят от химического строения полимера и среды (растворителя) в которой он находится. Задачей молекулярной динамической теории макромолекул и является установление этой связи.

Моделирование полимеров и биополимеров является мощным теоретическим инструментом исследования, позволяющим вносить существенный вклад в развитие теории макромолекулярных систем [1]. Наиболее точные квантово-механические методы описания молекул, состоящие в решении уравнения Шредингера, позволяют получать результаты только для систем небольшого размера, содержащих несколько десятков атомов. Поэтому для моделирования систем большего размера обычно используется метод молекулярной динамики (МД). Этот метод заключается в решении классических уравнений движения Ньютона для упрощенных механических моделей молекул и является основным методом моделирования полимерных и биополимерных систем на наноуровне. Метод МД был разработан и применен в середине пятидесятых годов прошлого века Б. Олдером [3] для изучения свойств одноатомных газов.

На первом этапе исследовались простейшие двумерные системы, состоящие из одинаковых дисков на плоскости. Затем были рассмотрены трехмерные системы, состоящие из одинаковых шариков. В 60-х годах метод МД применялся для моделирования аргона, криптона и других “благородных” газов [4]. В начале 70-х годов этот метод был применен для изучения структуры воды [5]. В 1972 году метод МД был впервые применен для моделирования простейшей модели линейной полимерной цепочки, состоящей из атомов, соединенных абсолютно жесткими связями («полиаргона») [6,8]. Авторы этой работы Н.К. Балабаев, А.Г. Гривцов и Э.Э. Шноль из ИПМ РАН использовали для учета жестких связей в такой цепи уравнения Лагранжа первого рода. В 1973-1974 гг. И.М. Нееловым, А.А. Даринским и Ю.Я. Готлибом из ИВС РАН была рассмотрена этим методом динамика двух моделей линейной полимерной цепочки (с упругими и абсолютно жесткими связями) [7]. Начиная с 1975 года обе группы (из ИПМ и ИВС) работали совместно над развитием метода молекулярной динамики и его применений для исследования полимерных и биополимерных систем [9,11-12]. В 1975-1977 появились работы В.Р. Рикаерта и А. Беллеманса [10], которые обычно считаются первыми работами по молекулярной динамике полимеров, поскольку более ранние российские работы были опубликованы только на русском языке и поэтому были практически неизвестны.

В последующих работах по МД в 80х и 90х годах были рассмотрены модельные полимерные цепи в растворе и в расплаве, а также в жидкокристаллическом состоянии и во внешних полях. В дальнейшем метод МД был применен для исследования все более реалистических моделей полимеров и биополимеров различной химической структуры. Для использования метода МД были созданы стандартные пакеты молекулярного моделирования, такие как PUMA, GROMACS, CHARMM, AMBER и другие [13].

Одним из наиболее эффективных пакетов молекулярного моделирования в настоящее время является GROMACS. Поэтому в данной части пособия посвященной молекулярному моделированию использованы некоторые материалы из описания этого пакета на сайте [www.gromacs.org](http://www.gromacs.org) и из руководства пользователя (*Gromacs User Manual 4.5.4*), опубликованные на английском языке. Изложение организовано следующим образом: в *разделе 2* кратко излагаются теоретические сведения о классических уравнениях движения и их дискретизации, а также о потенциалах, используемых в МД моделировании одноатомных газов. В *разделе 3* описываются потенциалы, используемые для МД моделирования полимерных молекул.

## 1. СТАТИСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ

### 1.1. Многообразие макромолекул

Поэтому понимание основных физико-химических свойств растворов макромолекул и их ансамблей является важным как для полимерной науки и технологии, так и для клеточной биологии и медицины.

Полимерами называются молекулы, состоящие из большого числа одинаковых (или почти одинаковых) групп атомов, связанных последовательностью ковалентных связей в линейную цепь. Полимеры более сложной топологии состоят из линейных фрагментов, ковалентно соединенных в регулярно или случайно разветвленные структуры (рисунок 1.1). Обычно число мономерных звеньев в одной макромолекуле варьируется от  $10^2$  до  $10^4$ , но в некоторых случаях (например, в молекулах гиалуроновой кислоты или ДНК) может достигать величины  $10^6 - 10^9$ . В растворе длинная полимерная молекула может принимать большое число пространственных конфигураций (конформаций), которые отличаются по своим энергиям на величины порядка тепловой энергии  $k_B T$  (здесь и в дальнейшем  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $T$  - абсолютная температура). В

результате теплового движения длинные цепные макромолекулы испытывают крупномасштабные флуктуации формы.

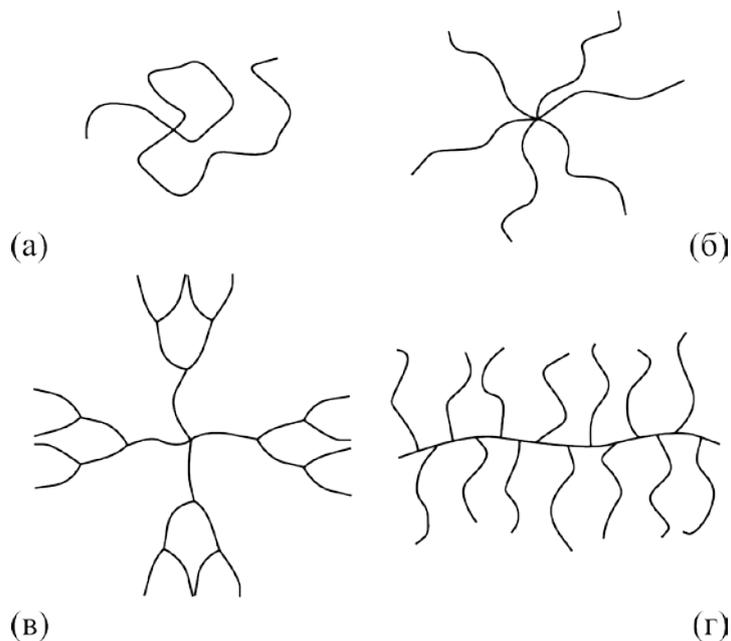


Рисунок 1.1 - Полимерные молекулы различной топологии: (а) линейный полимер, (б) звездообразный полимер, (в) дендример, (г) гребнеобразный полимер, или молекулярная щётка.

Поскольку число мономерных звеньев, а как следствие, и число степеней свободы в макромолекуле очень велико, то даже одна макромолекула может рассматриваться как макроскопическая система и характеризоваться соответствующими термодинамическими функциями. Однако, по сравнению с ансамблем, состоящим из  $N \gg 1$  молекул газа, занимающего тот же объем, число различных пространственных конфигураций, принимаемых макромолекулой, состоящей из  $N$  мономерных звеньев, оказывается намного меньше из-за ограничений, накладываемых последовательной связностью звеньев в цепочку. Предел бесконечной степени полимеризации,  $N \rightarrow \infty$ , формально соответствует термодинамическому пределу, в то время, как при конечном  $N$  длинная полимерная молекула проявляет свойства «малой» термодинамической системы

С точки зрения химической структуры, полимеры демонстрируют огромное разнообразие: самые простые (например, полиэтилен) состоят из двух атомов углерода, соединенных одинарной (-C-C-) связью и четырех атомов водорода в качестве повторяющейся единицы. В более сложных полимерах, таких, как полисахариды или полинуклеотиды, каждое мономерное звено состоит из десятков атомов, включая углерод, водород, азот, фосфор и др., циклических или ароматических групп в

основной цепи или в боковых привесках, и т.д. Полисилоксаны являются примером неорганических полимеров, в которых основная цепь образована ковалентно связанными атомами кремния.

Несмотря на огромное разнообразие химической структуры, зависимости крупномасштабных статистических и динамических свойств полимерных растворов от молекулярной массы (или от степени полимеризации, т.е. числа повторяющихся мономерных звеньев в цепи) проявляют удивительную универсальность. В зависимости от используемого метода полимеризации могут быть получены образцы, содержащие макромолекулы с широким или достаточно узким распределением по молекулярным массам. Это распределение (полидисперсность) может влиять на экспериментально наблюдаемые свойства полимерных растворов. Развитые в последнее время методы контролируемой радикальной полимеризации, наряду с классическими методами ионной полимеризации, позволяют получить полимеры с очень узким распределением по молекулярным массам. Поэтому, для описания свойств таких систем можно использовать модели, основанные на упрощенном предположении об одинаковости длин всех макромолекул, присутствующих в растворе.

Линейные цепные молекулы представляют собой пример простейшей архитектуры полимерных молекул. Макромолекулы более сложной архитектуры состоят из фрагментов линейных цепей, связанных между собой в регулярно-разветвленные (например, звездообразные или гребнеобразные) или случайно-разветвленные структуры. Химическая сложность подразумевает, что мономеры различного химического строения участвуют в процессе сополимеризации и встраиваются в образующуюся полимерную цепь в случайной, микроблочной или градиентной последовательности. Блок-сополимеры (рисунок 1.2) включают в себя блоки различной химической природы, ковалентно связанные либо в линейную цепь, либо в более сложную, разветвленную структуру.

Растворимость полимеров, т.е. их способность образовывать термодинамически устойчивые молекулярные растворы в низкомолекулярных растворителях, обусловлена деликатным балансом между выигрышем в конформационной энтропии, трансляционной и ориентационной энтропией молекул растворителя и сопровождающим растворение изменением энтальпии. Поэтому растворимость полимера в конкретном растворителе существенно зависит от температуры.

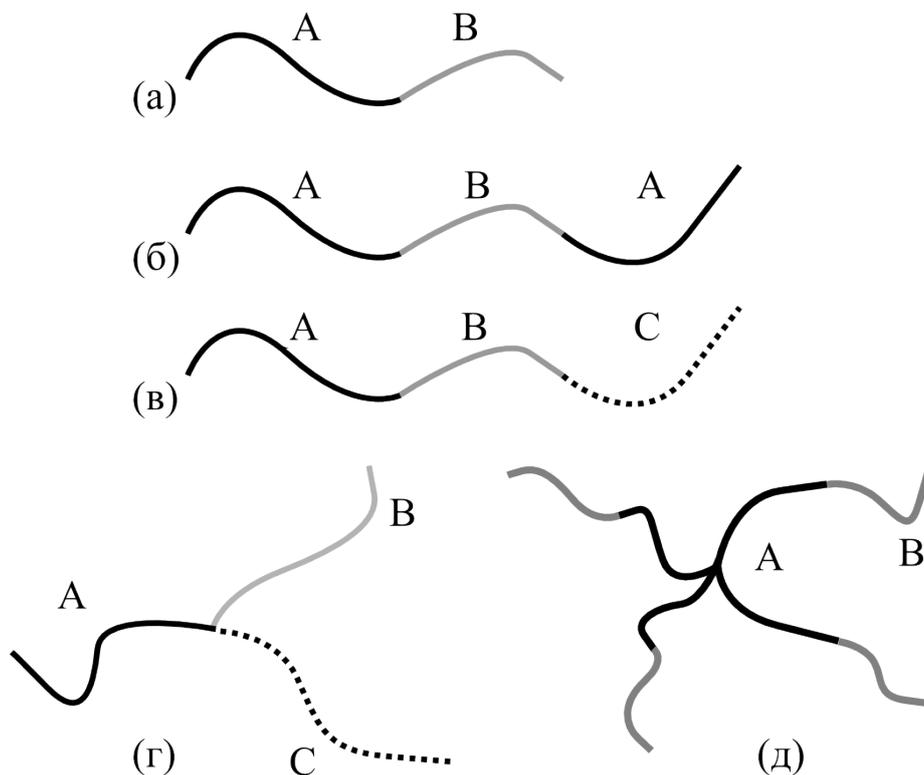


Рисунок 1.2 - Блок-сополимеры: (а) диблок-сополимер, (б) триблок-сополимер, (в) – триблок-терполимер, (г) трёхлучевой триблок-терполимер, (д) звездообразный полимер с лучами из диблок-сополимера

Обычно, полимеры, состоящие из неполярных мономерных групп, лучше растворяются в неполярных растворителях, в то время как полимеры, чьи мономерные звенья имеют существенный дипольный момент, лучше растворимы в полярных растворителях.

## 1.2. Модели полимерной цепи

Для интерпретации экспериментально измеряемых крупномасштабных характеристик полимерных растворов необходимо использовать упрощенные (загрубленные) модели, описывающие поведение макромолекул в растворах. Такие упрощенные модели позволяют избежать больших сложностей, возникающих при попытке атомистически точного описания конформаций макромолекул с учетом их конкретной химической структуры и внутримолекулярного взаимодействия всех образующих ее атомов, равно как и их взаимодействия с окружающей средой, включающей молекулы растворителя и разнообразные другие молекулы. При таком описании удастся существенно уменьшить число независимых переменных и соответствующих степеней свободы системы.

### 1.2.1. Модель свободно-сочлененной цепи

Основополагающей упрощенной моделью, используемой для статистико-термодинамического описания конформационных свойств длинных цепных макромолекул является модель свободно-сочлененной цепи (рисунок 1.3). Эта модель учитывает наиболее важные свойства полимерной молекулы, такие как (а) связность большого числа одинаковых мономерных звеньев в линейную цепь (б) гибкость, т.е. способность макромолекулы принимать большое число пространственных конфигураций с равной априорной вероятностью.

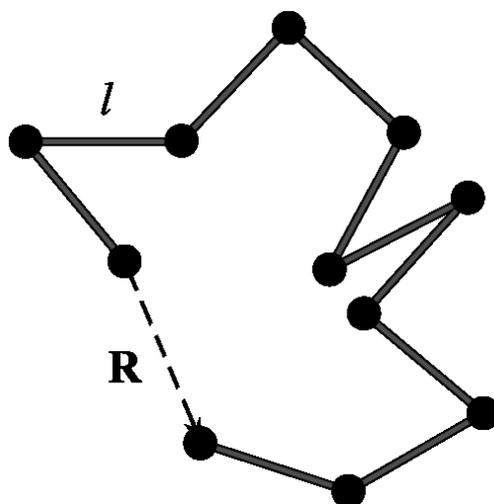


Рисунок 1.3 - Свободно-сочленённая модель полимерной цепи

Описанные ниже подходы позволяют выбрать параметры свободно-сочлененной цепи так, чтобы ее крупномасштабные характеристики совпадали с соответствующими характеристиками реальных цепных макромолекул. «Идеальность» таких моделей означает, что они не учитывают никаких внутримолекулярных взаимодействий мономерных звеньев кроме их связности в цепь. В частности, при этом не учитывается наличие у мономерных звеньев собственного (исключенного для других звеньев) объема. Как обсуждается ниже, это упрощение особенно существенно сказывается при описании свойств очень длинных полимерных молекул в хороших растворителях.

Свободно-сочлененная цепь состоит из  $N$  последовательно связанных звеньев равной длины  $l$ . Полная контурная длина цепи совпадает с расстоянием между концами полностью вытянутой цепи и равна  $L = Nl$ . Пусть вектор  $\mathbf{l}_i$  соответствует  $i$ -му звену цепи

( $|\mathbf{l}_i| = l, i = 1, 2, \dots, N$ ). Тогда средний квадрат расстояния между концами цепи определяется как

$$\langle R^2 \rangle = \left\langle \left( \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N |\mathbf{l}_i|^2 + \left\langle \sum_{i \neq j=1}^N \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \right\rangle, \quad (1)$$

где усреднение производится по всем возможным направлениям векторов  $\mathbf{l}_i$ , то есть по всем возможным конформациям цепи. В свободно-сочлененной цепи направления векторов  $\mathbf{l}_i$  не коррелированы (независимы) и поэтому второе слагаемое в уравнении 1 зануляется и в результате

$$\langle R^2 \rangle = Ll = Nl^2 \quad (2)$$

Для цепи, состоящей из достаточно большого числа мономерных звеньев,  $N > 1$ , средний квадрат радиуса инерции пропорционален среднему квадрату расстояния между концами цепи

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{2N^2} \left\langle \sum_{i,j=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \right\rangle = \frac{Ll}{6} \quad (3)$$

где  $\mathbf{r}_i$  - радиус вектор  $i$ -го сегмента цепи ( $\mathbf{l}_i \equiv \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}$ ) и первое равенство в уравнении (3) справедливо для произвольного пространственного распределения  $\{\mathbf{r}_i\}$ , ( $i = 1, 2, \dots, N$ )  $N$  идентичных частиц. Среднеквадратичный радиус инерции является фундаментальной характеристикой полимерной цепи. Он может быть непосредственно измерен в экспериментах по малоугловому рассеянию света, рентгеновских лучей или нейтронов.

### 1.2.2. Модель цепи с фиксированными валентными углами

Во многих полимерах основная цепь образована последовательностью одинарных ковалентных  $\sigma$ -связей. Вращение вокруг этих связей происходит в результате теплового движения и позволяет цепи принимать различные пространственные конфигурации. При этом валентные углы между соседними связями остаются почти неизменными. Если боковые группы, прикрепленные к основной углеродной цепи, достаточно малы, то вращение вокруг соседних связей в основной цепи является практически независимым (модель со свободным внутренними вращением). Если вращение вокруг связей, образующих скелет цепи

является не вполне свободным из-за взаимодействия боковых атомов (или групп атомов), ковалентно связанных с атомами углерода, образующими основную цепь, то соответствующая модель называется моделью с заторможенным внутренним вращением. Энергия системы для такой модели как функция углов внутреннего вращения вокруг каждой из связей имеет минимумы, отвечающие наиболее вероятным состояниям (поворотным изомерам), однако вращения вокруг соседних связей остаются в этой модели независимыми. Пространственное взаимодействие массивных боковых групп может приводить также к корреляциям во вращении вокруг соседних (и более удаленных по цепи) связей, то есть к взаимозависимости поворотно-изомерных состояний последовательных звеньев вдоль цепи.

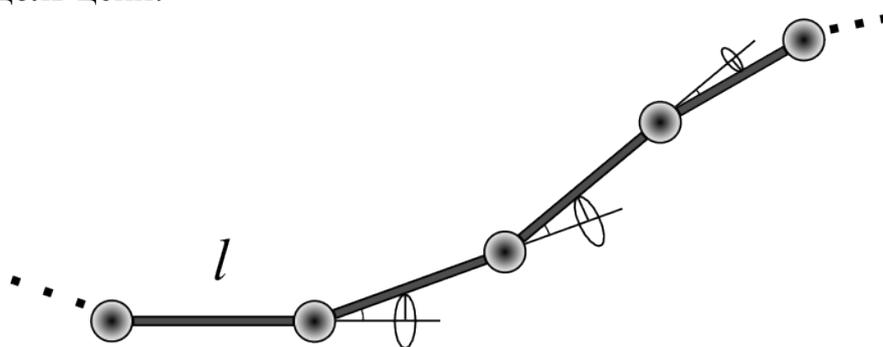


Рисунок 1.4 - Модель цепи с фиксированными валентными углами связью и свободным вращением

Если векторы  $l_i$  соответствуют последовательности ковалентных связей в основной цепи, то из-за описанных корреляций второе слагаемое в уравнении 1 не равно нулю. Это приводит к большим размерам макромолекулярной цепи по сравнению со свободно-сочлененной цепочкой. В условиях, когда корреляции распространяются на конечное число последовательных связей, второе слагаемое в уравнении 1 может быть вычислено с использованием метода матрицы переноса, аналогичного тому, которое используется при анализе одномерной модели Изинга. Это обстоятельство указывает на аналогию между полимерной молекулой и одномерной кооперативной системой с короткодействующими взаимодействиями. Для достаточно длинных,  $N \rightarrow \infty$ , макромолекул средний квадрат расстояния между концами может быть представлен в виде:

$$\langle R^2 \rangle = C_\infty N l^2 \quad (4)$$

где множитель  $C_\infty \geq 1$ . Кроме того, это уравнение содержит дополнительные, не зависящие от  $N$ , поправки, которыми для длинных

цепей можно пренебречь по сравнению с главным, пропорциональным  $N$ , слагаемым. Как видно из уравнения 4, характерный размер длинной полимерной цепи возрастает пропорционально квадратному корню из числа мономерных звеньев  $N$  независимо от наличия корреляций в ориентации соседних связей основной цепи. Это позволяет ввести эквивалентную свободно-сочлененную цепь с такой же контурной длиной  $L$ , но перенормированным числом эффективных сегментов длины  $l' \geq l$ . Поскольку эквивалентная, свободно-сочлененная, цепь и цепь, с коррелированной ориентацией звеньев, имеют одинаковую контурную длину  $L = Nl = N'l'$  и такой же средний квадрат расстояния между концами  $N'l'^2 = C_\infty Nl^2$ , то число статистических сегментов  $N' = N/C_\infty$  в эквивалентной свободно сочлененной цепи меньше, а длина сегмента  $l' = lC_\infty$  больше, чем число и длина связей в основной цепи реальной макромолекулы.

### 1.2.3. Приближенные модели для реальных цепей

Анализ экспериментальных данных по рассеянию света растворами полимеров, а также изучение их гидродинамических характеристик показывают, что в широком интервале молекулярных масс измеряемые размеры макромолекул возрастают пропорционально корню квадратному из молекулярной массы (числа мономерных единиц в цепи). Это наблюдение указывает на то, что реальные макромолекулы в растворе принимают конформацию случайного (статистического) клубка.

Загрубленные модели позволяют установить соответствие между измеряемыми характеристиками реальной макромолекулы и свойствами идеальной свободно-сочлененной цепи. Контурная длина эквивалентной свободно-сочлененной цепи  $L$  обычно выбирается равной длине полностью вытянутой реальной цепи  $L = Na$ , где  $a$  - проекция мономерного звена на направление максимального растяжения. Например, для простейшей молекулы типа полиэтилена полностью вытянутая конформация (с фиксированными валентными углами) соответствует транс-конформациям всех мономерных звеньев цепи. Длина одинарной (-C-C-) связи равна приблизительно 0.154 нм, а ее проекция на ось растяжения составляет примерно  $a \approx 0.126$  нм. В общем случае повторяющееся звено реальной цепи может включать несколько ковалентных связей и иметь длину 0.2 ÷ 0.5 нм. При этом, длина статистического сегмента эквивалентной свободно-сочлененной цепи определяется из дополнительного условия равенства квадрата радиуса инерции (или среднего квадрата расстояния между концами) для реальной и эквивалентной свободно-сочлененной цепей:  $\langle R_{real}^2 \rangle = Ll$ . Отношение  $p \equiv l/a \geq 1$  характеризует жесткость реальной полимерной цепи. Для гибкоцепных полимеров длина статистического сегмента (сегмента Куна)

примерно равна длине мономерного звена:  $p \approx 1$  и  $l \approx a$ . Напротив, для полужестких цепей  $p \geq 1$ . Средний квадрат межконцевого расстояния для длинной полужесткой цепи может быть представлен как

$$\langle R^2 \rangle = Npa^2 \quad (5)$$

В зависимости от химического строения полимера статистический сегмент может включать от нескольких единиц до нескольких десятков мономерных звеньев. Очевидно, что если число мономерных звеньев в цепи меньше или незначительно превышает число звеньев в статистическом сегменте, то цепь в целом сохраняет прямую или слабоизогнутую форму, в то время как цепь, содержащая много статистических сегментов, принимает конформацию случайного клубка с размерами, описываемыми уравнением 5.

#### 1.2.4. Модель персистентной (червеобразной) цепи

Модель червеобразной (персистентной) цепи (рисунок 1.5) обычно применяется для описания крупномасштабных конформационных свойств макромолекул с большой жесткостью,  $p \gg 1$ , таких как  $\alpha$ -спиральные полипептиды или двухцепочная ДНК. В таких макромолекулах из-за наличия системы кооперативных внутримолекулярных водородных связей вращение вокруг скелетных (-C-C-) связей сводится к малым крутильным колебаниям около одного определенного положения (основного состояния). Тем не менее, достаточно длинные макромолекулы проявляют на больших масштабах гибкость за счет коррелированных флуктуаций валентных связей около их наиболее вероятных ориентаций. Червеобразная персистентная цепь характеризуется двумя характерными длинами: контурной длиной  $L$  и персистентной длиной  $l_p$ . Последняя непосредственно связана с изгибной жесткостью цепи  $\kappa$ . Для цепи с изотропной изгибной жесткостью

$$l_p = \frac{\kappa}{k_B T} \quad (6)$$

где  $\kappa/2$  равно коэффициенту при квадратичном члене в разложении свободной энергии изогнутой цепочки по кривизне. Как следует из определения, персистентная длина  $l_p$  определяет характерный масштаб убывания корреляций локальной ориентации цепи за счет тепловых флуктуаций изгиба

$$\langle \cos \vartheta(s) \rangle = \exp(-s / l_p) \quad (7)$$

где  $\vartheta(s)$  – угол, образуемый касательными к цепи в двух точках, разделенных участком цепи длины  $s$ .

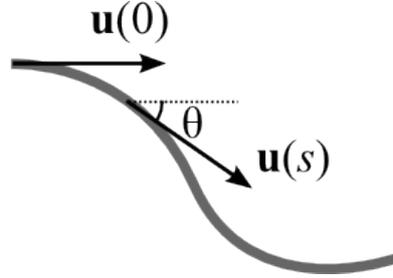


Рисунок 1.5 - Модель персистентной полимерной цепи

Таким образом, персистентная цепь остается почти прямой на участках длиной  $s < l_p$ , но испытывает сильные флуктуации изгиба на длине  $s \gg l_p$ . Точное выражение для квадрата расстояния между концами персистентной цепи может быть получено с использованием уравнения 7 и имеет вид

$$\langle R^2 \rangle = 2Ll_p \left( 1 - \frac{l_p}{L} [1 - \exp(-\frac{L}{l_p})] \right) \quad (8)$$

Аналогично можно получить выражение для среднего квадрата радиуса инерции персистентной цепи:

$$\langle R^2 \rangle = \frac{Ll_p}{3} \left( 1 - \frac{3l_p}{L} + \frac{6l_p^2}{L^2} - \frac{6l_p^3}{L^3} [1 - \exp(-\frac{L}{l_p})] \right) \quad (9)$$

Короткие,  $L \ll l_p$  цепи ведут себя как жесткие стержни, для которых  $\langle R^2 \rangle = L^2$  и  $\langle R_g^2 \rangle = L^2 / 12$ , в то время как для длинных,  $L \gg l_p$ , цепей уравнения 8 и 9 приобретают вид

$$\langle R^2 \rangle = 2Ll_p \quad (10)$$

и

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{Ll_p}{3} \quad (11)$$

Сопоставление уравнений 10 и 11 с уравнениями 2 и 3 показывает, что длинная червеобразная цепь имеет конформацию статистического клубка и ее крупномасштабные характеристики оказываются такими же, как у свободно-сочлененной цепи состоящей из  $N_l=L/2l_p$  статистических сегментов длины  $l=2l_p$ . Поэтому обе модели (свободно-сочлененной или персистентной цепи) могут быть использованы для описания крупномасштабных конформационных характеристик как гибких, так и полужестких макромолекул.

### 1.2.5. Общие свойства идеальных (гауссовых) цепей

Имеется ряд общих свойств, которыми обладают идеальные цепи независимо от механизма их гибкости при условии, что число статистических сегментов (или персистентных длин) в цепи достаточно велико и отсутствует запрет на самопересечение, т.е. можно пренебречь взаимодействиями удаленных по цепи звеньев (рисунок 1.6).

Плотность распределения межконцевого вектора  $\mathbf{R}$  в идеальной цепи описывается функцией Гаусса

$$Z_N(\mathbf{R}) = \left( \frac{3}{2\pi \langle R^2 \rangle} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{3\mathbf{R}^2}{2\langle R^2 \rangle} \right) \quad (12)$$

Это поведение, так же, как и уравнение 2, можно объяснить на основе аналогии между конформацией идеальной (самопересекающей) полимерной цепи и траекторией случайного блуждания в трехмерном пространстве. Аналогично, плотность распределения для вектора, соединяющего любую пару, достаточно удаленных вдоль цепи, сегментов описывается гауссовой функцией.

Как следует из уравнений 2 и 3, для идеального полимерного клубка имеется только один характерный масштаб  $\square \langle R^2 \rangle^{1/2} = N^{1/2}l$ . Все остальные характерные длины совпадают со среднеквадратичным межконцевым расстоянием с точностью до численных коэффициентов порядка единицы. Все более высокие моменты функции распределения расстояния между концами цепи могут быть выражены как соответствующие степени второго момента:

$$\langle R^{2n} \rangle = \langle R^2 \rangle^n \cdot [1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n+1) / 3^n], n = 1, 2, \dots$$

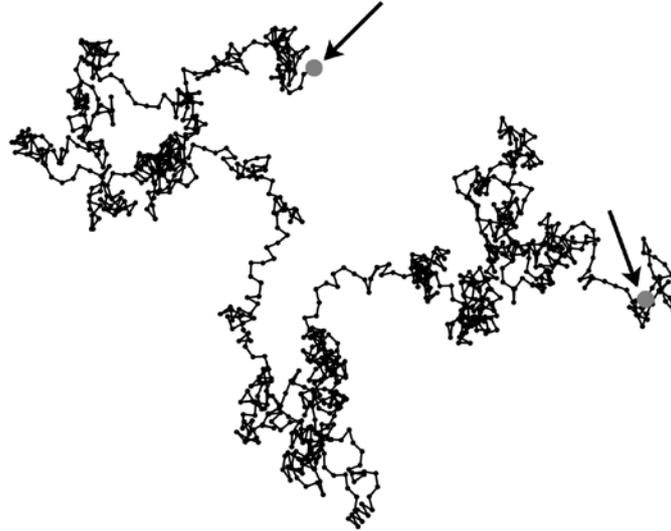


Рисунок 1.6 - Пример конформации идеальной цепи (простого случайного блуждания) на плоскости. Концы цепи отмечены стрелками.

В результате, независимо от полной длины цепи, относительные флуктуации размеров образуемого ей статистического клубка оказываются порядка единицы:

$$\frac{\langle (R^2 - \langle R^2 \rangle)^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle^2} = \frac{2}{3} \quad (13)$$

Таким образом, полимерный клубок представляет собой разреженное и сильно флуктуирующее облако сегментов соединенных между собой в линейную цепь. Средняя концентрация сегментов в этом облаке  $c \sim N/\langle R^2 \rangle^{3/2} \sim N^{-1/2} l^{-3}$ .

Если один конец цепи закреплен в точке  $\mathbf{r}_0 = 0$ , то средняя концентрация сегментов цепи на расстоянии  $r$  от центра описывается зависимостью

$$c(r) = \frac{3}{2\pi l^2} \frac{\text{erfc}\left(\sqrt{3r^2 / 2\langle R^2 \rangle}\right)}{r} \quad (14),$$

где

$$\text{erfc}(x) \equiv 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$$

Таким образом, внутримолекулярная концентрация мономерных звеньев в полимерном клубке плавно убывает как  $1/r$  на расстояниях  $r \leq \langle R^2 \rangle^{1/2}$  и резко падает на расстояниях  $r \geq \langle R^2 \rangle^{1/2}$  поскольку  $\operatorname{erfc}(x) \approx \exp(-x^2) / x\sqrt{\pi}$  при  $x \gg 1$

Аналогично, парная корреляционная функция внутри клубка

$$\langle c(0)c(r) \rangle \sim 1/r \quad (15)$$

на расстояниях  $r \ll \langle R^2 \rangle^{1/2}$  и убывает экспоненциально на расстояниях  $r > \langle R^2 \rangle^{1/2}$

### 1.3. Эффекты исключенного объема в полимерном клубке

#### 1.3.1. Набухание полимерного клубка в хорошем растворителе

Модель идеального (гауссова) клубка позволяет понять основные закономерности поведения длинных цепных макромолекул, обусловленные проявлением тепловых флуктуаций изгиба и «запутывания» цепи в статистический клубок. Количественные предсказания, основанные на модели персистентной цепи, могут удовлетворительно описать экспериментальные результаты для полужестких макромолекул в ограниченном интервале молекулярных масс. Однако, для достаточно длинных полимерных молекул отличия от идеального поведения и гауссовой статистики становятся существенны из-за наличия эффектов исключенного объема. Более точной моделью, описывающей конформацию полимерной молекулы в хорошем растворителе, является модель самонепересекающей цепи. Запрет на самопересечение приводит к тому, что часть пространственных конфигураций, разрешенных для идеального (гауссова) клубка, т.е. траектории с самопересечением, оказываются, запрещены и исключаются из статистического ансамбля, по которому происходит усреднение всех конформационных характеристик. Интуитивно ясно, что более компактные конформации идеальной цепи включают в себя больше самопересечений. Поэтому в случае запрета на самопересечение набор разрешенных конформаций оказывается обогащен более разреженными структурами, что приводит к увеличению средних размеров полимерного клубка, по сравнению с размерами идеальной (самопересекающей) цепи. Это эффект называется набуханием полимерного клубка в хорошем растворителе. Различие в характерных размерах идеальной и самонепересекающей цепи невелико для коротких и жестких цепей, но

оказывается значительным в пределе больших длин (больших молекулярных масс).

### 1.3.2. Свойства самонепересекающихся цепей

Существует глубинная аналогия между статистическими свойствами самонепересекающейся полимерной цепи (рисунок 1.7) в хорошем растворителе с одной стороны, и свойствами магнетика вблизи критической точки, если число компонент параметра порядка в последнем формально устремить к нулю. При этом предел  $N \rightarrow \infty$  соответствует в рамках аналогии полимер-магнетик приближению к критической температуре. Обе системы характеризуются крупномасштабными флуктуациями и свойством самоподобия на масштабах меньших корреляционной длины. Последняя определяет характерный масштаб длины в системе и расходится при приближении к критической точке в магнитной системе или, соответственно, если длина полимерной цепи стремится к бесконечности.

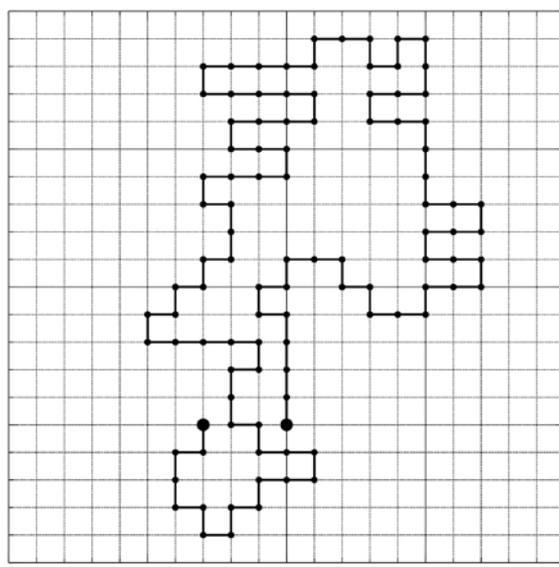


Рисунок 1.7 - Пример самонепересекающейся цепи (случайного блуждания без самопересечений) на двумерной квадратной решётке.

Аналогично идеальному (гауссовому) клубку, цепь с объемными взаимодействиями характеризуется единственной макроскопической длиной, совпадающей (с точностью до численного коэффициента порядка единицы) со среднеквадратичным расстоянием между концами цепи или среднеквадратичным радиусом инерции. Обе этих величины могут быть записаны как

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} \sim \langle R_g^2 \rangle^{1/2} \sim N^{\nu} l \quad (16)$$

(с различными численными коэффициентами порядка единицы, что обозначается знаком «□»). Величина показателя  $\nu \approx 0.588$ , рассчитанная с помощью теоретико-полевых методов, очень близка к результату, полученному в компьютерных экспериментах для цепей конечной длины экстраполяцией  $N \rightarrow \infty$ . Уравнение 16 позволяет оценить степень набухания полимерной цепи в хорошем растворителе по сравнению с размером идеального (гауссова) клубка. В рамках аналогии полимер-магнетик показатель степени  $\nu$  описывает степенную расходимость корреляционной длины по мере приближения к критической температуре. Численные коэффициенты в уравнении 16 могут быть вычислены с помощью методов компьютерного моделирования длинных самонепересекающихся цепей. Если цепь моделируется как система «бусинок на ниточках», то эти коэффициенты равны 0.67 и 0.27 для межконцевого расстояния и для радиуса инерции, соответственно.

Функция распределения для межконцевого вектора в самонепересекающейся цепи имеет вид

$$Z_N(\mathbf{R}) \propto \langle R^2 \rangle^{-3/2} \Phi \left( \frac{R}{\langle R^2 \rangle^{1/2}} \right) \quad (17)$$

где функция  $\Phi(x)$  имеет следующие асимптотики:  $\Phi(x) \propto x^{(\gamma-1)/\nu}$ ,  $x \ll 1$  и  $\Phi(x) \propto \exp[-x^{1/(1-\nu)}]$ ,  $x \gg 1$ , где  $\gamma \approx 1.16$  - другой критический показатель, описывающий расходимость магнитной восприимчивости вблизи критической точки в аналогичной магнитной системе. Внутрицепные корреляции флуктуаций плотности убывают с расстоянием как

$$\langle c(0)c(r) \rangle \propto r^{(1-3\nu)/\nu} \quad (18)$$

при  $r \ll N^{\nu}l$  и затухают экспоненциально на расстояниях  $r \geq N^{\nu}l$ .

Важным свойством самонепересекающихся цепей является то, что корреляционная функция ориентации сегментов убывает не экспоненциально, как в идеальных цепях, а по степенному закону

$$\langle \cos \mathcal{G}(s) \rangle \propto s^{-2(1-\nu)}, s \ll l_p \quad (19)$$

Интересно отметить, что уравнения 2, 12, 15 для идеальных цепей могут быть получены из более общих уравнений 16, 17, 18, если положить  $\nu=1/2$  и  $\gamma=1$ , что соответствует приближению среднего поля в теории критических явлений.

Итак, наиболее общие свойства набухших (самонепересекающихся) полимерных клубков могут быть сформулированы следующим образом:

- Наличие одной характерной макроскопической длины и самоподобие структуры на пространственных масштабах, меньших этой длины
- Относительные флуктуации размера клубка порядка единицы
- Низкая (стремящаяся к нулю для бесконечной цепи) внутримолекулярная концентрация сегментов
- Степенной характер убывания корреляций флуктуаций внутримолекулярной плотности как функции расстояния
- Степенной характер убывания корреляций изгиба цепи как функции расстояния (контурной длины) вдоль цепи
- Степенной характер убывания угловой зависимости интенсивности рассеянного излучения в области больших значений вектора переноса.

### *1.3.3. Качество растворителя (идеальный и набухшему клубок)*

Проявление эффектов исключенного объема (набухание) полимерного клубка зависит от качества низкомолекулярного растворителя и от длины полимерной цепи. Эффективный параметр исключенного объема мономерных звеньев зависит от баланса между стерическим отталкиванием, возникающим из-за наличия у мономерных звеньев собственного («геометрического») исключенного объема (невозможность поместить два мономерных звена в тот же участок пространства) и эффективного короткодействующего притяжения, действующего на расстояниях порядка атомных размеров. Это притяжение определяется энтальпийным и/или энтропийным выигрышем при непосредственном контакте двух мономерных звеньев и, соответственно, уменьшении числа их контактов с молекулами растворителя.

В рамках загрубленных моделей качество растворителя описывается параметром растворимости Флори-Хаггинса  $\chi(T)$  или эффективным вторым вириальным коэффициентом (параметром исключенного объема) двух мономерных звеньев

$$v \approx (1/2 - \chi(T))l^3$$

Параметр Флори-Хаггинса  $\chi(T)$  определяется избыточной свободной энергией контакта мономер-растворитель; его измеряют экспериментально (калориметрически) для каждой конкретной пары полимер-растворитель. Чем меньше  $\chi(T)$ , тем лучше растворитель для данного полимера. Предел  $\chi=0$  соответствует случаю, когда молекулы растворителя идентичны мономерным звеньям. Это – случай наилучшего («атермического») растворителя. Растворение полимера в таком растворителе приводит только к выигрышу в конформационной энтропии системы. Для хорошего растворителя  $\chi(T) < 1/2$ . В хорошем растворителе второй вириальный коэффициент положителен,  $v > 0$ , поскольку стерическое отталкивание (эффект исключенного объема) доминирует над короткодействующим притяжением мономерных звеньев. Как следствие, достаточно длинная полимерная цепь принимает конформацию набухшего клубка (т.е. проявляет свойства самонепересекающей цепи).

Так называемая  $\theta$ -температура определяется из условия  $\chi(T=\theta)=1/2$ . В  $\theta$ -точке второй вириальный коэффициент взаимодействия мономерных звеньев обращается в ноль,  $v=0$ . Это означает, что при  $T=\theta$  парное отталкивание, возникающее из-за геометрического исключенного объема мономерных звеньев точно компенсируется эффективным (перенормированным за счет присутствия молекул растворителя) близкодействующим притяжением мономерных звеньев. Это означает, что  $\theta$ -температура аналогична точке Бойля для реальных газов. Из-за того, что средняя внутримолекулярная концентрация мономерных звеньев в клубке, образуемом достаточно длинной макромолекулой мала, вклад взаимодействий более высоких порядков (например, тройных) в свободную энергию системы пренебрежимо мал. Поэтому в  $\theta$ -точке линейная полимерная молекула проявляет свойства идеальной цепи. Отметим, что это не справедливо для сильно разветвленных макромолекул, где внутримолекулярная концентрация мономерных звеньев велика и поэтому тройные отталкивательные взаимодействия мономерных единиц приводят к набуханию разветвленных макромолекул даже в  $\theta$ -точке.

Примечательно, что в окрестности  $\theta$ -точки как  $\chi(T)$ , так и  $v(T)$  являются линейными функциями относительного отклонения от  $\theta$ -температуры,  $\tau=(T-\theta)/T$ . Второй вириальный коэффициент взаимодействия звеньев может быть представлен как  $v \approx v_0 \tau$ , где  $v_0$  – «геометрический» (затравочный) исключенный объем мономерного звена, и  $v \rightarrow v_0$  при  $T \gg \theta$ . Полагая, что толщина полимерной цепи примерно равна длине мономерного звена  $a$ , находим, что  $v_0 \approx a^3$ . Для полужестких полимеров второй вириальный коэффициент взаимодействия статистических сегментов длины  $l$  и толщины  $a$  может быть оценен как  $v_p \approx \tau l^2 a = \tau a^3 p^2$ , где  $p=l/a > 1$  – параметр жесткости (асимметрии сегмента).

Коэффициент набухания полимерного клубка относительно идеальных (гауссовых) размеров  $\alpha = \left( \langle R^2 \rangle / \langle R^2 \rangle_{ideal} \right)^{1/2}$  является функцией единственного безразмерного параметра

$$z \propto \nu N^2 \left( \langle R^2 \rangle_{ideal} \right)^{-3/2} \propto N^{1/2} \tau p^{-3/2} \quad (20)$$

где

$$\langle R^2 \rangle_{ideal} = N p a^2$$

Как следует из уравнения 20, параметр  $z$  пропорционален свободной энергии парных взаимодействий (измеряемой в единицах  $k_B T$ ) в полимерном клубке, имеющем гауссов (идеальный) размер.

Различаются две асимптотики для коэффициента набухания  $\alpha(z)$ . Вблизи  $\theta$ -точки (или в случае короткой цепи) полимер принимает конформацию слабо возмущенного гауссова клубка. Используя методы теории возмущений можно получить, что

$$\alpha(z) \approx 1 + \text{const} \cdot z, \quad z \ll 1 \quad (21)$$

В обратном пределе, коэффициент набухания зависит степенным образом от параметра  $z$ , а именно

$$\alpha(z) \propto z^{(2\nu-1)}, \quad z \gg 1 \quad (22)$$

где величина показателя степени определяется из условия  $\langle R^2 \rangle^{1/2} \propto N^\nu$

Из уравнения 22 следует, что размеры набухшего в хорошем растворителе полимерного клубка описываются уравнением

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} \propto a N^\nu \tau^{(2\nu-1)} p^{(2-3\nu)} \quad (23)$$

Примечательно, что в условиях умеренно хорошего растворителя,  $\tau \ll 1$ , полимерная цепь ведет себя как идеальная на масштабах, меньших некоторой характерной длины, в то время, как эффекты исключенного объема проявляются только на больших масштабах (т.е. для достаточно длинных цепей). Условие  $z \gg 1$  выполняется, и размеры цепи описываются уравнением 23, если  $N \gg g_\tau \approx \tau^2 p^3$ . Для цепи с меньшим числом мономерных звеньев  $N < g_\tau$  эффекты исключенного объема пренебрежимо малы и молекула имеет конформацию, близкую к

идеальному клубку. Чем ближе температура к  $\theta$ -точке, тем большую степень полимеризации должна иметь цепочка для того, чтобы в ней начали проявляться эффекты исключенного объема (набухание).

Более того, если цепь образована  $N \gg g_\tau$  мономерными звеньями, то участки цепи, состоящие из менее, чем  $g_\tau$  мономерных звеньев, подчиняются гауссовой статистике, а набухание цепи как целого проявляется только на больших масштабах.

## 2. ДИНАМИКА МАКРОМОЛЕКУЛ.

### 2.1 Поворотные-изомерные переходы

Во многих гибкоцепных макромолекулах внутреннее вращение вокруг валентных связей заторможено. Причиной заторможенности являются взаимодействия между ближайшими боковыми группами. В результате на зависимости потенциальной энергии от угла внутреннего вращения есть минимумы (потенциальные ямы), отвечающие устойчивым состояниям, разделенным максимумами (потенциальными барьерами). Обычно, большую часть времени мономерная единица проводит вблизи одного из своих минимумов, которые называются поворотными изомерами.

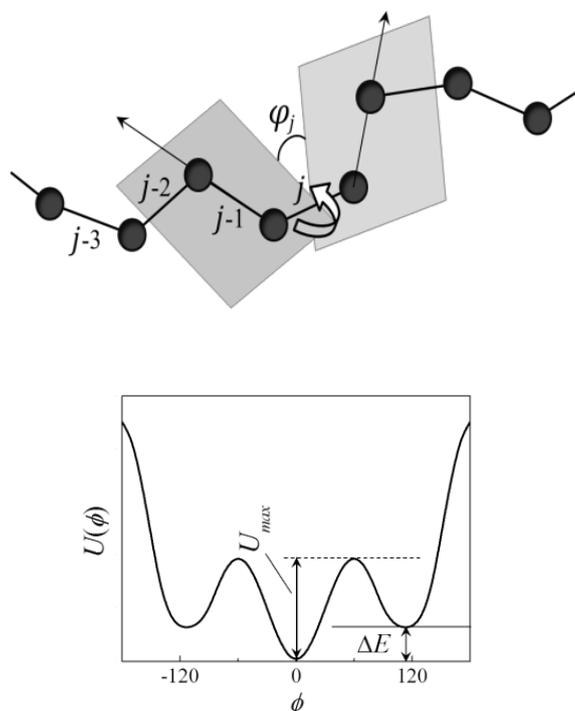


Рисунок 2.1 - а) Угол внутреннего вращения  $\phi_j$  вокруг  $j$ -ой связи полимерной цепи. б) Типичный вид потенциала внутреннего вращения для полиэтилена

Примеры угла внутреннего вращения (двугранного угла) в линейной полимерной цепи и зависимости потенциальной энергии от угла внутреннего вращения приведен на рисунке 2.1. Движение внутри основной цепи полимера может реализовываться по двум механизмам: крутильно-колебательному, когда вращение происходит внутри потенциальных ям без перехода через барьеры внутреннего вращения и поворотнo-изомерному \_когда при вращении происходят перескоки из одной потенциальной ямы в другую. Если боковые группы имеют свои собственные вращательные степени свободы, то возможно движения внутри этих групп. Как правило, эти движения коррелированы с движениями прилегающих звеньев основной цепи.

Существуют полимеры, для которых в основной цепи реализуется только крутильно-колебательный механизм подвижности. Такие полимеры относятся к классу жестких полимеров. В большинстве гибких полимеров изменение конформации основной цепи осуществляется за счет поворотнo-изомерных перестроек, т.е. переходов углов внутреннего вращения из одной потенциальной ямы в другую. Поскольку ямы разделены барьерами, данная вращательная степень свободы должна набрать достаточную кинетическую энергию, чтобы компенсировать повышение потенциальной энергии при преодолении этого барьера. Эта энергия может накопиться за счет случайных толчков со стороны частиц окружающей среды. Чем выше высота потенциального барьера  $U$ , тем реже нужная энергия будет накапливаться, и тем больше будет среднее время  $\tau_{tr}$  такого перехода. При повышении температуры растет вероятность накопления нужной энергии и время  $\tau_{tr}$  уменьшается. Формула Крамерса связывает это время с высотой барьера

$$\tau_{tr} = \tau_0 \exp(-U/k_B T)$$

В полимерах, в которых дипольные моменты боковых групп направлены перпендикулярно к основной цепи, переориентация диполей может происходить за счет поворотнo-изомерных перестроек мономерных единиц. Теория предсказывает, что в переменном электрическом поле частотная зависимость мнимой компоненты комплексной диэлектрической проницаемости имеет максимум при частоте  $\omega_{max} \approx \tau_{tr}^{-1}$ . Экспериментально определяют характерное время  $\tau_{tr}$  при разных температурах, и из наклона зависимости  $\ln \tau_{tr}$  от  $1/T$  можно определить высоту барьера  $U$ .

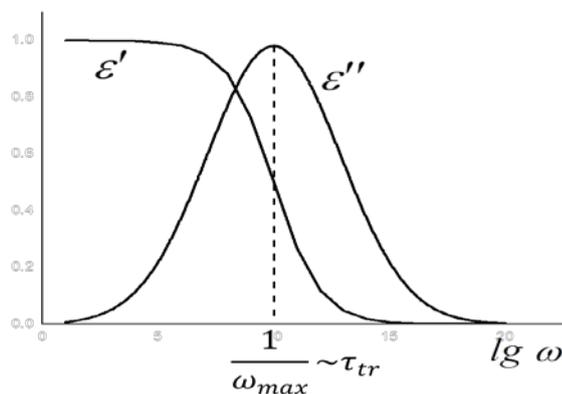


Рисунок 2.2 - а) Мономерная единица полимерной цепи с дипольным моментом боковой группы, направленным перпендикулярно основной цепи. б) Схематическая частотная зависимость компонент диэлектрической проницаемости для растворов полимеров с поперечными дипольными моментами.

Из-за цепного строения полимера вращение вокруг одной связи не может происходить независимо от вращений соседних связей, то есть во вращение вокруг данной связи должны вовлекаться и вращения вокруг соседних связей. Некоторое время считалось, что такие переходы происходят кооперативно, то есть одновременно вокруг двух связей (т.н. шарнирный механизм). Однако экспериментальные данные, а впоследствии и результаты компьютерного моделирования показали, что происходит переход только вокруг одной связи, а соседние звенья несколько смещаются от дна своей потенциальной ямы, но не переходят в другую яму. Накопленная за счет этих смещений потенциальная энергия затем стимулирует переход в соседних звеньях. Но эти переходы происходят не одновременно, а с некоторым временным «лагом». Для таких переходов температурная зависимость соответствующего времени определяется высотой одного барьера  $U$ .

Движения на уровне одной или нескольких мономерных звеньев цепи ответственны не только за диэлектрическую релаксацию, но и за ЯМР и поляризованную люминесценцию полимеров с люминесцентными метками. Соответствующие характерные времена при комнатной температуре могут простираться от  $10^{-11}$  до  $10^{-8}$  с. На этом уровне очень большую роль играет конкретная химическая структура полимера. Поэтому то, что говорилось выше, касается лишь общих закономерностей динамики полимеров, связанных с поворотной-изомерным механизмом внутримолекулярной подвижности.

Для получения количественной оценки динамических характеристик полимера в этом временном интервале необходимо компьютерное моделирование, которое позволяет учесть особенности химического строения данного полимера. Однако даже современный

уровень развития вычислительной техники не позволяет рассматривать крупномасштабные движения в длинных цепях. К счастью, при описании динамических свойств полимеров, которые связаны с крупномасштабными движениями полимерных цепей, во многих случаях можно обойтись без учета конкретного химического строения. Существуют некоторые универсальные динамические свойства, которые присущи разным полимерам. Эти свойства могут быть описаны и предсказаны на основе обобщенных «крупнозернистых» моделей, в которых особенностями химического строения пренебрегают, а учитываются только факторы, присущие целому классу полимеров.

## 2.2. Модель Рауза и Модель Зимма

Исторически первой такой моделью была модель субцепей Рауза. Эта модель учитывает только два фактора, характерных для полимерных цепей: 1) то, что звенья полимера связаны в линейную цепь; 2) то, что полимерная цепь является гибкой, то есть она может иметь много различных конформаций. Любую длинную полимерную цепь можно разбить на достаточно длинные участки, каждый из которых может рассматриваться как гауссов клубок. При деформации клубка возникает сила, препятствующая этой деформации. Таким образом участок ведет себя как пружина. Причиной возникновения этой силы является не изменение расстояний между атомами, как в , например, в металлической пружине, а уменьшение числа возможных конформаций цепи по сравнению с нерастянутым состоянием, т.е. уменьшение энтропии. Поэтому такие пружины называют энтропийными пружинами. Впервые такая модель, состоящая из шариков (центров вязкого трения) и энтропийных пружин, была предложена советскими учеными Каргиным и Слонимским в 1947 г., но для описания движения полимерной цепи в растворе она была применена Раузом в 1953 году.

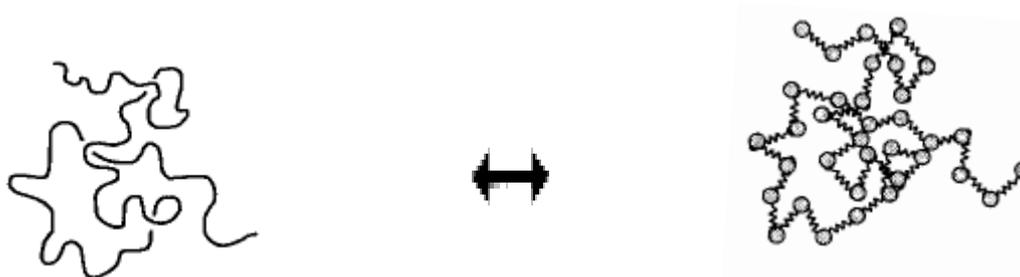


Рисунок 2.3 - Модель субцепей Рауза – представление полимерной цепи (слева) в виде последовательности энтропийных пружин (справа).

Основное отличие элемента этой модели от обычной гуконской пружины состоит в том, что деформации вдоль каждой оси координат

происходят независимо друг от друга. Если субцепь состоит из  $N_c$  сегментов, то проекция силы на направление растяжения, прямо пропорциональна проекции растяжения, при растяжении упругого элемента, соединяющего соседние шарики.

$$F_x = \frac{3k_B T}{N_c b^2} (x_i - x_{i-1})$$

В данном случае величина  $\frac{3k_B T}{N_c b^2}$  является энтропийным коэффициентом упругости субцепи.

Если полимерная цепь находится в растворителе, то из-за случайных столкновений с частицами растворителя элементы цепи совершают микроброуновские движения. С другой стороны при смещении под действием сил элементы теряют накопленную энергию за счет трения о растворитель. Сила трения пропорциональна относительной скорости частицы

$$F_{fr} = \zeta_c (v_c - v_s)$$

где  $\zeta_c$  - коэффициент трения .

В результате мы имеем огрубленную модель цепи, состоящую из соединенных гауссовыми пружинами центров трения, на которые действуют случайные силы.

Благодаря тому, что цепь описывается системой линейных дифференциальных уравнений, можно перейти к нормальным координатам и получить аналитические решения..

Первоначально модель Рауза предназначалась для описания движений цепей в растворах, где каждая цепь движется независимо от других. Однако оказалось, что эта модель хорошо описывает средне- и крупномасштабную динамику полимерной цепи в расплаве или концентрированном растворе. Что касается движений полимерной цепи в растворе, то здесь модель Рауза оказывается неприменимой. Дело в том, что в этой модели растворитель или окружающая среда не участвуют в движениях полимерной цепи. Поэтому движения элементов цепи коррелированы друг с другом только через их связь в цепь, и каждый элемент чувствует только движения ближайших соседей по цепи. На самом деле движение одного элемента цепи возмущает растворитель, «увлекает» его. Это возмущение передается через растворитель другим элементам цепи (хотя возмущение и убывает с расстоянием). В результате скорость растворителя около другого элемента, который находится топологически далеко по цепи от данного элемента, но близок к нему в пространстве, оказывается зависящей от этого движения, т.е. элементы цепи «чувствуют» друг друга не только через связь в цепь, но и через

общую среду-растворитель. Можно говорить о специальном типе взаимодействий, которые называют гидродинамическими взаимодействиями. Эти взаимодействия не влияют на конформацию полимерной цепи, а меняют только ее динамику. Гидродинамические взаимодействия были введены в модель субцепей Рауза Зиммом. На основе модели Зимма построена динамическая теория разбавленных растворов полимеров.

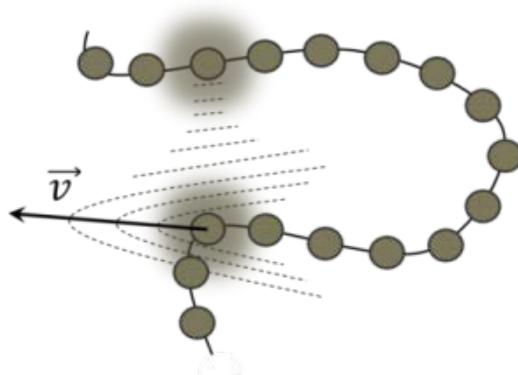


Рисунок 2.4 - Модель Зимма. Движение сегмента цепи возмущает растворитель вблизи другого сегмента.

### 2.3 Влияние концентрации на динамику

При увеличении концентрации полимера в растворе на возмущения растворителя, создаваемые движением одного сегмента цепи вблизи удаленного от него другого сегмента той же цепи, начинают накладываться возмущения, создаваемые движением сегментов других цепей. В результате сегмент перестает «чувствовать» движения других сегментов своей цепи. Можно сказать, что гидродинамические взаимодействия между сегментами выделенной цепи «экранируются». То же самое происходит и с объемными взаимодействиями. Сначала экранируются взаимодействия между удаленными по цепи сегментами. В этом случае цепь можно представить как последовательность "блобов". Внутри каждого блока объемные и гидродинамические взаимодействия не экранированы и его структура такая же, как в хорошем растворителе, а динамика описывается моделью Зимма. На больших расстояниях объемные и гидродинамические взаимодействия экранируются и на этих масштабах структура цепи оказывается такой же как в идеальном (тэта-) растворителе, а динамика описывается моделью Рауза, но роль сегментов выполняют блобы, размер которых зависит от концентрации. Чем больше концентрация, тем меньше размер блока. В расплаве размер блока оказывается порядка размеров одного сегмента и динамика цепи описывается моделью Рауза.

## 2.4. Рептационная модель

Однако при переходе к расплаву возникает другая сложность. Дело в том, что для выделенной цепи роль растворителя в расплаве играют другие цепи. Если они не слишком длинные, то для выделенной цепи они ведут себя как сплошная вязкая среда. В этом случае модель Рауза хорошо работает. Если же они достаточно длинные, то они начинают образовывать зацепления вокруг выделенной цепи. Эти зацепления распределены вдоль цепи и выступают в роли динамических препятствий, которые мешают ее свободному движению. Цепь вынуждена ползть как змея, (отсюда термин «рептационная» модель) между этими препятствиями.

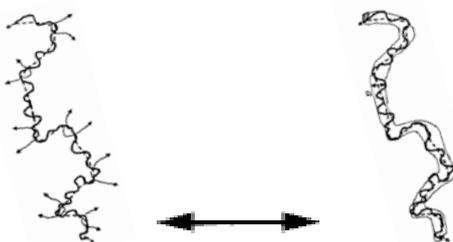


Рисунок 2.5 - Рептационная модель цепи (цепь в трубке)

В заключение мы рассмотрим некоторые результаты применения вышеописанных моделей.

## 2.5. Коэффициент диффузии

Коллоидная частица, помещенная в растворитель, совершает броуновское движение под действием случайных толчков со стороны молекул растворителя. Среднеквадратичное смещение частицы за время  $t$  описывается соотношением

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6Dt$$

где  $D$  - коэффициент диффузии частицы.

В разбавленном растворе каждая полимерная цепь движется независимо от других. Между сегментами внутри цепи действуют гидродинамические взаимодействия, которые приводят к тому, что растворитель внутри полимерного клубка движется вместе с клубком, и клубок становится непротекаемым. Его можно рассматривать как частицу с радиусом порядка размеров клубка  $R$ . Коэффициент трения такой частицы определяется законом Стокса,  $\zeta = 6\pi\eta R$ , а коэффициент диффузии рассчитывается из соотношения Эйнштейна

$$D_0 = \frac{k_B T}{\zeta} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

В хорошем растворителе  $R \sim N^{3/5}$ , а в идеальном (тэта) растворителе  $R \sim N^{1/2}$ . Таким образом, измеряя зависимость коэффициента диффузии макромолекул от степени полимеризации в разбавленном растворе можно определить качество растворителя для данного полимера.

В расплаве гидродинамические взаимодействия полностью экранированы, и каждый сегмент трется о растворитель независимо от других. Поэтому общий коэффициент трения пропорционален числу сегментов  $\zeta \sim \zeta_0 N$  и коэффициент диффузии обратно пропорционален степени полимеризации цепи  $D \sim N^{-1}$ . При промежуточных концентрациях роль мономеров выполняют концентрационные блобы, и зависимость  $D(N)$  оказывается между этими двумя пределами. Этот результат теории справедлив для диффузии не слишком длинных цепей. В концентрированных растворах и расплавах длинных цепей на движение цепи начинают влиять зацепления, действие которых описывается в рамках рептационной модели. Для перемещения цепи как целого на некоторое расстояние в пространстве, ей надо проползти вдоль «трубки», образованной зацеплениями на большее расстояние, чем в свободном пространстве. Поэтому, коэффициент диффузии  $D$  зависит от  $N$  как  $1/N^2$ . Экспериментально получена еще более сильная зависимость, которая объясняется флуктуациями толщины трубки

$$D \sim \frac{1}{N^{2.4}}$$

## 2.6. Характеристическая вязкость

Вязкость полимерного раствора  $\eta$  является его важной характеристикой, которая может быть измерена путем помещения его в поток с поперечным градиентом скорости. Теории Зимма и Рауза позволяют получить зависимость этой величины от молекулярной массы, качества растворителя и концентрации, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. С другой стороны, на основе экспериментальных данных для  $\eta$  можно определить молекулярные характеристики макромолекул. В частности, для определения молекулярной массы и качества растворителя используется

характеристическая вязкость  $[\eta]$ , которая определяется из начального наклона концентрационной зависимости удельной вязкости  $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_s}{c}$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}.$$

Теория Зимма предсказывает следующее выражение для  $[\eta]$

$$[\eta] \approx \frac{b^3 N_{Av}}{M_0} N^{3\nu-1}$$

где  $b$  - длина сегмента,  $M_0$  его молекулярная масса,  $N_{Av}$  - число Авогадро. Величина  $\nu$  в показателе степени характеризует качество растворителя.  $\nu = 3/5$  для хорошего растворителя, и  $\nu = 1/2$  для идеального (тэта-) растворителя.

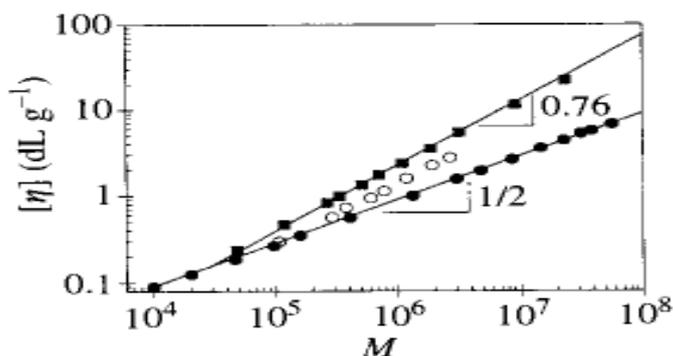


Рисунок 2.6 - Зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы для полистирола в трех растворителях: циклогексане (тэта-растворитель) (сплошные кружки, метилэтилкетоне (незаполненные кружки) и толуоле (квадраты) (*M. Rubinstein, R.H. Colby, Polymer Physics, Oxford University Press*)

На рисунке 2.6 приведены экспериментальные зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы для полистирола в трех растворителях. Результаты для циклогексана (являющегося для полистирола тэта-растворителем) дают в двойном логарифмическом масштабе наклон зависимости равный  $1/2$ , что согласуется с соответствующей теоретической степенной зависимостью ( $\sim N^{1/2}$ ). Для двух других растворителей результаты (наклон 0.76) ближе к теоретической степенной зависимости для хорошего растворителя ( $\sim N^{9/5} = \sim N^{0.8}$ ).

## 2.7. Максимальное время релаксации

Максимальное время релаксации  $\tau_{max}$  характеризует динамику цепи на самом большом масштабе – расстоянии между ее концами. Если растянуть цепь на некоторую величину  $\Delta h(0)$ , а затем дать ей вернуться в невозмущенное состояние, то возмущение  $\Delta h(t)$  будет уменьшаться (релаксировать) со временем по закону

$$\Delta h(t) \approx \Delta h(0) \exp(-t/\tau_{max})$$

На временах наблюдения, превышающих это времена, полимерный раствор или расплав ведет себя как жидкость, т.е. течет под действием внешнего напряжения. Описанные выше модели позволяют рассчитать зависимость этого времени от степени полимеризации цепи, концентрации раствора

В разбавленном растворе применяется модель Зимма, которая дает

$$\tau_{max} \approx \frac{\eta_s b^3}{k_B T} N^{3\nu}$$

В расплаве из коротких цепей применяется модель Рауза, которая дает более сильную зависимость  $\tau_{max}(N)$

$$\tau_{max} \approx \frac{\eta_s b^3}{k_B T} N^2$$

Для расплава из длинных цепей применяется рептационная модель, где движение цепи происходит в трубке, образованной зацеплениями. Чтобы вернуться к невозмущенному состоянию, цепи нужно выползти из трубки. Поэтому максимальное время релаксации при наличии зацеплений увеличивается, и зависимость  $\tau_{max}$  от молекулярной массы становится более сильной  $\tau_{max} \sim N^3$ . Экспериментально зависимость  $\tau_{max}$  от  $N$  оказывается еще более сильной:  $\tau_{max} \sim N^{3.4}$ . Рептационная теория приводит к такой зависимости, если учесть флуктуации толщины трубки.

## 2.8. Вязкоупругость. Релаксационный модуль.

Наличие широкого спектра времен релаксации полимерных цепей приводит к тому, что механические свойства растворов и расплавов полимеров оказываются промежуточными между свойствами твердых тел и жидкостей. Рассмотрим, например, поведение системы под действием

простого сдвига (см. рисунок 2.7). Для поддержания постоянного сдвига  $\Delta x$  необходимо приложить силы  $f$

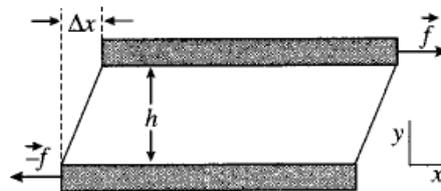


Рисунок 2.7 - Сдвиговая деформация образца.

Для упругого твердого тела при малых деформациях сила постоянна. Для жидкости сила равна нулю. Для полимерного раствора или расплава эта сила будет убывать со временем. Такое поведение называют вязкоупругим.

При деформации раствора или расплава макромолекулы полимера также деформируются. Они и создают силу, которую нужно уравновешивать приложенной силой. Система ведет себя как упругое тело. Однако со временем деформация макромолекул уменьшается, и они возвращаются (релаксируют) к своему невозмущенному состоянию. Соответственно сила уменьшается и наконец, становится равной нулю. С этого момента времени полимерная система ведет себя как жидкость. Можно ввести эффективный модуль сдвига, который определяется как отношение сдвигового напряжения  $\sigma = \frac{f}{S}$  к сдвиговой деформации  $\gamma = \frac{\Delta x}{h}$

$$G(t) = \frac{\sigma}{\gamma}$$

Для жидкости  $G(t) = 0$ , для упругого тела  $G(t) = \text{const}$ . Для вязкоупругого полимера  $G(t)$  убывает со временем. Особенный интерес представляет зависимость  $G(t)$  для полимерного расплава из длинных цепей (рисунок 2.8). Для такой системы наблюдаются два режима вязкоупругого поведения. До времен  $\tau \sim N^2$  цепь релаксирует внутри трубки и  $G$  уменьшается со временем. На больших временах вплоть до максимального времени  $\tau_{max} \sim N^{3.4}$  цепь остается внутри трубки и  $G(t)$  практически не меняется со временем. В этой области расплав ведет себя как упругая полимерная сетка, состоящая из сшитых цепей. Величина модуля в области плато  $G_e$  связана с числом сегментов  $N_e$

$$G_e \approx \frac{k_B T}{v_0 N_e}$$

Таким образом по величине  $G_e$  можно оценить  $N_e$ . На больших временах  $G(t)$  снова уменьшается. Поначалу этого спада можно оценить  $\tau_{max}$ .

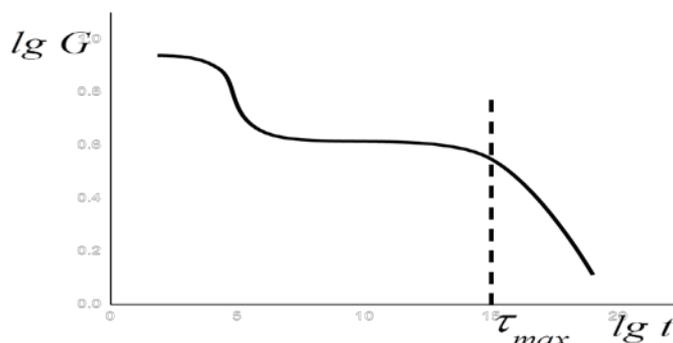


Рисунок 2.8 Типичная временная зависимость релаксационного модуля для расплава длинных цепей.

Приведенными примерами не исчерпываются применения рассмотренных выше динамических моделей линейных полимерных цепей. Эти модели применяются и для описания и предсказания динамических свойств более сложных полимерных систем, таких как разветвленные полимеры, сополимеры, полиэлектролиты и т.п.

### 3. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ.

#### 3.1. Моделирование одноатомных газов

Молекулярное моделирование это теоретический метод изучения сложных молекулярных систем на основе атомистических моделей. Оно часто используется в разработке новых материалов, когда требуется точное предсказание физических свойств реальных систем.

Все макроскопические физические свойства могут быть разделены на два типа:

а) *статические (равновесные) свойства*, такие как средняя потенциальная энергия системы и функции радиального распределения между различными парами атомов в жидкостях и функции распределения по радиусам инерции или по расстояниям между концами для полимерных цепей.

б) *динамические (неравновесные) свойства*, такие как вязкость жидкости, коэффициенты диффузии, динамика фазовых превращений, кинетика реакций и динамика дефектов в кристаллах.

Выбор конкретного метода зависит от требуемого результата и от способности метода дать надежные результаты на текущем уровне его развития. Релятивистское, зависящее от времени уравнение Шредингера,

очень точно описывает свойства молекулярных систем, однако, рассчитать что-либо сложнее системы из нескольких атомов на этом уровне (*ab initio*) невозможно. Поэтому необходимы приближения, причем, чем сложнее система и больше интересующий промежуток времени, тем существеннее эти приближения. На некотором этапе подход *ab initio* должен быть дополнен или заменен *эмпирической* параметризацией используемой модели. Моделирование, “из первых принципов” не подходит для сложных систем, поэтому для них обычно используется молекулярное моделирование, основанное на механических моделях молекул и эмпирических потенциалах взаимодействия.

Макроскопические свойства всегда представляют собой средние по ансамблю в представительном статистическом ансамбле молекулярных систем. Это имеет два важных следствия:

а) Для расчета макроскопических свойств системы недостаточно знания свойств одной структуры, даже если ее энергия является минимально возможной. Для вычисления макроскопических свойств необходимо сгенерировать представительный ансамбль при данной температуре. Но и этого недостаточно для расчета параметров термодинамического равновесия, определяемых свободной энергией (фазовые равновесия, константы связи, растворимости, относительные стабильности молекулярных конформаций и т.д.). Расчеты свободных энергий и термодинамических потенциалов требуют специальных дополнений к методам молекулярного моделирования.

б) Детальная информация о структуре и движениях на атомном уровне, предоставляемая молекулярным моделированием, часто является излишней для определения интересующих макроскопических свойств. Это дает возможность упростить описание взаимодействий и усреднить несущественные детали. Статистическая механика предоставляет теоретическую базу для таких упрощений. Есть ряд методов, например, рассмотрение группы атомов как одного блока, описание движения в уменьшенном количестве коллективных координат, усреднение молекул растворителя с помощью потенциалов средних сил в совокупности со стохастической динамикой.

Для генерации представительного молекулярного ансамбля есть два метода: а) *моделирование методом Монте-Карло* и б) *молекулярно-динамическое моделирование*. Для генерации неравновесных ансамблей и анализа динамики пригоден только второй метод. Хотя моделирование Монте-Карло проще, чем МД (оно не требует расчета сил), оно не дает значительно лучших результатов за тот же промежуток компьютерного времени. Поэтому МД — это более универсальный метод. Если начальная конфигурация системы очень далека от равновесной (например, если атомы в начальной конформации модельной системы сильно перекрываются), могут возникнуть слишком большие силы, которые

приведут к сбою моделирования. В таких случаях необходимо начальное уравнивание системы, которая часто производится с помощью *минимизации энергии*. Другая причина для ее проведения — это необходимость удаления кинетической энергии системы как целого для повышения точности расчетов.

### 3.1.1 Молекулярная динамика. Уравнения движения Ньютона.

Для молекулярного моделирования больших систем, состоящих из многих тысяч или миллионов атомов, обычно используются классические уравнения движения Ньютона

$$m_i a_i = \sum_j F_{i,j},$$

где  $m_i$  масса  $i$ -го атома,  $a_i$  его ускорение и  $\sum_j F_{i,j} = F_{i,1} + F_{i,2} + \dots + F_{i,N}$  сумма сил действующих на  $i$ -й атом со стороны всех остальных атомов  $j' = 1, \dots, N$  (' обозначает исключение из суммы  $i$ -го атома) и  $N$  полное число атомов в системе. Как известно из школьного курса физики ускорение  $a_i(t)$  в момент времени  $t$

$$a_i(t) = dv_i(t)/dt = \Delta v_i / \Delta t \approx (v_i(t) - v_i(t - \Delta t)) / \Delta t$$

равно производной от скорости  $v_i(t)$  по времени  $t$  в момент времени  $t$  или приближенно равно отношению изменения скорости  $\Delta v_i$  за короткий интервал времени  $\Delta t$  к длине этого интервала. В свою очередь скорость

$$v_i(t) = dx_i(t)/dt \approx \Delta x_i / \Delta t = (x_i(t + \Delta t) - x_i(t)) / \Delta t \text{ и, соответственно}$$

$$v_i(t - \Delta t) = dx_i(t - \Delta t) / dt \approx \Delta x_i / \Delta t = (x_i(t) - x_i(t - \Delta t)) / \Delta t.$$

Подставляя последние два выражения для  $v_i(t)$  и  $v_i(t - \Delta t)$  в формулу для  $a_i(t)$  получаем, что

$$a_i(t) = ((x_i(t + \Delta t) - x_i(t)) / \Delta t - (x_i(t) - x_i(t - \Delta t)) / \Delta t) / \Delta t$$

или

$$a_i(t) = (x_i(t + \Delta t) - 2x_i(t) + x_i(t - \Delta t)) / \Delta t^2$$

После подстановки полученного значения  $a_i(t)$  в исходное уравнение движения Ньютона получаем

$$m_i (x_i(t + \Delta t) - 2x_i(t) + x_i(t - \Delta t)) / \Delta t^2 = \sum_j F_{i,j}$$

или

$$x_i(t + \Delta t) = 2x_i(t) - x_i(t - \Delta t) + (\Delta t^2 / m_i) (\sum_j F_{i,j})$$

Таким образом, зная массу атома  $i$  и его координаты  $x_i(t)$  и  $x_i(t-\Delta t)$  в два последовательных момента времени  $t-\Delta t$  и  $t$ , а также силы  $\sum_j F_{ij}$  действующие на атом  $i$  в момент времени  $t$ , можно получить значение координаты этого атома  $x_i(t+\Delta t)$  в следующий момент времени  $t+\Delta t$ . Применяя эту формулу для каждого  $i$ -го атома много раз можно получить координаты всех атомов  $i$  в исследуемой системе  $x_i(t+\Delta t)$ ,  $x_i(t+2\Delta t)$ , ...,  $x_i(t+k\Delta t)$  в последовательные моменты времени  $t+\Delta t$ ,  $t+2\Delta t$ , ...,  $t+k\Delta t$  (с шагом  $\Delta t$ ). Совокупность этих координат в течение времени расчета  $k\Delta t$  (или, как говорят, за  $k$  шагов расчета) называется *траекторией* системы за этот интервал времени.

### 3.1.2 Стохастическая динамика

В стохастической или ланжевеновской динамике (СД или ЛД) уравнения движения записываются следующим образом:

$$m_i a_i - m_i \xi_i v_i = \sum_j F_{ij} + F_i^{random}$$

Это означает, что в уравнении движения Ньютона добавляются два дополнительных члена: первый связанный с трением  $m_i \xi_i v_i$ , и второй, описывающий случайную силу  $F_i^{random}$ , действующую на все атомы в системе. Второй член необходим, так как если ввести только трение, то со временем движение всех атомов будет затухать. Коэффициент при втором члене (случайной силе) выбирается таким образом,

$$\langle F_i^{random}(t) F_j^{random}(t+t') \rangle = 2k_B T m_i \xi_i \delta(t') \delta_{ij}$$

чтобы он полностью компенсировал потери на трение. Здесь  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура и  $\xi_i$  — коэффициент трения [ $\text{пс}^{-1}$ ], а  $\delta(t')$  и  $\delta_{ij}$  дельта-функция по времени и символ Кронекера, означающие, что случайная сила, действующая как в различные моменты времени, так и на разные атомы является некоррелированной (функция с такими свойствами обычно называется белым шумом).

Преимуществом стохастической динамики по сравнению с молекулярной динамикой является то, что при моделировании молекул в разбавленном растворе можно обойтись без явного учета молекул растворителя, заменив их действие трением среды и стохастическими толчками со стороны этой среды. Поскольку на долю растворителя в разбавленном растворе приходится основное число степеней свободы, это позволяет существенно ускорить расчеты в СД по сравнению с МД моделированием. Когда  $1/\xi$  велико по сравнению с временными масштабами в системе, стохастическую динамику можно представить как молекулярную динамику со стохастическим термостатированием. При моделировании системы в вакууме дополнительным преимуществом является то, что не происходит накопление ошибок в поступательном и вращательном движении системы как целого. Когда  $1/\xi$  мало (т.е. трение

очень велико) по сравнению с временными масштабами в системе, динамика будет полностью отлична от МД, но выборка все еще будет правильной.

Этот случай обычно рассматривают отдельно и называют соответствующий ему метод методом броуновской динамики.

### 3.1.3 Броуновская динамика

В пределе высокого трения, когда инерционным членом  $m_i a_i$  в стохастической динамике можно пренебречь, СД превращается в броуновскую динамику (БД). Уравнение движения записывается в этом случае в виде

$$-\xi_i v_i = \sum_j F_{ij} + F_i^{random}$$

Также как в методе СД коэффициент при втором члене (случайной силе) выбирается таким образом,

$$\langle F_i^{random}(t) F_j^{random}(t+t') \rangle = 2k_B T \xi_i \delta(t') \delta_{ij}$$

чтобы он полностью компенсировал потери на трение (обозначения аналогичны обозначениям, использованным при описании метода СД).

Броуновская динамика наряду с СД широко использовалась в молекулярном моделировании поведения молекул в разбавленных растворах, поскольку, как уже отмечалось, моделирование без явного учета молекул растворителя существенно уменьшает трудоемкость расчетов.

### 3.1.4 Потенциалы взаимодействия для одноатомных молекул

Как уже отмечалось ранее, первыми системами, рассмотренными методом МД, были системы жестких двумерных дисков на плоской поверхности.

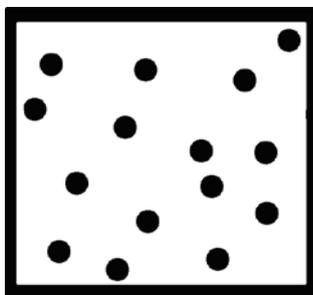


Рисунок 3.1 - Система двумерных дисков на плоскости (или проекция на плоскость трехмерной системы из одинаковых шариков (атомов)) в ящике с непроницаемыми границами.

Следующей по сложности системой является трехмерный аналог этой системы, состоящий из большого числа одинаковых шариков (атомов). Эта система является упрощенной моделью одноатомных благородных газов (например, аргона).

В молекулярном моделировании межмолекулярные (в случае одноатомных газов межатомные) взаимодействия обычно считаются парными и аддитивными. То есть считается, что все межмолекулярные взаимодействия в системе можно описать суммой парных взаимодействий. Взаимодействие между двумя атомами  $i$  и  $j$ , находящимися на расстоянии  $r_{ij}$  может быть описано потенциалом жесткой стенки

$$U(r_{ij}) = \infty \text{ при } r \leq r_0$$

$$U(r_{ij}) = 0 \text{ при } r > r_0,$$

где  $r_0$  – диаметр атома. Это означает, что большую часть времени атомы не взаимодействуют (на расстояниях больших диаметра  $r_0$ ) и взаимодействуют только в момент столкновения (при  $r = r_0$ ).

Более реалистическим потенциалом является непрерывный потенциал Леннарда-Джонса (ЛД), описывающий Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия между отдельными атомами, которые являются отталкивательными на малых расстояниях ( $r_{ij} \leq \sigma_{ij}$ ) и притягательными при  $r_{ij} > \sigma_{ij}$  с минимумом при  $r_{ij}^{\min}$  примерно равном  $1.12\sigma_{ij}$  и убыванием этого притяжения при  $r_{ij} > r_{ij}^{\min}$ :

$$U_{LD}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) = \frac{C_{ij}^{(1)}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}^{(2)}}{r_{ij}^6} \text{ при } r_{ij} \leq r_{cut}$$

$$U_{LD}(r_{ij}) = 0 \text{ при } r_{ij} > r_{cut},$$

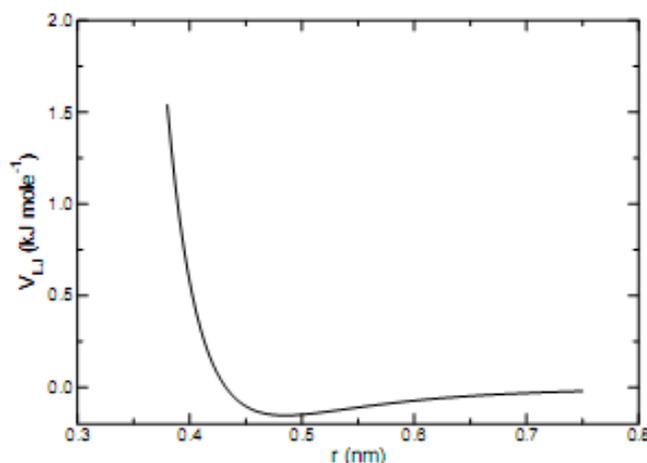


Рисунок 3.2 - Потенциал Леннарда-Джонса

Здесь  $\varepsilon_{ij}$  глубина потенциальной ямы,  $\sigma_{ij}$  расстояние, на котором потенциал обращается в ноль, а  $i, j = 1, \dots, N$ , где  $N$  - число атомов в системе. Для устранения небольшого скачка потенциала  $U_{LJ}(r_{ij})$  в точке обрезания  $r_{ij} = r_{cut}$  значение  $U_{LJ}(r_{cut})$  обычно вычитается из  $U_{LJ}(r_{ij})$ :

$$U_{LJ}(r_{ij}) = U_{LJ}(r_{ij}) - U_{LJ}(r_{cut})$$

В отличие от потенциала жесткой стенки потенциал ЛД действует на всех расстояниях  $r_{ij}$  от 0 до бесконечности, хотя при больших расстояниях величина  $U_{LJ}(r_{ij})$  очень мала. Количество взаимодействующих пар атомов пропорционально  $N^2$ , поэтому число операций необходимых для вычисления сил для систем состоящих из нескольких сотен (а тем более тысяч или миллионов) атомов становится очень большим. Поэтому для того чтобы уменьшить объем этих вычислений потенциал  $U_{LJ}(r_{ij})$  обычно обрезают на расстоянии  $r_{cut}$  порядка  $2-3\sigma_{ij}$  (10-12 ангстрем), на котором этот потенциал уже близок к нулю. В том случае, если атомы заряжены, между этими атомами (точнее ионами) вводится также потенциал электростатического взаимодействия в виде закона Кулона (Coulomb) для точечных зарядов.

$$U_c(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

Число операций для вычисления  $U_c(r_{ij})$  также пропорционально  $N^2$ , однако поскольку кулоновское взаимодействие уменьшается с расстоянием  $r_{ij}$  гораздо медленнее, чем ЛД потенциал, то для уменьшения вычислительной работы кроме радиуса обрезания обычно используются дополнительные поправки и более сложные методы, которые будут обсуждены позже.

### 3.1.5 Периодические граничные условия

Как известно газ занимает весь предоставляемый ему объем, поэтому, если в начале расчета задать координаты атомов газа в некоторой конечной области, через некоторое время молекулы разлетятся на очень большие расстояния. Для того чтобы моделировать поведение газа или жидкости при заданной плотности или давлении необходимо поместить эти атомы в непроницаемый ящик (box). В реальном МД моделировании обычно рассматривается не очень большое число атомов (от нескольких сотен и тысяч на заре МД моделирования до нескольких десятков и сотен тысяч, а иногда миллионов в настоящее время). Поэтому на границе с ящиком будет находиться большая доля молекул, что нежелательно, если

целью исследования является установление свойств макроскопических систем. Чтобы избежать артефактов связанных с граничными условиями, можно использовать периодические граничные условия. В этом случае границы периодического ящика являются проницаемыми. В то же время, если атом выходит за одну из границ системы, он входит в нее через противоположную границу. При вычислении взаимодействий между атомами основной ячейки и атомами в ее периодических образах обычно используется *соглашение ближайшего образа*, которое требует, чтобы только один образ каждой частицы при периодических граничных условиях участвовал в парных взаимодействиях.

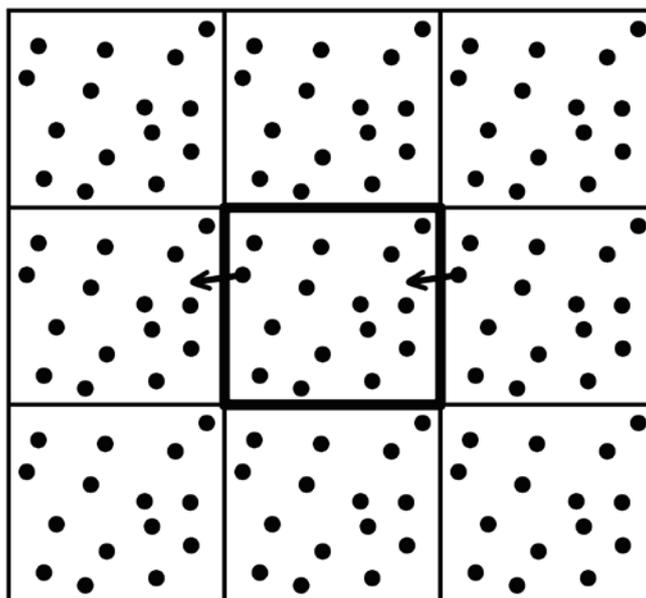


Рисунок 3.3- Периодические граничные условия для системы дисков на плоскости (или для проекции 3х мерной системы шариков в ящике с проницаемыми границами)

### 3.1.6 Статистические ансамбли и термостатирование

Как уже отмечалось для расчета макроскопических свойств системы недостаточно знания одной конформации системы, даже с минимальной энергией, а необходимо сгенерировать представительный ансамбль конформаций, содержащий достаточно большое число различных состояний системы. Для этой цели необходимо проводить моделирование в течение как можно большего времени (и/или использовать несколько различных начальных конформаций системы и усреднять результаты как по времени, так и по начальным конформациям).

Первые расчеты методом молекулярной динамики проводились в *NVE ансамбле*, в котором постоянными являются количество частиц, объем, энергия системы. Однако для практических приложений более интересны

расчеты в  $NVT$  ансамбле, где постоянны количество частиц, объем и температура или в  $NPT$  ансамбле, в котором постоянны количество частиц, давление и температура системы. Для того чтобы поддерживать постоянную температуру в  $NVT$  ансамбле обычно используются методы термостатирования Берендсена (Berendsen), Нозе-Гувера (Nosé-Hoover) или пересчета скоростей. Однако не все методы делают это корректно с точки зрения термодинамики. В больших системах погрешности средних по ансамблю и структурных свойств, кажутся незначительными. Однако систематическое исследование этих проблем почти не проводилось, поэтому при интерпретации результатов следует соблюдать осторожность.

### 3.1.6.1 Термостат Берендсена

Алгоритм Берендсена корректирует производную температуры по времени согласно уравнению

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau_T}$$

т.е. отклонения температуры  $T - T_0$  экспоненциально убывают с временной постоянной равной  $\tau_T$ .

Поскольку температура определяется кинетической энергией, которая пропорциональна квадрату скорости частиц, то корректируется не сама температура, а скорость частиц. Для этого после определения скоростей частиц их значения умножаются на фактор  $\lambda$ :

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)}$$

Этот метод имеет то преимущество, что интенсивность теплообмена может изменяться и адаптироваться под конкретные цели: для начального уравнивания системы величина  $\tau_T$  может быть довольно малой (например, 0,01 пс), но для надежного моделирования в равновесии она должна быть достаточно большой (например, 0,5 пс). Термостат Берендсена подавляет флуктуации кинетической энергии. Это значит, что он не обеспечивает правильный канонический ансамбль, поэтому, очевидно, выборка будет неточной. Погрешность уменьшается как  $1/N$ , так что для очень больших систем большинство средних по ансамблю не будут существенно затронуты, за исключением собственно распределения кинетической энергии. Однако свойства, которые определяют величину флуктуаций (например, теплоемкость) будут затронуты. Похожий термостат, который дает правильные ансамбли — это термостат с масштабированием скоростей, рассмотрен ниже.

### 3.1.6.2 Термостат масштабирования скоростей

Термостат масштабирования скоростей это, по сути, термостат Берендсена (см. выше) с дополнительным стохастическим членом, который гарантирует правильное распределение кинетической энергии:

$$dK = (K_0 - K) \frac{dt}{\tau_T} + 2 \sqrt{\frac{KK_0}{N_f}} \frac{dW}{\sqrt{\tau_T}}$$

где  $K$  и  $K_0$  — кинетическая энергия и ее заданное значение, соответствующее температуре  $T_0$ ,  $N_f$  — число степеней свободы и  $dW$  — винеровский случайный процесс.

В этом методе нет дополнительных параметров, за исключением начального числа для инициализации генератора случайных чисел. Этот термостат обеспечивает корректный канонический ансамбль, и в то же время имеет те же преимущества, что и термостат Берендсена: отклонения от заданной температуры затухают пропорционально их величине.

### 3.1.6.2 Термостат Нозе-Гувера

Алгоритм Берендсена является популярным эффективным методом для приведения системы к нужной температуре в начале вычислений или после изменения условий расчета (например, температуры). Однако для расчетов равновесных систем необходимо использовать более точные методы. Для этого часто используется метод, впервые предложенный Нозе и позже модифицированный Гувером. В этом случае к системе добавляется тепловой резервуар и потери на трение. Сила трения пропорциональна произведению скорости частицы на коэффициент трения  $\zeta$ , а производная по времени от  $\zeta$  вычисляется как разность между текущей кинетической энергией и энергией, соответствующей исходной температуре.

### *3.1.7 Баростатирование*

#### 3.1.7.1 Баростат Берендсена

Алгоритм Берендсена поддерживает постоянное давление  $P_0$  в системе с помощью уравнения аналогичного уравнению для термостатирования по Берендсену:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P_0 - P}{\tau_p}$$

где  $P_0$  – заданное давление,  $\tau_p$  – временная постоянная баростата. Давление  $P_0$  является в общем случае тензорной величиной, которая определяется выражением  $\mathbf{P} = \frac{2}{V}(\mathbf{K} - \Sigma)$ , где  $V$  – объем системы,  $\mathbf{K}$  – тензор кинетической энергии и  $\Sigma$  – вириал сил. Как и в случае с температурой на самом деле масштабируется не само давление  $P$ , а связанные с ним декартовы координаты ( $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ) и соответствующие им вектора периодической ячейки. При этом может быть выбрано как изотропное (одинаковое по всем осям), так и анизотропное масштабирование. Важно отметить, что алгоритм Берендсена обеспечивает правильное среднее давление, но не дает точный NPT ансамбль, поэтому он, также как и термостат Берендсена, чаще используется на стадии начального установления равновесия в системе, чем для проведения расчетов в равновесных системах.

### 3.1.7.2 Баростат Парринелло-Рамана

Неточность NPT ансамбля при использовании алгоритма Берендсена может быть проблемой в тех случаях, когда целью расчетов являются флуктуации давления или объема (например, при расчете термодинамических свойств). Эта неточность может быть особенно большой для малых систем. В этом случае можно использовать баростат Парринелло-Рамана, который похож на термостат Нозе-Гувера и позволяет проводить моделирование в точном NPT ансамбле. В этом баростате векторы периодической ячейки моделирования представлены в виде матрицы  $\mathbf{b}$ , подчиняющейся уравнениям движения

$$\frac{d\mathbf{b}^2}{dt^2} = V\mathbf{W}^{-1}\mathbf{b}^{-1}(P - P_0)$$

где  $V$  — объем ячейки, а  $W_{ij}^{-1} = 4\pi\beta_{ij}/3\tau_p L$  матрица, определяющая скорость баростатирования и возможную деформацию расчетной ячейки, а матрицы  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{P}_0$  — это текущее и заданное значения давления, соответственно.

Здесь  $\beta_{ij}$ - изотермическая сжимаемость (которая в общем случае может быть анизотропной),  $\tau_p$  – временная постоянная баростата и  $L$  наибольший размер ячейки моделирования. Баростат Парринелло-Рамана может быть использован совместно с термостатом Нозе-Гувера для проведения МД расчетов в точном NPT ансамбле.

### 3.1.8 Задание начальных координат молекул

Начальные координаты молекул в простейшей системе, состоящей из одноатомных молекул, могут быть легко заданы либо регулярным образом, например, на квадратной (в случае дисков на плоскости) или на кубической (в трехмерном случае) решетке, либо случайным образом. В последнем случае можно, например, для каждого атома генерировать два (три в трехмерном случае) случайных числа, отвечающих проекциям координат каждой частицы в ячейке моделирования. Итого необходимо сгенерировать  $2N$  чисел, отвечающих проекциям координат всех  $N$  дисков на плоскости или  $3N$  чисел – в случае  $N$  атомов газа в трехмерном пространстве. Начальные скорости  $v_i(t)$  обычно задают либо одинаковыми по величине (со средними значениями равными средней скорости при заданной температуре и случайным направлением) или случайным образом, но так чтобы они удовлетворяли распределению Максвелла при заданной температуре.

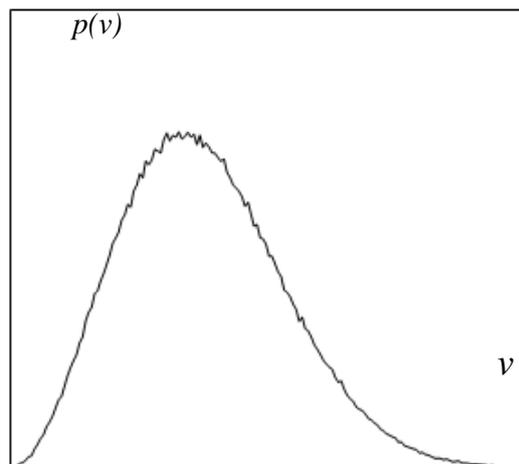


Рисунок 3.4 - генерированное распределение Максвелла-Больцмана  $p(v)$  скоростей  $v$  (Чтобы получить это распределение были сгенерированы нормально распределенные случайные величины путем сложения двенадцати случайных величин  $R_k$  распределенных в пределах  $0 \leq R_k < 1$  и последующего вычитания числа 6 из суммы).

В тех алгоритмах, в которых для начала расчета нужна не скорость  $v_i(t)$ , а значение координат  $x_i(t-\Delta t)$  и  $x_i(t)$  на двух последовательных шагах по времени  $t-\Delta t$  и  $t$  значение  $x_i(t-\Delta t)$  может быть получено с помощью формулы

$$x_i(t-\Delta t) = x_i(t) - v_i(t)\Delta t.$$

### 3.1.9 Общий алгоритм МД расчета для одноатомных газов

#### а). Задать начальные условия (координаты и скорости)

а.1 Задать положения  $r_i(t=0)$  всех ( $i=1,N$ ) атомов системы

а.2 Задать скорости  $v_i(t=0)$  всех ( $i=1,N$ ) атомов системы (или их координаты  $x$  на предыдущем шаге  $r_i(t=0-\Delta t)$  )

повторить 2, 3, 4 нужное число раз

#### б). Вычислить силы

2.1 Сила, приложенная к каждому атому  $F_i(t)$  вычисляется путем суммирования сил между парами несвязанных атомов:

$$F_i(t) = \sum_j F_{ij}(t)$$

2.2 Вычисляются потенциальные и кинетические энергии, значения температуры  $T$ , давления,  $P$  и т.д.

#### в). Обновить конфигурацию, то есть получить координаты (и, если нужно, скорости) на следующем шаге

$$x_i(t+\Delta t) = 2x_i(t) - x_i(t-\Delta t) + (\Delta t^2/m)(\sum_j F_{ij})$$

#### г). Вывести результат (если нужно)

Записать в файл/файлы новые координаты, скорости, энергии,  $T$ ,  $P$  и т.д.

д). Построить графики функций, характеризующих статистическое и динамическое поведение системы, используя стандартные функции GROMACS и графические пакеты (например, GRACE).

## 3.2. Моделирование полимерных молекул

### 3.2.1 Механические модели полимерных цепей

Для моделирования более сложных молекул, содержащих два и более атома, обычно используются механические модели, состоящие из шариков (атомов) и соединяющих их пружин (валентных связей). Мы рассмотрим используемые при этом упругие потенциалы на примере модели линейной полимерной цепи. Для разветвленных молекул используются такие же потенциалы. Для описания валентной связи (bond) между соседними ( $i$  и  $i+1$ ) атомами в молекуле обычно используется гармонический упругий потенциал

$$U_b(r_{i,i+1}) = \frac{1}{2} k_{i,i+1}^{(b)} (r_{i,i+1} - b_{i,i+1}^0)^2, \quad i=1, M$$

где  $r_{i,i+1}$  - расстояние между атомами,  $b_{i,i+1} = b_{i,i+1}^0$  равновесное значение (длина валентной связи) этого расстояния,  $k_{i,i+1}^{(b)}$  - коэффициент упругости связи и  $M$  - число валентных связей в молекуле.

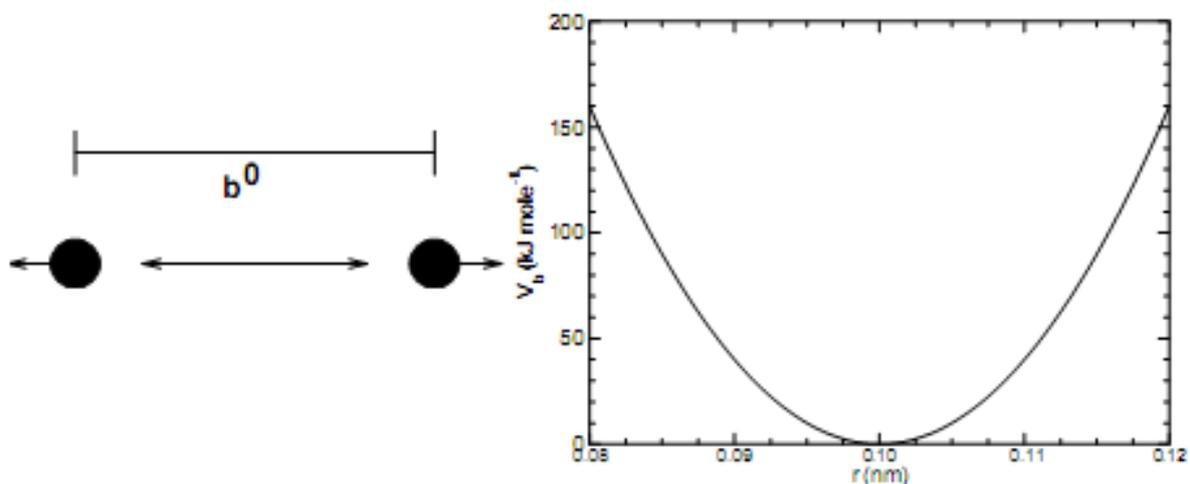


Рисунок 3.5 - Валентная связь и гармонический потенциал для нее.

Часто при моделировании вместо пружин используются нерастяжимые абсолютно жесткие связи (rods), уравнения для которых могут быть записано в виде

$$r_{i,i+1}^2 - b_{i,i+1}^2 = 0, i=1, M$$

В первом случае мы имеем дело с шаро-пружинными (bead-spring) моделями, а во втором с шаро-стержневыми (bead-rod) моделями. Если углы между соседними связями могут свободно изменяться, то последняя модель называется свободно-сочлененной.

В реальных молекулах, состоящих из трех и более атомов валентные углы  $\theta_{i,i+2}$  между соседними валентными связями обычно близки к фиксированным значениям  $\theta_{i,i+2}^0$ . Поэтому их описывают дополнительным гармоническим упругим потенциалом сходным с потенциалом для валентных связей:

$$U_{\theta}(\theta_{i,i+2}) = \frac{1}{2} k_{i,i+2}^{(\theta)} (\theta_{i,i+2} - \theta_{i,i+2}^0)^2, i=1, L$$

где  $L$  - число валентных углов в молекуле.

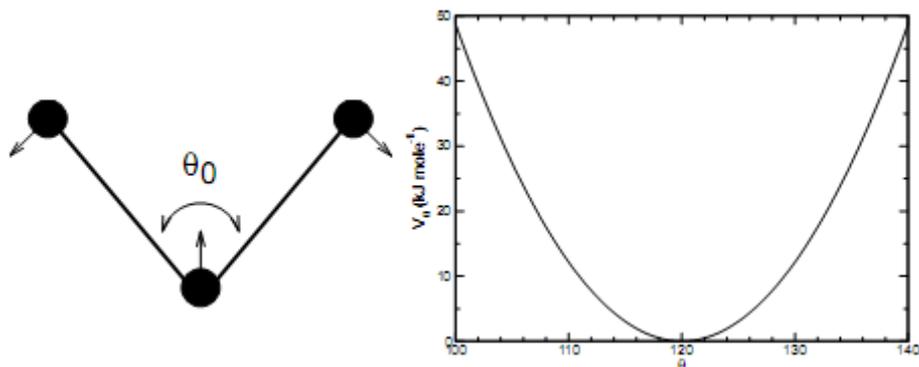


Рисунок 3.6 - Валентный угол и гармонический потенциал для него.

В том случае, если вращение третьей валентной связи относительно двух предыдущих является свободным, механическая модель называется моделью со свободным внутренним вращением. В противном случае модель называется моделью с заторможенным внутренним вращением и для описания заторможенности вращения вводится дополнительный потенциал:

$$U_\varphi(\varphi_{i,i+1,i+2,i+3}) = \frac{1}{2} k_{i,i+1,i+2,i+3}^{(\varphi)} (1 - \cos n\varphi_{i,i+1,i+2,i+3}), \quad i=1, K$$

с константами упругости  $k_{i,i+1,i+2,i+3}^{(\varphi)}$ , где  $\varphi_{i,i+1,i+2,i+3}$  это двугранный угол между плоскостями, образованными атомами  $i, i+1, i+2$  и  $i+1, i+2, i+3$ , и  $n$  число минимумов потенциала (обычно равное трем (в случае пространственной  $sp^3$  гибридизации)

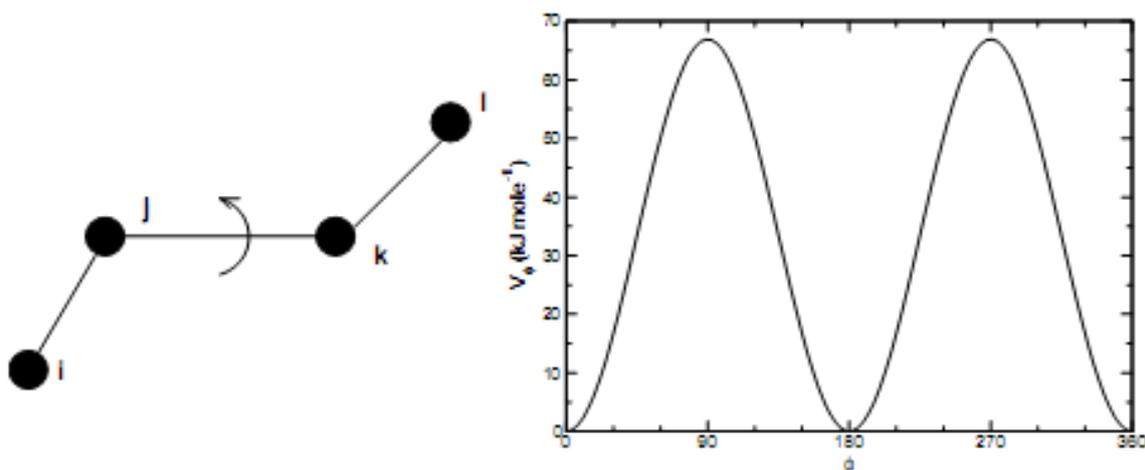


Рис. 3.7 - Двугранный угол и потенциал для него.

или двум (для плоской,  $sp^2$  гибридизации)),  $K$ - число таких углов в молекуле. Этот потенциал обычно называется в молекулярном моделировании двугранным (dihedral) или торсионным (torsion) (а в

физике полимеров потенциалом внутреннего вращения или потенциалом на закручивание полимерной цепи). Для фрагментов углеводородных полимерных цепей, имеющих химическую структуру  $(\text{CH}_2)_4$  (например, для боковой цепи аминокислоты лизин), используется специальный вид двугранного потенциала: Потенциал Рикаэрта-Беллемана (Ryskaert-Bellemans) в виде полинома пятой степени от  $\cos$

$$U_{\varphi}(\varphi_{i,i+1,i+2,i+3}) = \sum_{n=1}^5 k_n^{(\varphi)} (\cos \varphi_{i,i+1,i+2,i+3})^n$$

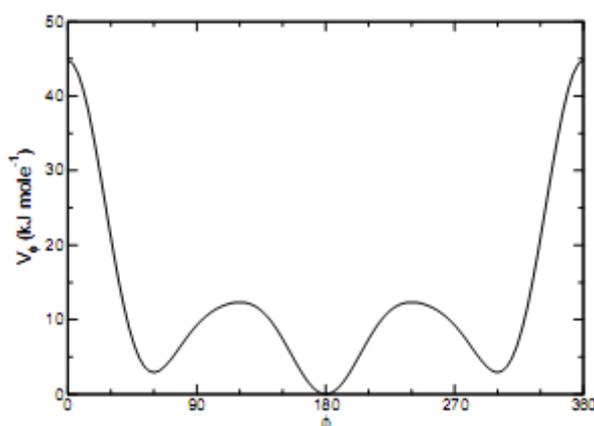


Рисунок 3.8 - Двугранный потенциал Райкарта-Беллеманса для алканов.

Для поддержания атомов в плоскости циклических структур (например, бензольных колец) и в некоторых других случаях вводятся так называемые «неправильные» двугранные углы и соответствующие им потенциалы, которые предотвращают отклонение одного из 4 атомов группы от плоскости, образованной другими тремя атомами этой же группы.

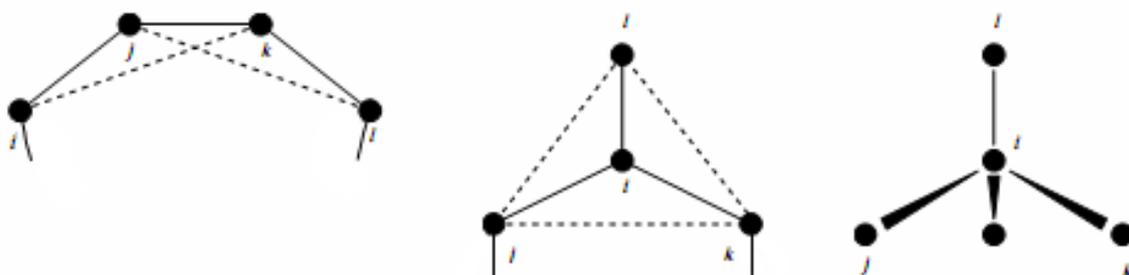


Рисунок 3.9 - «Неправильные» двугранные углы для бензольных колец (слева) заместителей в кольцах и инверсионные колебания. Неправильный двугранный угол  $\xi$  — это угол между плоскостями  $(i,j,k)$  и  $(j,k,l)$  во всех случаях.

### 3.2.2 Задание начальных конформаций сложных молекул

Для того чтобы начать расчет системы, подчиняющейся уравнениям движения Ньютона необходимо задать начальные координаты. Это может быть сделано различными способами. В случае небольшого числа атомов и/или простой структуры молекулы координаты могут быть заданы вручную. В случае более сложных молекул может оказаться необходимым написать специальную компьютерную программу, задающую эти координаты, либо использовать уже готовые программы. Такие готовые программы содержатся в стандартных *молекулярных редакторах* (например, в AVOGADRO, PYMOL, VMD и других). Молекулярные редакторы позволяют не только построить начальные конформации молекул, но и визуализировать их, а также следить за изменением этих конформаций в процессе моделирования. Молекулярные редакторы также часто встроены в пакеты программ молекулярного моделирования (например, в Hyperchem, Material Studio и другие).

### 3.2.3 Минимизация энергии системы

В начальных конформациях систем, предназначенных для молекулярного моделирования, молекулы могут иметь перекрывающиеся атомы или группы атомов. Вследствие этого начальные энергии системы могут быть очень велики, что может приводить к большим ошибкам на начальной стадии работы МД алгоритмов. Чтобы избежать этого до начала МД расчетов обычно проводится минимизация энергии системы. Потенциальная энергия молекулярной системы представляет собой сложную функцию (гиперповерхность) в многомерном пространстве. Она имеет одну самую глубокую точку — глобальный минимум и много локальных минимумов, в которых все производные функции потенциальной энергии по координатам равны нулю и все вторые производные неотрицательны. Матрица вторых производных (гессиан) имеет неотрицательные собственные значения; только коллективные координаты, соответствующие перемещению и вращению изолированной молекулы, имеют нулевые собственные значения. В промежутках между локальными минимумами есть седловые точки, в которых гессиан имеет только одно отрицательное собственное значение. Эти седловые точки или точки перевала на поверхности потенциальной энергии позволяют системе переходить от одного локального минимума к другому.

Знание всех локальных минимумов и всех седловых точек системы могло бы позволить приближенно описать энергетическую поверхность этой системы как дискретный набор энергий этих минимумов, а динамику системы как динамику перехода между этими дискретными точками через соседние седловые точки. К сожалению, размерность конфигурационного

пространства и количество локальных минимумов обычно настолько велики, что практически невозможно получить полную картину для большинства реальных систем. Поэтому не существует ни одного метода минимизации, который бы мог гарантированно найти глобальный минимум за разумное время.

Методы минимизации энергии можно разделить на три класса:

1) Методы, требующие вычисления только самой потенциальной энергии (например, метод симплексов и его вариации). Каждый шаг делается на основе предыдущих вычислений потенциальной энергии в нескольких точках. Эти методы требуют меньшего числа операций, но сходятся медленнее, чем методы использующие информацию о производных.

2) Методы, использующие первые производные потенциальной энергии (например, метод Ньютона). Поскольку первые производные потенциальной энергии по координатам (силы) вычисляются на каждом шаге МД моделирования, этот класс методов очень удобен для использования в молекулярной динамике.

3) Методы, использующие вторые производные, которые очень хорошо сходятся в окрестности минимумов потенциальной энергии (функция квадратичного потенциала минимизируется за один шаг). Но самое главное, это то, что они требуют вычисления, хранения и обращения матриц размером  $3N \times 3N$  (для системы из  $N$  частиц), что находится за пределами возможностей большинства рассматриваемых систем. Поэтому в молекулярном моделировании этот класс методов используется очень редко.

Одним из основных методов минимизации энергии используемых в молекулярном моделировании является *метод наискорейшего спуска*. В этом методе шаги делаются в направлении градиента потенциальной энергии (т.е. в направлении действия силы) без учета предыдущих шагов. Размер шага меняется в зависимости от величины градиента, что делает спуск достаточно быстрым вдали от минимумов. Однако его сходимость в окрестности локального минимума (где градиент становится небольшим) может быть довольно медленной. Более быстро сходящийся *метод сопряженных градиентов* использует информацию, полученную на предыдущих шагах. Обычно, метод наискорейшего спуска позволяет привести систему в окрестность ближайшего локального минимума, после чего включается метод сопряженных градиентов, который уточняет положение этого минимума. В молекулярном моделировании также часто используется алгоритм *L-BFGS*, который близок к методу сопряженных градиентов, но в некоторых случаях сходится быстрее.

### 3.2.4 Алгоритм МД расчетов для сложных молекул

После приготовления начальной конформации и минимизации энергии системы можно начинать моделирование. Моделирование обычно состоит из двух стадий: дополнительного уравнивания системы методом МД (БД, СД) и продуктивного расчета для равновесной системы. Дополнительное уравнивание необходимо не только потому, что система после минимизации может находиться в не очень хорошей конформации (например, ее атомы или группы атомов могут по-прежнему перекрываться), но и потому, что минимизация производится при нулевой температуре, в то время как моделирование обычно производится при температуре порядка 300<sup>0</sup>К.

В обоих случаях общий алгоритм моделирования может быть описан следующим образом:

**а. Задать начальные условия (координаты и скорости)**

а.1. Задать положения  $r$  всех атомов системы

а.2. Задать скорости  $v$  всех атомов системы

повторить 2, 3, 4 нужное число раз

**б. Вычислить силы**

б.1. Невалентная сила, приложенная к каждому атому  $F_i$  вычисляется путем суммирования сил между парами несвязанных атомов:

$$F_i = \sum_j F_{ij}$$

б.2. К силе  $F_i$  добавляются силы валентных взаимодействий (зависят от 1..4 соседних по цепи атомов), а также закрепляющие и внешние силы (если они есть).

б.3. Вычисляются потенциальные и кинетические энергии,  $T$ ,  $P$  и т.д.

**в. Обновить конфигурацию**, то есть получить координаты

(и, если нужно, скорости) на следующем шаге

$$x_i(t+\Delta t) = 2x_i(t) - x_i(t-\Delta t) + (\Delta t^2/m)(\sum_j F_{ij})$$

**г. Вывести результат** (если нужно)

Записать в файл/файлы новые координаты, скорости, энергии,  $T$ ,  $P$  и т.д.

**д. Построить графики функций**, характеризующих статистическое и динамическое поведение системы, используя стандартные функции GROMACS и графические пакеты (например, GRACE).

### 3.2.5 Обработка результатов

Для обработки результатов необходимо вычислить различные функции координат (например, потенциальную энергию), скоростей (например, кинетическую энергию) и сил (например, вириал), которые описывают статистические и динамические свойства исследуемых систем в каждый момент времени. Для описания рассматриваемых систем обычно используются усредненные по времени значения этих функций и в частности:

1. Среднее значение величины  $Y(t)$  по времени  $t$   $0 < t < t_{max}$

$$\langle Y \rangle = \frac{1}{t_{max}} \sum_t Y(t)$$

где  $t_{max}$  это полное время МД расчета.

В молекулярном моделировании часто вычисляются средние значения таких функций как потенциальная и кинетическая энергии, а также вклады различных потенциальных функций в общую потенциальную энергию.

2. Среднеквадратичное значение величины  $Y(t)$  по времени  $t$  при  $0 < t < t_{max}$

$$\langle Y \rangle = \frac{1}{t_{max}} \sqrt{\sum_t Y^2(t)}$$

В молекулярном моделировании часто вычисляются среднеквадратичные значения различных величин, например, расстояний между атомами или группами атомов, в частности, между концами линейных полимерных молекул, среднеквадратичные значения радиусов инерции молекул и их фрагментов, а также комплексов, состоящих из двух и более молекул.

3. Функции распределения. Функцией распределения (вероятностей) случайной величины  $Y(t)$  называют функцию  $F(Y(t))$ , значение которой в точке  $y(t)$  равно вероятности события  $Y \leq y$  (то есть события, состоящего только из тех элементарных исходов, для которых  $Y \leq y$ ).

$$\langle F(Y) \rangle = P(Y \leq y)$$

Плотностью вероятности функции распределения (или дифференциальной функцией распределения)  $F(Y)$  называют функцию

$$f(Y) = \frac{d}{dy} F_Y(y)$$

которая определяет вероятность попадания значения  $Y$  в интервал  $y \leq Y \leq y+dy$ .

Функции распределения являются более полными характеристиками, чем средние и среднеквадратичные значения величин, которые являются соответственно первым и вторым моментами функций распределения.

В молекулярном моделировании часто вычисляются функции распределения и дифференциальные функции распределения, например,

- по длинам валентных связей
- по расстояниям между концами линейных полимерных или биополимерных цепей (или по расстояниям между любыми другими парами атомов или группами атомов)
- по радиусам инерции
- радиальные функции распределения между одинаковыми (или различными) типами атомов или между группами атомов.

#### 4. Временные корреляционные функции

$$C_Y(t) = \frac{1}{t_{\max}/2} \langle \sum_{t'} Y(t)Y(t+t') \rangle$$

- для длин/ориентаций валентных связей
- для радиусов инерции
- для длин/векторов между концами линейных полимерных цепей (или для расстояний между любыми другими парами атомов).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Allen, M.P. Computer simulation of liquids // Clarendon Press. - Oxford, 1987.
2. Френкель, Д. Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем: от алгоритмов к приложениям / Д. Френкель, В. Смит // Пер. с англ. и научн. ред. Иванов В.А., Стукан М.Р. – М.:Научный мир, 2013 – 578с.:105 ил. (Фундаментальные основы нанотехнологий: лучшие зарубежные учебники).
3. В. J. Alder and T. E. Wainwright, in Molecular Dynamics by Electronic Computers, In I.Prigogine, Editor, Proc. International Symposium on Transport Processes in Statistical Mechanics (Brussel, 1956), Wiley Interscience, New York, 1957. - P. 97-131.
4. Verlet, L. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules // Phys.Rev. – 1967. – V. 159. – P. 98-103
5. Rahman, A. Stillinger F.H. Molecular dynamics study of temperature effects on water structure and kinetics // J. Chem. Phys. – 1972. – V. 57. – P. 1281-1292.
6. Балабаев, Н.К., Численное моделирование движения молекул / Н.К. Балабаев, А.Г. Гривцов, Э.Э. Шноль. - Москва: Препринт ИПМ, 1972. - 38с.
7. Неелов, И.М. Уравнения движения и времена релаксации цепной макромолекулы // Дипломная работа. - ЛГУ, Ленинград: ЛГУ, 1974.
8. Балабаев, Н.К. Численное моделирование линейной полимерной цепочки. / Н.К. Балабаев, А.Г. Гривцов, Э.Э. Шноль // Докл. АН СССР. - 1975. - Т. 229. - С. 1096-1098.
9. Моделирование движения мономера в жидкости / Н.К. Балабаев, Ю.Я. Готлиб, А.А. Даринский, И.М. Неелов // Препринт Научного центра биологических исследований, Научно-вычислительный центр АН СССР. - Пушкино, 1976.
10. Ryckaert, J.P. Numerical integration of Cartesian equations of motion of a systems with constraints-molecular dynamics of n-alkanes/ J.P. Ryckaert, G. Ciccotti, H.J.C. Berendsen // J.Comput.Phys. – 1977. – V. 23. – P. 327-341.
11. Молекулярная динамика полимерной цепи из взаимодействующих звеньев/Балабаев Н.К., Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. Неелов И.М. // Высокомолек. соед. Серия А. – 1978. – Т. 20. – С. 2194-2201
12. Investigation of local motions in polymers by the method of molecular dynamics / Yu.Ya.Gotlieb, N.K. Balabaev, A.A. Darinskii, I.M. Neelov // Macromolecules. – 1980. – No. 3. – P. 602-608
13. В.Hess, D.van der Spoel, E.Lindahl et al GROMACS (Groningen Machine for Chemical Simulations), Version 4.5.4, User manual, 1991-2000, 2001-2010.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ВЫВОД НЕКОТОРЫХ УРАВНЕНИЙ ПОЛИМЕРНОЙ ДИНАМИКИ ДЛЯ МОДЕЛЕЙ РАУЗА И ЗИММА

### Динамика полимерных цепей в разбавленном растворе.

В этом приложении мы выведем некоторые формулы, описывающие динамику полимерных цепей в растворе. Мы сосредоточимся на глобальной динамике, связанной с движением цепи как целого в разбавленных растворах, в которых цепочки не перекрываются и в полуразбавленных растворах. Мы используем ранее введенные динамические модели Рауза и Зимма и покажем, как с их помощью можно получить выражения для некоторых транспортных свойств молекул, например, для коэффициента самодиффузии и вязкости, и универсальный закон, связывающий вязкость и модуль упругости при высоких частотах. Этот скейлинговый закон позволяет вывести вязкость раствора полимера также и в случае полуразбавленных растворов (перекрывания цепей).

Пусть  $R$  - это характерный размер полимерной цепи. Благодаря тепловому движению,  $R$  будет флуктуировать во времени с периодом определяемым характерным временем релаксации системы  $\tau$ . Мы можем найти общее выражение для этого глобального времени релаксации, рассматривая баланс гидродинамического трения и упругих восстанавливающих сил действующих на цепь. Хорошо известно, что величина небольшого растяжения полимерной цепи линейно зависит от приложенной к ней силы, независимо от наличия объемных взаимодействий. С одной стороны, при этом выполняется закон Гука и упругая сила  $f_{уп}$  пропорциональна расширению

$$f_{уп} = KR \quad (1),$$

где  $K$  - коэффициент упругости цепи, зависящий от ее статистических свойств. С другой стороны, сила трения  $f_{тр}$  должна быть пропорциональна скорости цепи

$$f_{тр} = \zeta \partial R / \partial t \quad (2),$$

где  $\zeta$  - гидродинамический коэффициент трения. В любой момент времени существует баланс упругих и вязких сил (то есть  $f_{тр} + f_{уп} = 0$ ), и поэтому

$$\zeta \partial R / \partial t + KR = 0 \quad (3)$$

Решение этого дифференциального уравнения  $R(t)$  экспоненциально зависит от времени  $t$

$$R(t) = R(0) \cdot \exp(-Kt/\zeta) = R(0) \cdot \exp(-t/\tau) \quad (4),$$

при этом отношение коэффициента упругости и коэффициента трения имеет смысл глобального времени релаксации  $\tau$

$$\tau = \zeta/K \quad (5).$$

Глобальное время релаксации является наибольшим характерным временем, с которым цепь флуктуирует (то есть меняет свои размеры) вследствие теплового движения. Мы не рассматриваем здесь внутренние времена релаксации, описывающие движения меньшего масштаба внутри цепи.

Как известно из полимерной статистики обратный коэффициент упругости цепи  $K^{-1}$

$$K^{-1} \cong R_o^2/kT \cong Nl^2/kT \quad (\text{в } \theta\text{-растворителе})$$

$$K^{-1} \cong R_F^2/kT \cong Nl^2/kT \quad (\text{в хорошем растворителе}) \quad (6),$$

где  $k$  - постоянная Больцмана и  $T$  - температура,  $l$  - длина звена и  $N$  - число звеньев в цепи,  $R_o$  и  $R_F$  - невозмущенный радиус цепи и радиус Флори, соответственно. Для того, чтобы получить выражение для времени релаксации  $\tau$ , мы должны указать функциональную зависимость гидродинамического коэффициента трения  $\zeta$ .

Этот коэффициент трения зависит от степени, до которой молекулы растворителя могут протекать через полимерный клубок (от степени «протекаемости» клубка).

Наиболее простой моделью полимерной цепи в полимерной динамике является модель Рауза. В модели Рауза, полимерный клубок считается полностью протекаемым, и поэтому гидродинамическими взаимодействиями между различными частями полимерной цепи пренебрегают. Поэтому гидродинамическое трение для этой модели  $\zeta$  аддитивно складывается из взаимодействий отдельных звеньев цепи с растворителем и является пропорциональным числу этих звеньев  $N$

$$\zeta = \zeta_l N \quad (7),$$

где  $\zeta_l$  - коэффициент трения одного звена. Коэффициент  $\zeta_l$  задается законом

Стокса  $\zeta_l = 6\pi\eta_s l$ , если мы считаем звено цепи сферическим шариком с

радиусом  $l$  в среде растворителя с вязкостью  $\eta_s$ . Кроме того, в модели Рауза статистика цепи предполагается гауссовой с обратным коэффициентом упругости  $K^{-1} \cong Nl^2/kT$ , так что время релаксации принимает форму

$$\tau \cong N^2 l^3 \eta_s / kT \quad (\text{для модели Рауза}) \quad (8)$$

Таким образом, свободно-протекаемая гауссова цепь имеет наибольшее время релаксации  $\tau$ , пропорциональное квадрату числа звеньев (шариков) в цепи  $N^2$  и объему шарика  $l^3$ .

Для нейтральных полимерных клубков в разбавленном растворе, предположение, что трение аддитивно и пропорционально количеству звеньев оказывается слишком сильным. Реальный полимерный клубок не является свободно протекаемым и звенья внутри клубка экранированы от потока звеньями, находящимися на поверхности клубка. Другими словами, жидкость находящаяся внутри клубка движется вместе с клубком и только звенья полимера находящиеся на его поверхности испытывают трение о растворитель. Для гидродинамического трения, испытываемого полностью непротекаемым клубком радиуса  $R$  в растворителе с вязкостью  $\eta_s$ , можно использовать закон Стокса  $\zeta = 6\pi\eta_s R$ . Модель непротекаемого полимерного клубка обычно называется моделью Зимма. Если статистика полимерной цепи при этом является гауссовой, то  $R=R_0$  и время релаксации имеет вид

$$\tau \cong R_0^3 \eta_s / kT \quad (\text{модель Зимма в тета-растворителе}) \quad (9)$$

В хорошем растворителе необходимо заменить невозмущенный радиус радиусом Флори  $R_F$ . В этом случае время релаксации имеет вид

$$\tau \cong R_F^3 \eta_s / kT \quad (\text{модель Зимма в хорошем растворителе}) \quad (10).$$

Таким образом, для модели Зимма, в обоих случаях время релаксации пропорционально объему клубка как целого.

Зная время релаксации  $\tau$ , мы можем определить транспортные свойства, такие как коэффициент самодиффузии  $D$  и вязкость раствора  $\eta$ . Для этого рассмотрим броуновское движение коллоидной частицы в растворителе. Средний квадрат смещения  $\langle r^2(t) \rangle$  (где  $\langle \rangle$  обозначает усреднение по времени) такой частицы за время  $t$  описывается уравнением Эйнштейна

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt \quad (11)$$

За время  $t = \tau$  (то есть за время равное времени релаксации), клубок диффундирует на расстояние порядка своих размеров  $R$ . Поэтому (из 11) коэффициент самодиффузии, примерно (с точностью до численного коэффициента) равен среднеквадратичному размеру цепи  $R^2$  поделенному на его время релаксации  $\tau$

$$D \cong R^2/\tau \quad (12)$$

Для свободно протекаемого гауссова клубка со временем релаксации Рауза получаем выражение для коэффициента диффузии  $D$ :

$$D \cong kT/Nl\eta_s \quad (\text{для модели Рауза}) \quad (13).$$

Это означает, что коэффициент диффузии обратно пропорционален контурной длине  $L = Nl$  и, следовательно, молекулярной массе. Такое предсказание зависимости коэффициента диффузии от молекулярной массы не согласуется с экспериментальными результатами и значит, модель Рауза неправильно описывают динамику нейтральных полимеров в разбавленном растворе. (Однако оказывается, что модель Рауза важна для описания динамики полимеров в полуразбавленном режиме, в котором цепи перекрываются и гидродинамические взаимодействия экранируются до некоторой степени).

В случае непротекаемых полимерных клубков коэффициент самодиффузии  $D$  имеет различный вид:

$$D \cong kT/\eta_s R_o \quad (\text{для модели Зимма в } \theta\text{-растворителе})$$

$$D \cong kT/\eta_s R_F \quad (\text{для модели Зимма в хорошем растворителе}) \quad (14)$$

в зависимости от качества растворителя. Следовательно коэффициент самодиффузии непротекаемого клубка в разбавленном растворе обратно пропорционален его размеру и, с учетом зависимости  $R_o$  и  $R_F$  от  $N$ , пропорционален  $N^{1/2}$  или  $N^{3/5}$  для тета- или хорошего растворителей, соответственно.

Для того чтобы вычислить вязкость разбавленного раствора полимера для непротекаемого клубка, мы можем использовать еще одно из уравнений Эйнштейна для удельной вязкости суспензии коллоидных сфер с объемной долей равной  $\phi$ :

$$(\eta - \eta_s)/\eta_s = \Delta\eta/\eta_s = 2.5\phi \quad (15)$$

(Обратите внимание, что это выражение выполняется для разбавленной суспензии с исчезающим гидродинамическим взаимодействием между

сферами; для более высоких плотностей суспензии нужно учитывать высшие члены разложения по объемным долям  $\phi$ ). Если клубки непротекаемы, то объемная доля дается выражением  $\phi = cR^3/N$  и удельная вязкость может быть представлена в виде:

$$\Delta\eta/\eta_s \cong cR^3/N \quad (\text{для модели Зимма}) \quad (16)$$

позволяющем экспериментальное определения размеров клубка  $R$ . Удельная вязкость раствора, разбавленных непротекаемых полимерных клубков пропорциональна  $N^{1/2}$  или  $N^{4/5}$  для тета или хороших условиях растворителя, соответственно. Кроме того, используя уравнения. (9) и (10), легко показать, что инкремент вязкости  $\Delta\eta$  можно представить в виде:

$$\Delta\eta \cong ckT\tau/N \quad (17)$$

Таким образом, приращение вязкости  $\Delta\eta$  пропорционально релаксационному времени  $\tau$  независимо от статистических свойств клубка.

Покажем теперь, что уравнение (17) является универсальным (и, следовательно, может быть также использовано для получения вязкости растворов полимеров в условиях перекрывания клубков). Приращение вязкости  $\Delta\eta$  может быть получено путем анализа вязкоупругого отклика раствора полимера, находящегося первоначально в покое, и подвергнутого мгновенной, постоянной сдвиговой деформации. Для очень короткого времени  $t$  после приложения сдвига, которое короче глобального времени релаксации цепи  $t < \tau$ , у полимера недостаточно времени, чтобы перестроить свои звенья и поэтому отклик является упругим. Для упругого отклика постоянная деформация  $\gamma$  равна напряжению  $\sigma$ , деленному на высокочастотный модуль упругого сдвига  $G$

$$\gamma = \sigma/G \quad (\text{для } t < \tau) \quad (18)$$

Для больших времен  $t$  полимерный раствор начнет течь, и деформация станет зависящей от времени с ньютоновским наклоном

$$\partial\gamma/\partial t = \sigma/\Delta\eta \quad (\text{для } t > \tau) \quad (19)$$

который определяется инкрементом вязкости  $\Delta\eta$ . Из (19) следует, что  $\gamma = (\sigma/\Delta\eta)t$  при  $t > \tau$ . Из равенства значений  $\gamma$  в точке  $t = \tau$ , то есть из  $(\sigma/\Delta\eta)t = \sigma/G$  можно получить:

$$\Delta\eta \cong G \tau \quad (20)$$

Мгновенный, высокочастотный упругий отклик раствора полимера на приложенное напряжение (сила на единицу площади) является величиной обратной сжимаемости  $G = -(\partial V/\partial \Pi)/V$ . Применяв закон Вант-Гоффа  $\Pi = c\kappa T/N$  получим для модуля упругости выражение:

$$G = (c/N)\kappa T \quad (21)$$

которое сразу же приводит нас к уравнению (17) независимо от степени протеканности полимерного клубка и качества растворителя. Уравнение (21) показывает, что модуль упругости определяется произведением числа динамических единиц  $c/N$ , приходящихся на единичный объем умноженному на тепловую энергию  $\kappa T$ . Последнее выражение носит общий характер и оказывается наиболее полезным для расчета вязкости и при больших концентрациях в условиях перекрывания клубков.

Используя общее уравнение  $\Delta\eta = c\kappa T\tau/N$  (для динамически независимых цепей) и уравнения для глобального времени релаксации (31), мы можем вычислить удельную вязкость полностью протекаемой гауссовой цепи в разбавленном растворе.

$$\Delta\eta/\eta_s \cong c l R_o^2/N \quad (\text{для модели Рауза}) \quad (22)$$

Вследствие протеканности клубка, вязкость пропорциональна квадрату размера клубка, а не его объему. Тем не менее, как уже упоминалось ранее, реальные полимерные цепи в разбавленных растворах являются непротекаемыми и поэтому уравнение (22) имеет небольшое практическое значение.

### **Динамика незацепленных цепей в полуразбавленном растворе.**

Рассмотрим теперь динамику нейтральной полимерной цепи в растворе при увеличении концентрации. При увеличении концентрации цепи взаимопроникновение цепей друг в друга начинается при критической концентрации перекрывания  $c^*$ . В полуразбавленном режиме цепи можно рассматривать как последовательности  $N/g$  блобов размер  $\xi$ . Флуктуации плотности блоба, и силы, действующие на блобы оказываются малыми из-за того, что блобы плотно упакованы и заполняют все пространство. Соответственно, статистика полимерных цепей остается идеальной (т.е. гауссовой) и поэтому размер цепи равен  $R = (N/g)^{1/2}\xi$ . С динамической точки зрения, можно сказать, что гидродинамические силы быстро затухают за пределами корреляционной длины, а значит, цепи блобов должны вести себя, так же как Раузовская цепь (свободно-сочлененная цепь с гауссовой статистикой). Тем не менее, с увеличением концентрации

цепей блобы постепенно начинают перекрываться, и динамика рассматриваемой цепи будет серьезно заторможена наличием других цепей. Для того чтобы оценить этот эффект, необходимо рассмотреть различные виды взаимодействий между цепями блоба в полуразбавленном режиме.

Есть два типа межцепных взаимодействий зацепленные и незацепленные. В случае незацепленных взаимодействий цепи блобов могут свободно перемещаться по отношению друг к другу и эффект взаимодействий не выходит за рамки быстрого затухания гидродинамических сил за пределами блоба, как обсуждалось выше. Эта ситуация отличается для так называемых зацепленных взаимодействий (зацеплений). Зацепленные топологические ограничения налагаемые зацеплениями, являются следствием того факта, что цепи не могут пересекать друг друга. В результате "боковое" смещение тестовой цепи при наличии зацеплений оказывается запрещенным. Тестовые цепи могут двигаться только вдоль осевой линии (примитивного пути) образованного "трубкой" зацеплений. Эта змееподобное, диффузионное движение полимерной цепи вдоль примитивного пути, как правило, называют рептацией. Данные зацепления перестают действовать только после того как цепь продиффундирует (выползет) из своей первоначальной трубки, и заползет в новую трубку образованную другими перепутанными цепями.

К сожалению, не так много известно об образовании зацеплений и их концентрации. В целом, можно сказать, что для того, чтобы получить зацепления определенное количество цепей должно перекрываться. Эффекты зацепленности, таким образом, начинаются при концентрациях  $c^e \cong nN/R^3$ . Для нейтральных полимеров, с концентрацией перекрывания  $c^* \cong l^{-3} N^{4/5}$  и размерами полуразбавленной цепи  $R \cong N^{1/2} l (cl^3)^{-1/8}$  можно получить выражение

$$c^e \cong n^{8/5} c^* \quad (23)$$

Заметим, что число  $n$  не является универсальным параметром и зависит от химической структуры и, возможно, от заряда полимера. Из экспериментальных исследований, значение  $n$  было оценено в диапазоне от 3 до 10, при этом нижняя граница, относится к ДНК. Существует соответственно диапазон промежуточных (полуразбавленных) концентраций, в котором эффекты зацеплений остаются неважными. В этом диапазоне, тестовая цепь блоба движется по Раузу как одна динамическая единица. Далее мы рассмотрим динамику в этом полуразбавленном режиме без учета зацеплений.

В диапазоне концентраций  $c^* < c < c^e$ , гидродинамические взаимодействия экранируются на расстояниях больше, чем длина корреляции  $\xi$  и цепи в блобах ведут себя как цепи Рауза с временем

релаксации определяемым уравнением (4). Поскольку существует  $N/g$  блобов размера  $\xi$  в расчете на одну цепь, время релаксации принимает форму

$$\tau \cong (N/g)^2 \xi^3 \eta_s / \kappa \quad (c^* < c < c^e) \quad (24)$$

С учетом статических результатов для размера блока и числа связей в блобе,  $\xi \cong l (cl^3)^{-3/4}$  и  $g \cong l (cl^3)^{-5/4}$  соответственно, получаем для глобального времени релаксации

$$\tau \cong l^3 (cl^3)^{1/4} N^2 \eta_s / \kappa T \quad (c^* < c < c^e) \quad (25)$$

Обратите внимание, что время релаксации возрастает с концентрацией  $c$  в степени  $1/4$  и пропорциональна квадрату числа звеньев, то есть квадрату молекулярной массы. Внутри блока, присутствует полное гидродинамическое взаимодействие между сегментами полимерной цепи (непротекаемая цепь) и время релаксации  $\tau_\xi$  этого подраздела дается формулами Зимма. (5) или (6), в зависимости от статистики цепи. Используя  $\tau_\xi \cong (N/g)^2 \xi^3 \eta_s / \kappa T$  мы можем записать время релаксации в виде

$$\tau \cong (N/g)^2 \tau_\xi \quad (c^* < c < c^e) \quad (26)$$

где мы описываем, динамику незацепленной нейтральной цепи в полуразбавленном режиме как Зиммовскую динамику до длины корреляции  $\xi$  и как Раузовскую динамику, для последовательности  $N/g$  блобов размером  $\xi$ .

Зная время релаксации  $\tau$ , мы можем рассчитать транспортные свойства, такие как коэффициент самодиффузии и вязкость. Коэффициент самодиффузии  $D$  можно вычислить, учитывая тот факт, что цепь движется на расстояние порядка своих размеров  $R$  в течение времени  $\tau$ . Используя уравнение  $D \cong R^2/\tau$  вместе с  $R \cong N^{1/2} l (cl^3)^{-1/8}$  и уравнение (25) для времени релаксации можно получить скейлинговую зависимость

$$D \cong (Nl)^{-1} (cl^3)^{-1/2} \kappa T / \eta_s \quad (c^* < c < c^e) \quad (27)$$

Таким образом, коэффициент самодиффузии незацепленного, нейтрального полимера обратно пропорционален длине его контура  $L = Nl$  и обратно пропорционален квадратному корню из концентрации полимера. Пропорциональность обратной длине контура является признаком Раузовского поведения, вследствие экранирования гидродинамических взаимодействий в полуразбавленном режиме.

Для вывода формулы для вязкости, важно понимать, что в незацепленном режиме каждая цепь двигаться, как одна динамическая единица. Соответственно, модуль упругости (тепловая энергия  $kT$  на динамическую единицу) по-прежнему задается формулой  $G = (c/N) kT$ . Тогда с учетом того, что  $\Delta\eta = ckT\tau/N$  для динамически независимых цепей и того, что релаксационное время имеет вид (25) можно получить

$$\Delta\eta/\eta_s \cong N(ct^3)^{5/4} \quad (c^* < c < c^e) \quad (28)$$

**Миссия университета** – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

---

### **КАФЕДРА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА**

Кафедра химии входила в состав первых 14 кафедр ЛИТМО, сформированных в 1930 году. В 1930–1960 годах кафедра работала в рамках факультета Точной механики; в период деятельности Инженерно-физического факультета (ИФФ) с 1946 года по 1954 год кафедра входила в состав ИФФ. С 1933 года – кафедру возглавлял известный специалист в области оптического стекла профессор В.Г. Воано, позже – известный русский ученый-химик профессор С.А. Щукарев. С 1954 по 1972 год кафедру возглавлял доцент Г.С. Кошурников.

С момента второго рождения инженерно-физического факультета в 1976 г. кафедра химии вошла в его состав. В это время на кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

В последующие годы сотрудники кафедры, прежде всего, профессора Новиков А.Ф. и Успенская М.В., существенно переработали методику преподавания курса химии, адаптировав ее к активно внедрявшейся тогда в Университете системе дистанционного обучения. В результате, преподавание курса химии в Университете ИТМО вышло на новый более высокий уровень.

В дальнейшем на кафедре под руководством профессора М.В. Успенской активно развивалось научно-техническое направление в области химии и физики сорбирующих полимерных материалов и наноконкомпозитов. В частности, на основе акриловых супервлагоабсорбентов разработан ряд новых материалов многофункционального назначения: сенсоры, жидкие линзы, раневые повязки, искусственные почвы для сельского хозяйства, огнестойкие конструкционные элементы и др.

В связи с этим в 2011 году данная кафедра (исторически – кафедра химии) позиционировала себя как отдельное структурное подразделение Национального исследовательского университета ИТМО в качестве

кафедры “Информационных технологий топливно-энергетического комплекса”.

С переходом отечественных предприятий на международные стандарты продукции, повышением требований к охране окружающей среды и внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга, с 2008 года в рамках направления «Техническая физика» кафедра проводит подготовку магистров и бакалавров по профилю «Физико-технические аспекты аналитического приборостроения».

Подготовка включает в себя следующие разделы:

- Компьютерные комплексы для автоматизированного контроля физических, химических, механических, термических, реологических и некоторых других свойств нефтяного сырья и продуктов нефтепереработки;

- Встроенные микропроцессорные комплексы для управления технологическими процессами и измерением широкого круга параметров энергетических установок и систем энергоснабжения;

- Физико-математическое моделирование технологических процессов нефтепереработки и топливно-энергетического комплекса;

- Информационно-аналитические системы и комплексы различного профиля, адаптированные под специфические условия работы на предприятиях ТЭК.

Уникальная программа обучения сочетает фундаментальную подготовку в области информационных систем, физической оптики, молекулярной спектроскопии, аналитической и физической химии, компьютерной метрологии, общехимической технологии и автоматике.

В рамках специальных дисциплин изучаются приборы и методы контроля качества продукции и принципы построения автоматизированных анализаторных систем для предприятий ТЭК, нефтяной и химической промышленности.

Такие системы как основа информационных технологий контроля качества и мониторинга безопасности могут успешно применяться практически на всех предприятиях и лабораториях химического и нефтехимического профиля, а также в металлургической, пищевой и фармацевтической промышленности.

Выпускники кафедры имеют широкие перспективы трудоустройства в современных крупных компаниях ТЭК, таких как Роснефть, ПТК, Газпром, Киришинефтеоргсинтез, Лукойл, ТНК-ВР, а также на предприятиях и лабораториях пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Практика эксплуатации предприятий ТЭК подтверждает необходимость создания и применения эффективных систем контроля за безопасностью и систем экологического мониторинга.

В связи с этим с 2011 года были разработаны и открыты бакалаврская и магистерская программы по направлению подготовки 241000 " Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии ". Основной целью образовательной магистерской программы "Информационные ресурсосберегающие технологии и экологические аспекты на предприятиях ТЭК" является подготовка высококвалифицированных специалистов, соответствующих современным требованиям к выпускникам вуза, с учетом потребностей рынка труда Санкт-Петербурга и регионов России. Будущие магистры будут способны использовать информационные технологии и математическое моделирование для описания различных физических и физико-химических процессов, для контроля качества продукции нефтепереработки, работать на современном оборудовании в научных, научно-производственных и производственных лабораториях по исследованию выпускаемой продукции и т.д.

Основными направлениями научной деятельности в рамках магистерской программы являются:

- Создание приборов и датчиков физических величин и физико-химических параметров углеводородного сырья и продуктов (в том числе на основе нанотехнологий);
- Разработка приборов для измерения параметров качества нефтепродуктов и пищевых продуктов на основе компьютерных технологий;
- Создание эффективных информационных систем контроля качества продукции и коммерческого учета на предприятиях ТЭК на основе приборов и устройств различного назначения;
- Создание эффективных информационных систем мониторинга безопасности эксплуатации объектов ТЭК.

Подготовка магистров ведется с участием ряда промышленных предприятий, научно-производственных объединений, научно-исследовательских институтов и вузов Санкт-Петербурга, что дает возможность получить отличные знания и неоценимый опыт в различных сферах деятельности: производственной, научно-исследовательской, административной и т.д.

Биотехнология и биоинженерия являются приоритетными направлениями современной науки и промышленного производства. Продукты биотехнологии и биоинженерии востребованы в медицине, фармации, биологии, и других высокотехнологичных отраслях народного хозяйства. Разработка новых источников энергии, создание биосовместимых материалов и синтез биологически активных веществ – главные составляющие этих двух наук и отраслей производства. В частности, интенсивно развиваются производство и применение ферментов в переработке различных видов сырья и в получении

биопрепаратов. Ферментные технологии имеют преимущества с экономической, технологической и экологической точек зрения, поэтому годовой оборот ферментных препаратов составляет десятки миллионов долларов США и он непрерывно растёт. По объёму производства ферментные препараты занимают третье место после аминокислот и антибиотиков. Ферментативные процессы, применяемые в технологиях, аналогичны природным, но они более безопасны и для здоровья человека и для окружающей среды.

Развитие этих отраслей сдерживается недостатком специалистов высшего уровня, подготовленных в области информационного обеспечения и средств измерения живых систем и биологических структур.

Для решения проблемы подготовки магистров на стыке информационных технологий, биологии и инженерии объединены усилия двух кафедр: Кафедра химии и молекулярной биологии ИХиБТ и кафедра ИТТЭК, имеющих опыт подготовки специалистов бакалавров и магистров в информационных технологиях и биотехнологии.

В учебный план предлагаемой программы включены, наряду с общеобразовательными, дисциплины по информационной, биологической, химической, технологической подготовке и ряду других отраслей знаний, необходимых в подготовке специалистов заявленного уровня.

В настоящее время на каф. ИТТЭК под руководством проф. Успенской М.В., ведутся работы по направлениям, связанных с созданием материалов для фармакологии и регенеративной медицины, предметов санитарно-гигиенического назначения, а также биосовместимых и биодеградируемых материалов.

Также на кафедре под руководством проф. Неелова И.М. активно развивается моделирование полимеров и биополимеров, начиная от структуры веществ и физико-химических процессов, протекающих в живых организмах до физико-механических и эксплуатационных характеристик материалов и биосистем.

Профессорско-преподавательский состав на кафедре насчитывает 18 человек, из них 6 профессоров и докторов наук.

В настоящее время на базе кафедр НИУ ИТМО создан Международный научно-исследовательский институт биоинженерии, возглавляемый проф. М.В. Успенской, что значительно расширяет экспериментальную базу и научный потенциал кафедр и способствует повышению уровня подготовки кадров высшей категории.

В настоящее время на кафедре трудятся 18 преподавателей, шестеро из них являются докторами наук, профессорами, признанными на международном уровне, членами ученых советов в России и за рубежом.

Борисов Олег Викторович  
Жулина Екатерина Борисовна  
Полоцкий Алексей Александрович  
Даринский Анатолий Анатольевич  
Неелова Игорь Михайлович

**Основы физики макромолекул**

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно–издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

**Редакционно-издательский отдел**  
**Университета ИТМО**  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49