

На правах рукописи

Ширванянц Давид Григорьевич

Компьютерное моделирование гребнеобразных полимеров

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь-2000

Работа выполнена в Тверском государственном университете

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор Халатур П.Г.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор Самсонов В.М.

кандидат физико-математических наук,
доцент Иванов В.А.

Ведущая организация:

Институт химической физики РАН

Защита состоится 4 мая 2000 г. в 15.30 на заседании диссертационного совета Д 063.97.02 Тверского государственного университета по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок 35, аудитория 226

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Тверского государственного университета

Автореферат разослан 4 апреля 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Щербакова Щербакова Т.А.

Халатур

2008-4
7501

2652809

Актуальность работы. В последние годы полимерные материалы, помимо традиционных областей применения, получают распространение в наиболее передовых современных технологиях. В частности, интерес к высокомолекулярным соединениям проявляется в молекулярной микроэлектронике, в медицине, рассматриваются возможности их применения для решения различных прикладных задач, направленных на создание "механизмов" с размерами порядка отдельных молекул. Если ранее полимеры рассматривались главным образом как конструкционные материалы и адсорбенты, и интерес сосредотачивался главным образом на полимерах линейного строения, то в настоящее время большее внимание привлекают макромолекулы сложной архитектуры. Такие соединения часто обладают необычными механическими, электрическими, оптическими и другими свойствами.

К числу полимеров сложного химического строения относятся гребнеобразные полимеры. Такие макромолекулы способны проявлять нетривиальное конформационное поведение, резко отличающееся от известного для линейных цепей. Химическая природа звеньев основной и боковых цепей, как правило, резко различается. Кроме того, боковые цепи могут включать в себя различные ассоциирующие группы. За счет несовместимости звеньев основной и боковых цепей либо в результате возникновения ассоциативных связей гребнеобразные сополимеры способны самоорганизовываться в растворах и расплавах в сложные супрамолекулярные ансамбли. Интересные картины самоорганизации демонстрируют гребнеобразные комплексы, возникающие в результате нековалентного связывания молекул поверхностно-активных веществ с полимерными цепями. В литературе появились экспериментальные данные, свидетельствующие, что подобные системы способны функционировать как нанометровые устройства с перестраиваемой микроархитектурой, что создает серьезные предпосылки для создания молекулярных триггеров. Обсуждаются также варианты использования гребнеобразных сополимеров в качестве основного элемента искусственной мышцы. Все это требует углубленного теоретического исследования конформационных свойств отдельных гребнеобразных макро-

молекул и характеристик соответствующих молекулярных ансамблей. Важную роль могут сыграть здесь методы компьютерного моделирования. Однако высокая сложность химического строения гребнеобразных макромолекул затрудняет использование традиционных моделей и методов компьютерной имитации. Поэтому весьма важной становится разработка новых эффективных подходов к численному моделированию полимеров сложной архитектуры. Сказанное выше определяет актуальность темы диссертации.

Общей целью работы является разработка нового эффективного метода компьютерного моделирования полимеров сложной архитектуры и его применение к исследованию конформационного поведения одиночных гребнеобразных макромолекул, а также процессов структурообразования в концентрированных растворах таких молекул, содержащих ассоциирующие группы.

Конкретные задачи включают в себя:

- ✓ разработку и программирование нового метода моделирования полимеров, а также подтверждение его пригодности для описания равновесных и динамических свойств полимерных систем;
- ✓ изучение конформационных характеристик одиночной разветвленной (гребнеобразной) макромолекулы в разбавленном растворе;
- ✓ исследование конформационного поведения гребнеобразных макромолекул, адсорбированных на плоской поверхности;
- ✓ моделирование процессов самоорганизации в системе разветвленных макромолекул с ассоциирующими группами.

Научная новизна определяется тем, что в работе впервые:

- ✓ предложен новый эффективный алгоритм компьютерной имитации полимеров, основанный на решеточной модели "флуктуирующих связей" и принципе клеточного автомата;
- ✓ уточнены скейлинговые зависимости размеров гребнеобразной макромолекулы и подтверждена пригодность метода скейлинга для описания свойств разветвленных полимеров с высокой плотностью боковых цепей;

- √ обнаружены и детально исследованы необычные конформации гребнеобразных макромолекул, адсорбированных на плоской поверхности;
- √ изучены процессы самоорганизации (микрофазное разделение) в системе гребнеобразных сополимеров с ассоциирующими группами.

Достоверность представленных результатов подтверждается их сравнительным анализом с имеющимися (в ряде случаев) данными независимых компьютерных и физических экспериментов и предсказаниями существующих аналитических теорий.

Практическая значимость работы определяется повышенным интересом к выбранным объектам исследования в современных технологиях. Поскольку методы компьютерного моделирования обладают прогнозирующей силой, то результаты данной работы могут быть полезны при постановке и интерпретации соответствующих физико-химических экспериментов. Ряд конкретных результатов диссертации и методических разработок вошли в изданное учебное пособие по методам компьютерного моделирования, которое используется при подготовке студентов соответствующих специальностей в Тверском государственном университете и Московском государственном университете.

Апробация работы.

Основные положения работы докладывались на XIII Международном семинаре по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Тверь, 1997), на научных семинарах в Институте синтетических полимерных материалов (Москва, 1999) и университете г. Ульм (Ульм, Германия, 1999).

По материалам диссертации опубликовано 5 печатных работ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав и выводов. Работа изложена на 135 страницах, содержит 43 рисунка, а также список цитируемой литературы из 109 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертации, сформулированы решаемые вопросы, отмечены практическая значимость и новизна полученных результатов.

Метод решеточной молекулярной динамики

В первой главе описана новая схема компьютерной имитации полимеров, основанная на решеточной модели макромолекулы и принципах клеточного автомата. Для проверки развитого подхода выполнено численное моделирование ряда двух- и трехмерных полимерных систем (изолированных макромолекул, полимерных растворов и расплавов). В частности, рассмотрена динамика отдельной полимерной цепи в условиях свободного протекания полимерного клубка растворителем, гидродинамическое поведение гибкоцепных макромолекул в разбавленном растворе, исследована равновесная структура и коллективная динамика полуразбавленных растворов и расплавов. Результаты выполненных расчетов сопоставлены с предсказаниями имеющихся аналитических теорий. Показано, что предложенная модель "решеточной молекулярной динамики" (РМД) дает качественно правильное описание широкого круга равновесных и динамических свойств полимерных систем и по своей вычислительной эффективности существенно превосходит известные имитационные методы молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК). Ниже дается описание предлагаемого алгоритма.

Будем считать, что в общем случае речь идет о бикомпонентной системе, состоящей из цепочечных макромолекул и низкомолекулярного растворителя. Для идентификации компонентов используются индексы p и s , соответственно. Дискретизация пространства предполагает, что система вписана в правильную решетку, в качестве которой далее рассматривается либо двумерная квадратная решетка ($d=2$), либо трехмерная простая куби-

ческая решетка ($d=3$). Следовательно, d -мерный объем V , занятый системой, покрыт регулярной сеткой из $L^d = V/\sigma^d$ узлов, где L – линейный размер решетки, σ – ее шаг (принятый за единицу длины). Обозначим через Φ_p и Φ_s фиксированные доли решеточных узлов, занятых полимером и растворителем. Оставшаяся доля мест ($\Phi_v = 1 - \Phi_p - \Phi_s$) отвечает решеточным вакансиям.

В имитационной модели простого клеточного автомата (например, в игре Гарднера "Жизнь") динамика системы определяется сменой состояний решеточных узлов в соответствии с заданным алгоритмом, причем состояние данного узла зависит только от его ближайшего (локального) окружения. При моделировании решеточного газа используют более сложные эволюционные правила; они определяются как локальным окружением частицы, так и ее "внутренним состоянием", которое отождествляется со скоростью v . В случае полимерной системы необходимо дополнительно учитывать связанность частиц в цепи. В данной работе это делается на основе решеточной полимерной модели с "флуктуирующими связями" (МФС) [Кармезин и Кремер].

Полимерная цепь представляет собой последовательность из N идентичных частиц (звеньев), соединенных $N-1$ эффективными связями. Будем считать, что отдельное звено занимает один узел решетки (который далее будет называться центральным узлом частицы), а также все 3^d-1 ближайших к нему узлов. Допускаются однако "соприкосновения" частиц, т.е. расстояния между их центрами $r=2$. Благодаря соответствующему подбору максимального расстояния b_{\max} между центрами связанных звеньев i и $i+1$ ($i = 1, 2, \dots, N-1$) исключается возможность пересечения цепей. Длина связи b может изменяться в пределах от 2 до $\sqrt{13}$ ($d=2$) или от 2 до $\sqrt{10}$ ($d=3$) решеточных единиц σ . Соответственно допускается 36 ($d=2$) или 108 ($d=3$) векторов связей различной длины:

$b_{2d} \in \{2, \sqrt{5}, \sqrt{8}, 3, \sqrt{10}, \sqrt{13}\}$ и $b_{3d} \in \{2, \sqrt{5}, \sqrt{6}, 3, \sqrt{10}\}$. Предполагается, что отдельная частица растворителя (мономер) эквивалентна полимерному звену. В общем случае система состоит из n цепей длины N и n_s частиц растворителя ($N=1$). В ячейке с периодическими граничными условиями находится $nN+n_s$ частиц. Соответствующие объемные доли равны $\Phi_p = nN(2\sigma/L)^d$ и $\Phi_s = n_s(2\sigma/L)^d$.

Будем характеризовать состояние данной частицы i двумя наборами чисел $\{\mathbf{r}\}_i$ и $\{\mathbf{v}\}_i$, первый из которых отождествляется с координатами частицы, а второй – с ее скоростью. При этом, говоря о состоянии полимерного звена или частицы растворителя, мы предполагаем, что параметры $\{\mathbf{r}\}_i$ и $\{\mathbf{v}\}_i$ относятся только к их центральному узлу. Состояния решеточных вакансий (незанятых узлов) определяются соответствующими позициями $\{\mathbf{r}\}$. В ряде случаев вакансии удобно рассматривать как виртуальные частицы; тогда им приписываются некоторые дополнительные характеристики (см. ниже). Смену состояний можно трактовать как результат "движений" частиц на решетке и их "соударений" друг с другом (кавычки здесь используются, чтобы подчеркнуть условность использованных терминов; с позиций модели клеточного автомата в системе реально нет никаких движений, меняются лишь состояния решеточных узлов). Приняв такую точку зрения, будем считать, что частицы перемещаются на квадратной (кубической) решетке с единичной скоростью v в направлении α [$\alpha = \pm x, \pm y$ ($d=2$) или $\alpha = \pm x, \pm y, \pm z$ ($d=3$)] от центрального узла, занятого данной частицей, к одному из ближайших четырех (при $d=2$) или шести (при $d=3$) узлов. Перемещение частицы i приводит к изменению ее координат $\{\mathbf{r}\}_i$. Однако скорости $\{\mathbf{v}\}_i$ остаются прежними до тех пор, пока не произошло "упругое столкновение" с другой частицей j . Столкновение пары частиц i и j случается тогда, когда расстояние между их центрами r_{ij} принимает хотя бы одно из следующих значений:

$$\begin{cases} r_{ij} < 2 & \text{для любых пар } i \text{ и } j \text{ (} d = 2,3 \text{)} \\ r_{ij} = b_{\max} & \text{для связанных в цепь пар } i \text{ и } j \text{ (} d = 2,3 \text{)} \\ r_{ij} = \sqrt{8} & \text{для связанных в цепь пар } i \text{ и } j \text{ (} d = 3 \text{)} \end{cases} \quad (1)$$

Дополнительное условие столкновения $r_{ij} = \sqrt{8}$, введенное для трехмерной цепи, обусловлено тем, что соответствующая длина связи $b = |r_i - r_j|$ запрещена по топологическим причинам. Законы столкновения на дискретной решетке определяют правила изменения внутреннего состояния занятых узлов $\{v\}$. Эти правила столкновения могут быть записаны как

$$v_{\alpha i} \leftrightarrow v_{\alpha j} \quad \text{для частиц } i \text{ и } j, \text{ удовлетворяющих условию (1)}. \quad (2)$$

Иными словами, частицы движутся свободно вдоль направления α до тех пор, пока их положения не приводят к столкновению, определяемому условиями (1). При выполнении хотя бы одного из условий (1) считается, что между данными частицами произошло упругое соударение, и частицы обмениваются скоростями согласно (2). Таким образом, при всех столкновениях импульс и кинетическая энергия сохраняются.

Во всех описываемых далее расчетах частицы имеют ненулевые скорости, причем $v \cdot v^T = 1$. Это означает, что в системе нет покоящихся частиц, а движения вдоль диагоналей решетки запрещены. Разумеется, можно выбрать гораздо более сложные правила обмена скоростями (приводящие, например, к остановке одной из сталкивающихся частиц). Однако здесь вполне можно ограничиться рассмотрением предельно упрощенных правил, которые тем не менее приводят к вполне адекватным результатам.

На каждом шаге вычислительной схемы делается попытка переместить все частицы в соответствующих направлениях α , определяемых набором внутренних состояний $\{v\}$. Между столкновениями частицы движутся свободно по прямой. При столкновении соударяющиеся частицы обмениваются скоростями согласно условию (2), но остаются на прежнем

месте до следующего шага. Такая последовательность действий повторяется многократно. В результате изменения состояний частиц и решеточных вакансий происходит эволюция системы.

Вариантом описанной выше модели является модель, в которой частицы системы помещаются в "термостатирующую ванну". При этом можно считать, что роль термостата играют решеточные вакансии, которым приписываются случайные наборы внутренних состояний $\{v\}$; Такая физическая картина равноценна столкновениям между "реальными" частицами и виртуальными частицами термостата. Тогда скорость данной частицы, соседствующей хотя бы с одной вакансией, изменяется с некоторой вероятностью γ . Каждое случайное столкновение – это мгновенное событие, влияющее только на скорость "реальной" частицы. После этого частица движется со своими новыми скоростями. При $\gamma=0$ система ведет себя в соответствии с обычными правилами дискретной столкновительной динамики, рассмотренными ранее. Легко понять, что предельный случай $\gamma \rightarrow 1$ соответствует стандартной схеме МК. При $\gamma > 0$ кинетическая энергия сохраняется при всех столкновениях, но поскольку в модели имеют место флуктуации направлений скоростей, сохраняется лишь средний импульс. Оказывается, что в случае частых "виртуальных столкновений" (при $\gamma \approx 1$) резко снижается скорость, с которой частицы обходят конфигурационное пространство. С другой стороны, при $\gamma=0$ возникает другое неудобство: вычисленные траектории не всегда эргодичны, особенно когда система содержит долгоживущие колебательные моды, слабо связанные друг с другом. Подобная ситуация типична в случае отдельной трехмерной макромолекулы в отсутствие растворителя. При $\gamma > 0$ отмеченная проблема не возникает благодаря случайным изменениям скоростей частиц. Расчеты показали, что в большинстве случаев значение $\gamma=0.1$ является близким к

оптимальному. Для двумерных систем эффекты неэргодичности отсутствуют даже при $\gamma=0$.

В качестве начальной конфигурации системы выбирается произвольная конфигурация без перекрывания частиц ($r \geq 2$) и с допустимыми значениями длин межзвенных связей. Скорости частиц задаются случайными по направлению, но так, чтобы одновременно выполнялись два условия

$$\begin{cases} \sum_i v_{\alpha i} = 0 \\ \sum_i |v_{\alpha i}| \neq 0 \end{cases} \quad (3)$$

$\alpha=x,y \ (d=2); \ \alpha=x,y,z \ (d=3)$

где суммирование вдоль одного из направлений решетки α ведется по всем частицам, присутствующим в системе. Первое условие означает равенство нулю суммарных проекций момента. Второе условие предполагает, что по каждому из направлений α должны присутствовать ненулевые скорости. Выполнение этих условий является необходимым при моделировании динамики системы в отсутствие "виртуальных столкновений" ($\gamma=0$). Очевидно, что одновременное выполнение двух условий (3) возможно лишь тогда, когда общее число частиц в системе кратно $2d$. При моделировании цепей заданной длины такое требование может быть удовлетворено путем добавления в систему необходимого числа мономерных частиц.

Алгоритм РМД легко допускает обобщение на случай введения дополнительных взаимодействий (помимо взаимодействия исключенного объема) между мономерами. Для этого необходимо приписать каждому мономеру некоторую потенциальную энергию $U(\mathbf{r})$, зависящую от его позиции и окружения. Тогда вероятность очередного перехода определяется как $P(\{\mathbf{r}\} \rightarrow \{\mathbf{r}'\}) = \min[1, \omega(\{\mathbf{r}\} \rightarrow \{\mathbf{r}'\})]$, где $\omega(\{\mathbf{r}\} \rightarrow \{\mathbf{r}'\}) = \exp\{[U(\{\mathbf{r}'\}) - U(\{\mathbf{r}\})]\}$, а $U(\{\mathbf{r}\})$ и $U(\{\mathbf{r}'\})$ – потенциальные энергии системы $U = \sum_{\alpha < \beta} u(r_{\alpha\beta})$, соответствующие исходной $\{\mathbf{r}\}$ и новой конфигурации $\{\mathbf{r}'\}$. Таким обра-

зом, начав с исходной конфигурации системы $\{r\}$, генерируется последовательность следующих $\{r'\}$, $\{r''\}$,... в соответствии со стандартной схемой Метрополиса-Теллера. Многочисленные расчеты, представленные в диссертации, показали, что предложенная схема РМД дает правильные результаты при расчете широкого круга равновесных и динамических свойств полимеров.

Эффективность метода компьютерной имитации можно оценить исходя из скорости, с которой моделируемая система приближается к равновесному состоянию, а также из скорости "зондирования" конфигурационного пространства. Выполненные тесты свидетельствуют, что по этим и некоторым другим критериям, вычислительная эффективность метода РМД может на порядок превосходить известные решеточные методы МК. В работе дано объяснение наблюдаемых различий. Обсуждаются также ограничения развитой методики.

Гребнеобразные макромолекулы в разбавленном растворе

Рассматриваются гребнеобразные полимеры, у которых точки ветвления равномерно распределены вдоль главной цепи и к каждому звену главной цепи прикреплено не более одной боковой цепи. Схематическое представление об описанной макромолекуле дано на рис. 1.

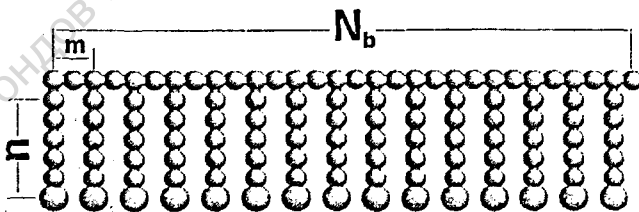


Рис. 1. Молекула гребнеобразного полимера

В настоящее время существуют теоретические работы, в которых на основе скейлингового подхода рассматриваются конформационные свойства гребнеобразных полимеров в разбавленном растворе [Бирштейн и со-

авт., Фредриксон, Рауль и Борисов]. В этих работах были сделаны предсказания касательно средних размеров главной и боковых цепей макромолекулы. Однако следует иметь в виду, что данные аналитические теории опираются на многочисленные и не всегда оправданные упрощения. В частности, по сравнению с теоретическим описанием реальные гребнеобразные полимеры имеют существенно более короткие цепи ($\sim 10\text{-}10^2$ мономерных звеньев). Кроме того, некоторые теоретические предсказания противоречат друг другу. В этой ситуации очевидной становится необходимость применения компьютерного моделирования.

Было исследовано поведение гребнеобразных макромолекул, состоящих из главной цепи длины N_b , к которой прикреплено n боковых цепей из n звеньев. Помимо таких обычных конформационных характеристик, как средние размеры цепей, которые изучались в существующих теоретических работах, были также рассмотрены другие характеристики, в частности локальная фрактальная размерность цепей, интенсивность рассеяния излучения (внутримолекулярный структурный фактор), временные автокорреляционные функции и др.

На рис. 2 показана типичная "мгновенная фотография" структуры гребнеобразного полимера, полученная в ходе расчета. Данный рисунок отражает сильную вытянутость молекулы гребнеобразного полимера.

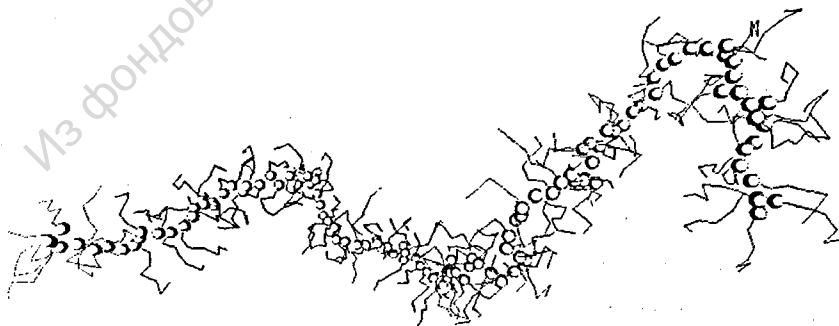


Рис. 2. "Моментальная фотография" гребнеобразной макромолекулы с главной цепью из 120 звеньев

Для простейшей проверки скейлингового поведения полимера, необходимо построить зависимость среднеквадратичного размера цепи от числа мономерных звеньев. С этой целью был рассчитан среднеквадратичный радиус инерции $R_g \equiv \sqrt{\langle R_g^2 \rangle}$ главной цепи полимера, содержащей различное число звеньев N_b при постоянной плотности пришивки боковых цепей δ . На рис. 3 показан типичный график зависимости R_g от N_b при $\delta = 1$ и $n = 6$. Анализ степенной скейлинговой зависимости $R_g = AN_b^\nu$ показал, что при $N_b > 45$ $R_g \sim N_b^{0.588 \pm 0.065}$. Более подробный анализ данных можно выполнить, рассмотрев статический структурный фактор главной цепи

$$S(q) = \frac{1}{N_b} \sum_{i,j}^{N_b} \langle \exp[iq \cdot (r_i - r_j)] \rangle, \text{ где } q - \text{ волновой вектор. Оказалось, что}$$

при $N > 30$ вид кривой $S(q)$ отлично согласуется с теоретически ожидаемым: при значениях $1/q$, превышающих среднюю длину межмономерной связи наблюдается универсальная зависимость. В области промежуточных

q объемные эффекты приводят к тому, что функция рассеяния принимает вид $S(q) \propto q^{-1/\nu}$, что соответствует обычному набухшему состоянию цепи линейного гомополимера ($\nu \approx 3/5$ – критический индекс радиуса корреляции). При $q \leq 10N_b^\nu$ кривые, соответствующие цепям различной длины, совпадают. Таким образом, можно заключить, что при достаточной длине главной цепи наблюдается универсальное скейлинговое пове-

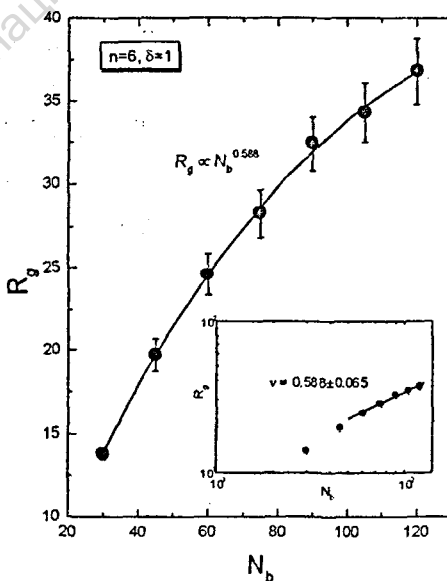


Рис.3. Зависимость радиуса инерции основной цепи R_g от N_b

дение $R \sim N_b^{\nu}$, характерной для набухших макромолекул в хорошем растворителе. Этот результат согласуется с имеющимися аналитическими теориями. Аналогичным образом были изучены зависимости размеров боковых цепей, а также макромолекулы как целого.

Таблица 1. Скейлинговые зависимости для гребнеобразных полимеров

Структурный элемент	Поведение средних размеров
Вся молекула ($N=N_b + N_b n \delta$)	$R_N \sim N^{3/5}$ $R_N \sim n^{(0.263 \pm 0.006)}$ $R_N \sim \delta^{(0.23 \pm 0.01)}$
Основная цепь (N_b)	$R_b \sim N_b^{0.588 \pm 0.05}$ $R_b \sim n^{0.398 \pm 0.040}$ $R_b \sim \delta^{0.32 \pm 0.01}$
Боковые цепи (n)	$R_n \sim n^{0.758 \pm 0.013}$ $R_n \sim \delta^{0.1}$

Необычные наблюдения были сделаны при изучении гребнеобразной макромолекулы, адсорбированной на плоской поверхности. Очевидно, что случай сильной адсорбции соответствует квазидвумерной системе. В проведенных расчетах длина основной цепи достигала $N_b = 2048$. Оказалось, что если боковые цепи расположены по одну сторону главной цепи, то зависимость размеров молекулы от N_b имеет весьма нетривиальный характер. Гребнеобразная макромолекула с объемными эффектами сворачивается в очень компактную конформацию, то есть ведет себя подобно типичной глобулярной структуре в плохом растворителе. Необычными оказываются и ее локальные конформационные характеристики. Рассмотрим так называемую локальную фрактальную размерность $LFR_k = d \ln k / d \ln R_k$, где $k = |i - j|$ – внутрицепное топологическое расстояние между звеньями i и j , R_k – размер соответствующего участка цепи. Найдено, что $LFR_k = 1$ при малых

$k/N_b^{1/2}$ и $LFR_k \rightarrow \infty$ при больших $k/N_b^{1/2}$. Это означает, что главная цепь напоминает прямую линию на малых масштабах, но является сильно закрученной на больших масштабах. Такое поведение соответствует фрактальному объекту, который имеет форму спирали. На рис. 5 показаны зависимости $R_k/N_b^{1/2}$ от $k/N_b^{1/2}$, отвечающие рассмотренной системе и идеальной двумерной спирали.

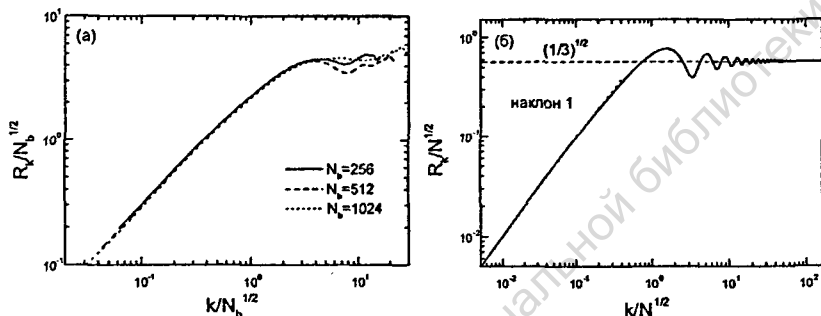


Рис. 5. Зависимость $R_k/N_b^{1/2}$ от $k/N_b^{1/2}$ для основных цепей гребнеобразных макромолекул различной длины (а) и для идеальной спирали (б).

Для идеальной спирали можно определить точный вид скейлинговой зависимости $f(k/N_b^{1/2})$: $df(x)/dx = 1$ при $x \rightarrow 0$ и $f(x) \rightarrow 3^{-1/2}$ при больших x . С ростом x , колебания $f(x)$ затухают. Аналогичное поведение наблюдается и для адсорбированной гребнеобразной макромолекулы. Итак, можно заключить, что равновесная конформация квазидвумерной гребнеобразной макромолекулы представляет собой плотно свернутую спираль. В качестве иллюстрации, на рис. 6а показан процесс сворачивания макромолекулы, а на рис. 6б изображена частично адсорбированная молекула. Эти изображения были получены в ходе расчета методами компьютерной графики. Видно, что участок, адсорбированный на поверхности, принимает скрученную спиралевидную форму.

Следует отметить, что вероятность самопроизвольной ориентации боковых цепей вдоль одной из сторон главной цепи при их адсорбции мала и уменьшается с увеличением длины боковых цепей. Введем параметр ϕ , характеризующий долю боковых цепей по одну сторону главной цепи от

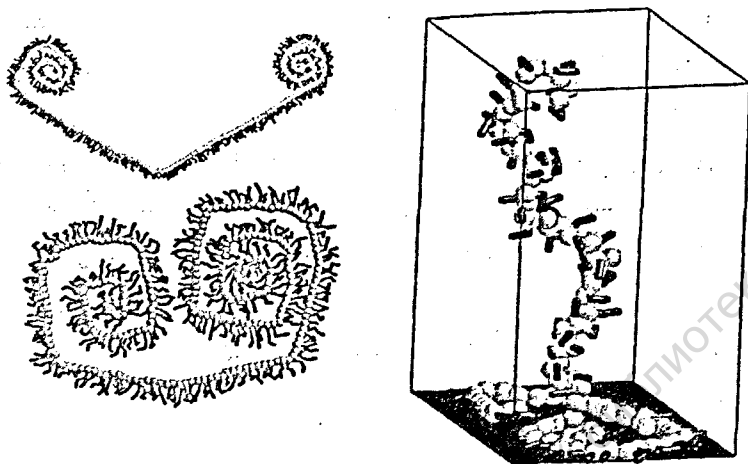


Рис. 6. (а) Процесс сворачивания адсорбированной гребнеобразной макромолекулы; (б) частичная адсорбция гребнеобразной макромолекулы из раствора.

общего числа боковых цепей: $\varphi = n_1/n$; количество боковых цепей по другую сторону соответственно равно n_2 , $-n_1$. Величина φ может меняться в диапазоне от 0 до 0.5. Если $\varphi=0$, то все боковые цепи расположены по одну из сторон главной цепи. Этот случай был рассмотрен выше. Другой предельный случай $\varphi=0.5$ соответствует случайному распределению боковых цепей. На рис. 7 представлена зависимость средних размеров цепей от φ . Видно, что среднеквадратичный радиус инерции главной цепи возрастает с приближением φ к 0.5. Достаточно длинные квазидвумерные гребнеобразные макромолекулы с объемными взаимодействиями формируют спиралевидные структуры при любых $\varphi < 0.5$, хотя время, необходимое для перехода к равновесному состоянию, растет с увеличением φ .

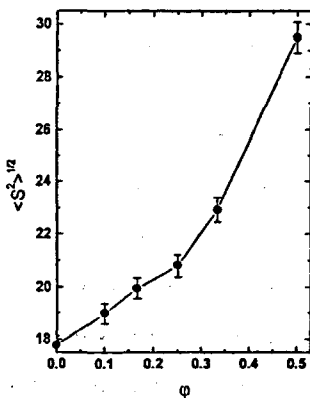


Рис. 7. Зависимость размеров гребнеобразной макромолекулы от параметра асимметричности распределения боковых цепей.

Исходя из полученных данных можно ввести новое понятие об асимметрии объемных взаимодействий, которые и служат причиной формирования весьма экзотических конформаций.

Недавно удалось получить прямое экспериментальное подтверждение обнаруженного эффекта. Это было сделано в университете г. Ульм (Германия) в группе проф. М. Мёллера с помощью метода атомно-силовой микроскопии. Кроме того, в настоящее время разработана аналитическая теория [Потемкин, Хохлов], подтвердившая эффекты, впервые обнаруженные в компьютерном эксперименте.

Самоорганизация макромолекул с ассоциирующими группами

Хорошо известно, что линейные полимеры с ассоциирующими группами способны самоорганизовываться и формировать так называемый мицеллярный гель, где отдельные мицеллы связываются участками цепей, играющими роль мостов. Такие мицеллярные гели ведут себя подобно сшитым резинам, но обладают особым свойством термообратимости. Можно ожидать, что гребнеобразные сополимеры с ассоциирующими группами будут вести себя подобно линейным самоассоциирующим сополимерам, таким как триблочные телехелики. Однако физические свойства и морфология систем гребнеобразных макромолекул сильно зависят от топологии (архитектуры) этих полимеров. Экспериментальное исследование подобных систем обычно затруднено в силу их сложного строения. Поэтому компьютерное моделирование представляется ценным инструментом для изучения фундаментальных свойств таких систем и закономерностей их образования.

Для моделирования системы самоорганизующихся гребнеобразных полимеров применялся описанный метод РМД. Молекулы полимера рас-

полагались в ячейке с периодическими граничными условиями. На концах боковых цепей располагались сильно притягивающиеся (ассоциирующие) группы. Взаимодействие концевых групп определялось энергетическим параметром ϵ , который приписывался каждой паре контактирующих концевых групп.

Были рассчитаны размеры макромолекул, а также взаимная ориентация основных цепей молекул. Необходимость подобного анализа мотивируется тем, что в аналогичных условиях макромолекулы линейных диблочных сополимеров сильно вытягиваются при переходе к режиму сильной сегрегации, и это вытягивание связано с ростом локального упорядочения, которое происходит во время перехода. Выполненный в диссертации расчет локального ориентационного порядка главных цепей показал, что эффекты подобного рода практически отсутствуют в системах гребнеобразных макромолекул с функциональными группами на концах боковых цепей. Притяжение между концевыми группами не оказывает заметного влияния на размеры и ориентацию главной цепи. С другой стороны, с ростом притяжения между концевыми группами наблюдается удлинение боковых цепей, что является следствием локальной сегрегации концевых групп. Оказалось, что структурообразование в концентрированных системах происходит в основном за счет межмолекулярной, а не внутримолекулярной агрегации.

Рассмотрим поведение мицеллярных агрегатов, формируемых ассоциирующими группами. Предполагалось, что концевые группы образуют единый мицеллярный агрегат (мультиплет), если они формируют решеточно связанный кластер.

На рис. 8 показана зависимость среднего размера кластера $\langle s \rangle$ от ϵ при $\Phi = 0.25$ и 0.48 . Видно, что средние размеры агрегатов увеличиваются

с ростом ϵ . В узкой области ϵ наблюдается переход из состояния несвязанных частиц (слабое притяжение) к мицеллярному состоянию (сильное притяжение). Переход имеет четко выраженный кооперативный характер. Можно видеть, критическая энергия перехода ϵ^* уменьшается с ростом плотности системы. Уменьшение плотности пришивки δ также сдвигает ϵ^* в сторону более высоких значений ϵ .

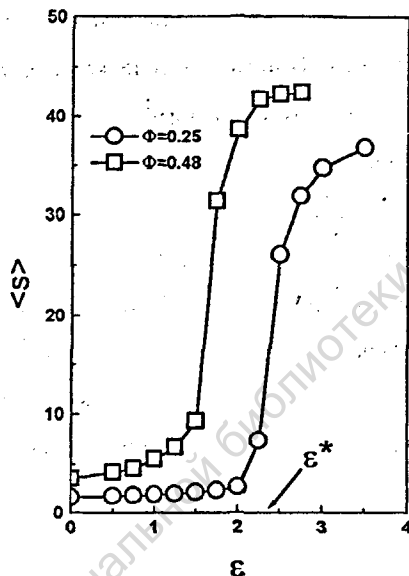


Рис. 8. Зависимости средних размеров мультителетов от величины энергетического параметра ϵ

Таким образом, обнаружено наличие определенного критического значения ϵ , которое зависит от объемной доли и (слабее) от химического строения полимера. При достижении этого критического значения ϵ начинается образование мицеллярной фазы, которая сосуществует со свободными концевыми группами. При этом последние играют роль подвижного компонента, обеспечивающего равновесие в агрегирующей системе. Наблюдаемые агрегаты показаны на рис. 9.

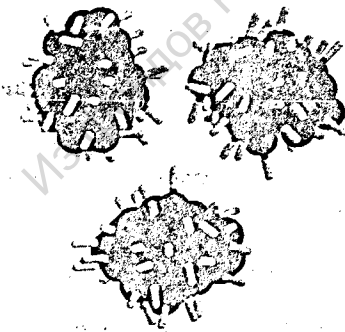


Рис. 9. Типичные мицеллярные агрегаты

бодными концевыми группами. При этом последние играют роль подвижного компонента, обеспечивающего равновесие в агрегирующей системе. Наблюдаемые агрегаты показаны на рис. 9.

Информацию о крупномасштабных перестройках в системе можно получить путем анализа коллективных корреляционных функций. Расчет коллективного

структурного фактора и парциальных функций радиального распределения плотности проводился с учетом того факта, что на решетке существует ограниченный набор межузловых расстояний. В частности, минимально возможное значение модуля волнового числа q равно $2\pi/L$, а набор возможных значений q определяется конечным числом различных волновых векторов, совместимых с обратной решеткой Браве. Чтобы отчетливее выявить эффект притяжения между концевыми группами, была рассмотрена разница $\Delta S(q) = S(q, \epsilon) - S(q, 0)$, где $S(q, \epsilon)$ и $S(q, 0)$ – статистические структурные факторы при данном значении ϵ и при $\epsilon=0$, соответственно. Эти функции $\Delta S(q)$ рассчитывались отдельно для концевых групп $\Delta S_s(q)$, и для "нейтральных" мономерных звеньев, из которых состоит остальная часть молекулы $\Delta S_p(q)$. На рис. 10 показаны результаты расчета для системы, состоящей из гребнеобразных макромолекул при объемной доле $\Phi=0.48$ и $0 < \epsilon < \epsilon^*$. Видно, что функция ΔS_p почти постоянна и близка к нулю при всех значениях q . Это говорит о том, что пространственное распределение "нейтральных" звеньев слабо зависит от ассоциации концевых групп. В то же время притяжение между концевыми группами вызывает их агрегацию и приводит к появлению "малоуглового" $q=q^*$. Анализ соответствующих структурных факторов показал, что при $\epsilon = \epsilon^*$ в их системе происходит заметное структурообразование. Более того, при достаточно больших Φ и ϵ на графиках этой функции в области больших q появляются дополнительные, менее выраженные максимумы, или "плечи". Функция парного распределения плотности ведет себя аналогичным образом в том смысле, что при достаточно высоких значениях ϵ на ней появляется участок, характерный для

систем, находящихся в непосредственной близости к микрофазному переходу.

Эти наблюдения могут быть объяснены следующим образом. Основной максимум на графике структурного фактора указывает на пространственную неоднородность системы на промежуточных масштабах, которые отвечают среднему расстоянию между ближайшими мицеллами $r^* = 2\pi/q^*$. Расположение мицелл характеризуется нали-

чием определенного ближнего порядка, проявляющегося в виде дополнительных пиков (плеч) на кривых $\Delta S_s(q)$. Сильное притяжение между ассоциирующими концевыми группами стабилизирует агрегаты (мультиплеты), которые, в свою очередь служат связующими узлами термообратимой сетки (мицеллярного геля). Отталкивание между "нейтральными" участками молекул препятствует слиянию мультиплетов в единую макрофазу. С другой стороны, эти нейтральные участки удерживают мультиплеты на определенном расстоянии друг от друга, и предотвращают дезинтеграцию полимерной сетки. Таким образом, наблюдаемая специфическая морфология системы является результатом конкуренции между силами отталкивания и притяжения, что характерно в целом для полимеров с тандемными взаимодействиями. Система динамична: мультиплеты могут диффундировать, распаться и возникать вновь. Разумеется, локальная самоорганизация концевых групп происходит значительно быстрее, чем постепенная диффузия мультиплетов. В результате система оказывается в "frozen in" состоянии, то есть в мета-

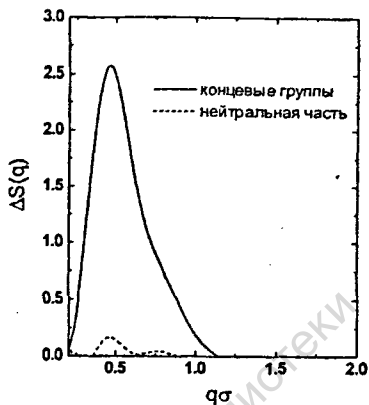


Рис. 10. Структурные факторы концевых групп и нейтральных частей молекул

стабильном микрофазно разделенном состоянии, которое характеризуется наличием относительно небольших мультиплетов (среднее агрегационное число $\langle s \rangle \sim 10$). Отталкивательные взаимодействия между "нейтральными" участками макромолекул и специфическое химическое строение гребнеобразных полимеров препятствуют образованию морфологически более сложных структур.

На рис. 11 показаны типичные структуры при различных значениях энергетического параметра ϵ . Темные сферы обозначают ассоциирующие концевые группы, "нейтральные" участки макромолекул представлены светлыми линиями. При $\epsilon < \epsilon^*$, мономерные звенья распределены в объеме ячейки практически равномерно. При $\epsilon > \epsilon^*$ можно отчетливо наблюдать образование про-

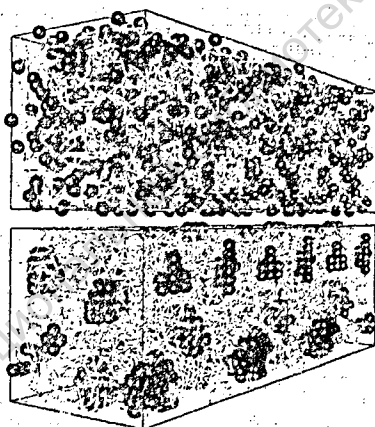


Рис. 11. Структуры образуемые концевыми группами при $\epsilon < \epsilon^*$ (вверху) и при $\epsilon > \epsilon^*$ (внизу)

странственной сетки. Агрегаты организованы в довольно хорошо упорядоченные массивы, которые могут действовать подобно дифракционной решетке. Формирующаяся структура соответствует известным представлениям о так называемой слабой суперкристаллизации.

Выводы

1. Разработан новый метод компьютерного моделирования, пригодный для исследования равновесных и релаксационных характеристик полимерных систем сложного химического строения. Вычислительная эффективность предложенной методики существенно превосходит известные схемы численной имитации.
2. На основе развитых моделей и методов выполнен расчет свойств гребнеобразных полимеров в разбавленном растворе. Подтверждена применимость теории скейлинга для описания конформационных характеристик таких систем и уточнен ряд скейлинговых зависимостей, описывающих средние размеры основной и боковых цепей макромолекулы.
3. Обнаружено необычное поведение гребнеобразных макромолекул при сильной адсорбции на плоской поверхности. Показано, что в адсорбированном состоянии молекула принимает форму плотно свернутой спирали. Процесс сворачивания происходит даже при небольшой асимметрии распределения боковых цепей.
4. Исследовано поведение системы гребнеобразных полимеров с ассоциирующими группами. Установлено, что при определенном сочетании параметров в системе происходит микрофазное разделение, приводящее к формированию локально упорядоченной микродоменной структуры. Это состояние стабилизируется за счет конкуренции притяжения между ассоциирующими группами и отталкивания нейтральных участков макромолекул.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Ширванянц Д.Г., Мазо М.А. Халатур П.Г. Поведение суперразветвленных полимеров на границе раздела фаз. // *Свойства веществ и строение молекул*. ТвГУ: Тверь, 1998, С. 80-90.
2. Khalatur P. G., Shirvanyanz D. G., Starovoitova N. Yu., Khokhlov A. R. Conformational properties and dynamics of molecular bottle-brushes: A cellular-automaton-based simulation. // *Macromol. Theory and Simul.* 2000. V. 9, №2. P. 1-15.
3. Khalatur P. G., Khokhlov A. R., Prokhorova S. A., Sheiko S. S., Möller M., Reineker P., Shirvanyanz D. G., Starovoitova N. Yu. Unusual conformation of molecular cylindrical brushes strongly adsorbed on a flat solid surface. // *Eur. Phys. J. E* 2000. V.1. P. 99-103
4. Shirvanyanz D. G., Pavlov A. S., Khalatur P. G., Khokhlov A. R. Self-organization of comblike copolymers with end-functionalized side chains: a cellular-automaton-based simulation // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. (в печати)
5. Ширванянц Д.Г., Халатур П.Г. Компьютерное моделирование полимеров. учебное пособие, ТвГУ: Тверь, 2000, 156 с.

Из фондов Российской национальной библиотеки

Из фондов Российской национальной библиотеки

РНБ Русский фонд

2008-4

7501



11 APR 2000