

Самоорганизация и образование геликоидальных структур полимеров

© А.И. Мелькер, Т.В. Воробьева

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 20 декабря 1996 г.)

Методом молекулярной динамики исследована самоорганизация трехмерной ангармонической цепочки атомов с сильным взаимодействием между ближайшими соседями и различными типами слабых взаимодействий между атомами, которые не являются ближайшими соседями. Обнаружено, что во всех случаях сначала образуются короткие спиральные участки, которые либо эволюционируют в устойчивую геликоидальную структуру, либо коллапсируют в глобулу. Показано, что устойчивость геликоидальной структуры вызвана корреляцией слабых взаимодействий.

Одной из фундаментальных проблем науки является самоорганизация, которая имеет место в самых различных системах: физических, химических, биологических и социальных [1–3]. Во всех случаях структура формируется из большого числа элементов и определяется их совместными действиями; отсюда и второе название самоорганизации — синергетика (Хакен, 1997 г.). В свою очередь от структуры зависят макроскопические свойства системы, например механические свойства полимеров [4,5], биологические функции биополимеров [6,7].

Среди структур полимеров и биополимеров наиболее загадочными представляются спирали (геликоидальные структуры), такие как одиночная спираль протеинов и РНК и двойная спираль ДНК. Следует подчеркнуть, что спиральные структуры характерны не только для органических полимеров; например, в кристаллических волокнах полимерные сера и селен также образуют одиночные спирали [5], недавно обнаружено соединение натрия со структурой двойной спирали [8]. Более того, любую обычную кристаллическую структуру можно построить не только с помощью трансляций, но и с помощью винтовых операций [7]. При этом сама структура будет представлять собой сетку, образованную пересечением трех семейств спиралей, а обычные кристаллические решетки, созданные пересечением прямых линий, являются частным случаем спиральных решеток с нулевой закрученностью всех спиралей. Таким образом, с топологической точки зрения между прямыми и спиральями нет принципиальной разницы, и оба семейства являются гомеоморфными топологическими пространствами.

Топологический подход очень удобен для анализа и классификации уже сформировавшихся структур [9], но он не может предсказать механизм самоорганизации. Очевидно, что проблему самоорганизации очень трудно решить не только для реального протеина или реальной ДНК, которые имеют очень сложный состав и как следствие множество химических связей и физических взаимодействий, но и для простых гомополимеров, поскольку непонятно, как формализовать довольно простые и очень привлекательные картинки-модели, предлагаемые во многих работах [10]. На качественном уровне эти картинки-модели хорошо иллюстрируют самопроизвольно образовавшиеся структуры в различных сложных

системах, например в аморфных кристаллах [11], белках [10], и по существу являются простейшими топологическими схемами.

Предположим, что если возникающие структуры представляют собой гомеоморфные топологические пространства-многообразия, то и механизмы самоорганизации таких структур также являются гомеоморфными. Иными словами, мы полагаем, что соответствующие механизмы самоорганизации образуют гомеоморфные топологические пространства динамических функций. Этот постулат позволяет целенаправленно подойти к исследованию механизмов самоорганизации динамическими методами компьютерного моделирования, а затем описать полученные результаты аналитически.

В данной работе на примере трехмерной ангармонической цепочки атомов с различными видами локальных и нелокальных взаимодействий рассмотрим методом молекулярной динамики самоорганизацию цепных макромолекул, которая приводит к образованию спиральных структур. Предварительные результаты были опубликованы в [12].

1. Дискретная модель спирали

Самоорганизация двумерной ангармонической цепочки атомов была подробно исследована ранее [13,14]. Обнаружено, что исходная прямолинейная цепочка самопроизвольно превращается сначала в зигзагообразную ленту, а затем в плоскую глобулу. Первое явление связано с образованием симметричных и антисимметричных мод неустойчивости под действием межатомных сил притяжения между вторыми соседями. В механике это явление известно как потеря устойчивости стержня, сжимаемого продольной силой [15]. С топологической точки зрения зигзаг является вырожденной спиралью, у которой шаг винта равен π . Очевидно, что любую дискретную спираль, обладающую трансляционной периодичностью, можно представить как наложение нескольких зигзагов, лежащих в некомпланарных плоскостях.

Будем считать, что механизм образования спиралей представляет собой суперпозицию образования зигзагов, и рассмотрим следующую модель. Пусть у нас имеется

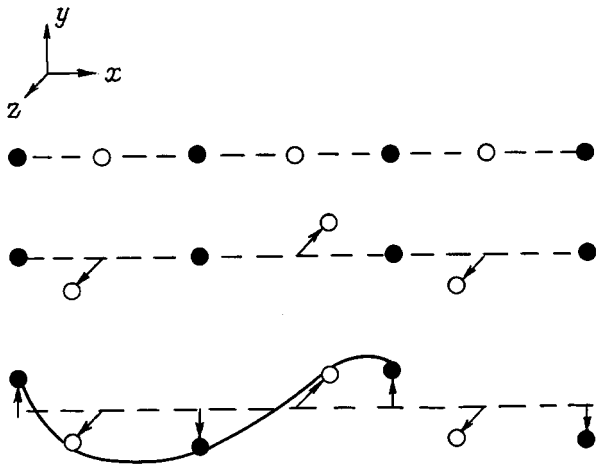


Рис. 1. Дискретная модель образования спирали.

прямолинейная цепочка атомов, причем каждый атом обладает тремя степенями свободы. На атомы действуют силы, которые можно получить из потенциалов взаимодействия, разработанных в [16]. Предположим, что сначала все нечетные атомы закреплены, а четные могут перемещаться. Если исходный параметр r цепочки меньше равновесного расстояния a , то система неустойчива и будет стремиться уменьшить свою потенциальную энергию. Как показано в [13,14], минимальную энергию можно получить, если сместить ближайшие подвижные атомы в противоположных направлениях, например, в плоскости xy (рис. 1). В результате возникает зигзагообразная структура. Освободим теперь нечетные атомы, которые сначала были закреплены. Эти атомы также могут уменьшить потенциальную энергию системы, если их попарно сместить в противоположных направлениях в плоскости, расположенной под некоторым углом к плоскости xy ; пусть это будет плоскость xz (рис. 1). Как следствие, вектор смещения \mathbf{u} будет как бы вращаться вокруг оси x , создавая спираль. Очевидно, что правильная спираль образуется только в том случае, если все смещения коррелируют.

Предположим, что корреляция вызвана водородными связями, как это имеет место в протеинах и ДНК [5–7]. Как ввести водородную связь в рассматриваемую модель? Известно [5–7], что повторяющаяся единица любого белка имеет следующую химическую структуру: $\sim \text{NH}-\text{CHR}-\text{CO} \sim$, где R — радикал. Полагают [6], что водородные связи, которые стабилизируют спираль, связывают вместе амидный водород n -й единицы и карбонильный кислород единицы с номером $n + 3$. Будем считать, что каждый атом цепочки, показанный на рис. 1, на самом деле является небольшой группой атомов (кластером), например повторяющейся пептидной единицей, которая связана с другими единицами водородными связями. В этом случае задача упрощается, и ее можно решить обычными методами молекулярной динамики [3].

Полная энергия реальной полимерной молекулы включает в себя много членов [17]. Главный вклад вносит энергия ковалентных связей между ближайшими атомами, создающими скелет цепи. Это сильные взаимодействия; например, энергия одинарной связи между атомами углерода приблизительно одинакова во всех молекулах и составляет 2.6 eV [18]. Следующий член — энергия взаимодействия соседних связей, образующих данный валентный угол; в механике кристаллической решетки это взаимодействие называют нецентральным взаимодействием ближайших пар атомов [19], в молекулярной динамике полимеров — центральным взаимодействием топологических вторых соседей [3]. Для органических молекул [20], молекулярных кристаллов [21] и полимеров [22] энергия этого взаимодействия на порядок меньше, чем энергия ковалентных связей. Энергия всех остальных взаимодействий между атомами, которые не являются топологическими первыми и вторыми соседями, а также энергия межмолекулярных взаимодействий в случае органических полимеров также на один-два порядка меньше, чем энергия ковалентных связей [22]. Следовательно, в полимерах имеются две энергетические шкалы: одна для ковалентных связей (сильные взаимодействия между ближайшими соседями), другая для всех оставшихся возможных связей (слабые взаимодействия). Последние иногда называют объемными взаимодействиями [22,23]. Проведенное рассмотрение дает основу для построения микроскопической модели макромолекулы полимера.

2. Методика и результаты компьютерных экспериментов

В компьютерных экспериментах мы исследовали трехмерную самоорганизацию первоначально выпрямленной ангармонической цепочки из двенадцати, сорока и ста атомов (повторяющихся единиц — мономеров). Сильное взаимодействие между ближайшими соседями описывалось специально подобранной комбинацией потенциала Морзе с функцией Гаусса (рис. 2). Ангармонический

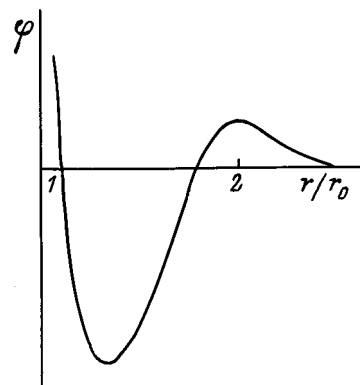


Рис. 2. Комбинированный потенциал межатомного взаимодействия, учитывающий влияние растворителя.

потенциал Морзе имел следующий вид:

$$\varphi(r) = \varphi_0 \left(e^{-2\alpha(r-a)} - 2e^{-\alpha(r-a)} \right), \quad (1)$$

где φ_0 — глубина потенциальной ямы (энергия диссоциации ковалентной связи), α — параметр, характеризующий ширину потенциальной ямы (жесткость связи), r — расстояние между атомами. Аргументы и параметры функции Гаусса

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-x_0)^2/2\sigma^2} \quad (2)$$

были равны следующим величинам: $x = r/a$, $x_0 = r_m/a$, $1/(\sigma\sqrt{2\pi}) = \varphi_0/10$. Здесь r_m — точка перегиба потенциала Морзе, $1/(\sigma\sqrt{2\pi})$ — максимум функции Гаусса, φ_0 — глубина потенциальной ямы Морзе. Суммарный потенциал имеет отталкивательную ветвь как при малых, так и при больших расстояниях между атомами. Все остальные взаимодействия (слабые) описывались только потенциалом Морзе. Для этих слабых взаимодействий глубину потенциальной ямы уменьшали в 25 раз по сравнению с ковалентными взаимодействиями. Причины выбора такого значения подробно рассмотрены в [13]. Кроме глубины потенциальной ямы равновесное расстояние между атомами с номерами n и $n+3$ принималось равным $2a$. В ряде компьютерных экспериментов все взаимодействия между атомами описывались только с помощью потенциала Морзе, варьируя глубину потенциальных ям и равновесные расстояния.

Следует подчеркнуть, что аналитический вид основного ангармонического потенциала (в нашем случае потенциала Морзе) не является критическим моментом. Многочисленные исследования молекулярных кристаллов [21] показали, что и упаковка молекул, и молекулярные конформации не зависят от точной формы потенциала взаимодействия. При компьютерном эксперименте можно взять любые потенциалы, например, потенциалы Ми, Морзе, Леннард-Джонса, Букингема и т.п. [3]. Факторы, которые вносят глобальный вклад в структуру упаковки, — это равновесные межатомные расстояния и глубина потенциальной ямы. Если эти параметры совпадают, то и результаты компьютерных экспериментов будут одинаковыми. Причина заключается в том, что при таком выборе параметры ангармоничности этих потенциалов совпадают [24].

Классический метод молекулярной динамики состоит в численном интегрировании уравнений движения Ньютона для системы из N частиц. В случае парных потенциальных взаимодействий уравнения движения имеют вид

$$m_n \ddot{x}_n = f_{n\alpha} = \sum_{n,n \neq k} f_{kn}(x_{n\alpha} - x_{k\alpha})/r_{kn} + f_{n\alpha}. \quad (3)$$

Здесь m_n — масса n -й частицы, $x_{n\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, 3$) — ее декартовы координаты, $f_{n\alpha}$ — проекция силы, действующей на рассматриваемую частицу со стороны всех остальных частиц,

$$r_{k\alpha} = |\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_n|, \quad f_{kn} = -\partial\varphi(r)/\partial r|_{r=r_{kn}}, \quad (4)$$

\mathbf{R}_n — радиус-вектор частицы с номером n , $\partial\varphi(r)$ — парный потенциал взаимодействия, $f_{n\alpha}$ — проекция внешней силы, действующей на частицу. Эти уравнения движения мы интегрируем численно методом Нордсика пятого порядка точности [25,26]. Этот метод относится к классу методов прогноза и коррекции, его главное отличие от других методов состоит в том, что координаты, скорости, ускорения и другие высшие производные координат вычисляются для одного и того же момента времени.

В начальный момент выпрямленная цепочка атомов находится в состоянии неустойчивого равновесия. Чтобы привести цепочку в движение, начальные скорости атомов выбираются случайным образом из распределения Максвелла, соответствующего заданной температуре, при этом $E_{k1} = E_{k2} = E_{k3}$, где $E_{k\alpha}$ — кинетическая энергия движения атома вдоль оси α . Заданная температура невелика (порядка 10 К) и играет роль стартера. В этом случае за 2–5 периодов атомных колебаний система приходит в состояние термодинамического равновесия, критерием которого служит выполнение условия [27]

$$\langle \Delta T^2 \rangle / T^2 = 1/3N, \quad (5)$$

где T и ΔT — температура и ее флуктуация соответственно, N — число атомов в системе. Мгновенная кинетическая температура вычисляется по формуле

$$E_k = 3Nk_B T/2, \quad (6)$$

где k_B — постоянная Больцмана.

Шаг интегрирования составлял приблизительно 1/22 периода атомных колебаний, такой шаг является оптимальным для наших расчетов и обеспечивает не только выполнение закона сохранения энергии в консервативных системах, но и удержание фазовых траекторий в течение нескольких сотен периодов атомных колебаний [26]. Все вычисления проводились на персональном компьютере IBM AT 386, при этом одна эволюционная история охватывала временной интервал порядка 500–5000 периодов атомных колебаний в зависимости от числа атомов в цепочке. В остальном методика компьютерных экспериментов не отличалась от использованной ранее [11–14,16,24,26].

3. Обсуждение результатов компьютерных экспериментов

На рис. 3 показана эволюция первоначально прямолинейной цепочки из двенадцати атомов. Видно, что сначала возникают нерегулярные колебания, а затем спонтанно образуется правильная волна, которая постепенно превращается в виток спирали. Если увеличить число атомов, то витки образуются по всей длине цепочки, которая таким образом превращается в спираль (рис. 4). Эти структуры резко отличаются от полученных

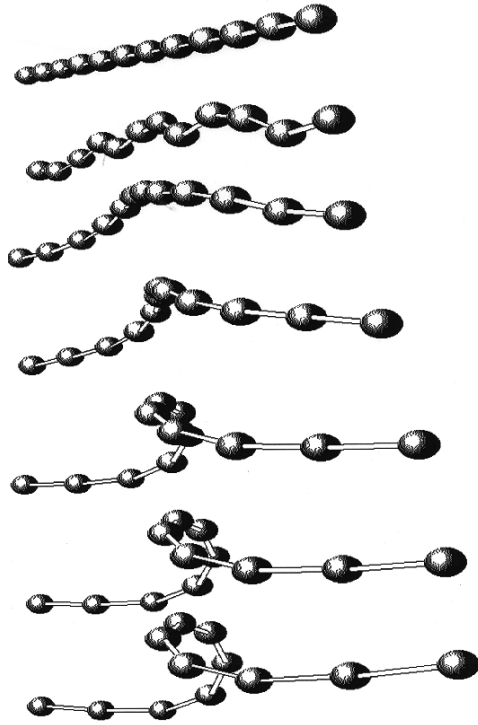


Рис. 3. Образование одного витка спирали в цепочке из двенадцати атомов.

ранее [13,14,28], где финальные конфигурации представляли собой аморфные, кристаллические и частично кристаллические глобулы.

В чем причина такого резкого различия? В предыдущих работах мы использовали другую схему межатомных взаимодействий. Во-первых, вид потенциала для всех взаимодействий (как сильных, так и слабых) был одинаковым и представлял собой потенциал Морзе, а не комбинацию потенциала Морзе с функцией Гаусса. Во-вторых, слабые взаимодействия имели место между всеми парами атомов с номерами $(n, n+2)$, $(n, n+p | p > 2)$, тогда как в данном случае учитываются только слабые взаимодействия $(n, n+3)$, а взаимодействия $(n, n+2)$ и $(n, n+p | p > 3)$ отсутствуют. Таким образом, причин образования различных структур может быть несколько: это либо следствие корреляции слабых взаимодействий, либо влияние формы потенциала сильных взаимодействий, либо влияние и того и другого факторов вместе.

Чтобы разобраться в этом вопросе, мы применили схему взаимодействий, наиболее близкую к используемым в [13,14,28], а именно: все взаимодействия (сильные и слабые) описали потенциалом Морзе и учли все слабые взаимодействия $(n, n+p | p > 2)$. Одновременно с этим мы увеличили равновесное расстояние между атомами $(n, n+p | p \geq 2)$ до $\sqrt{3}a$, раньше это расстояние равнялось a либо $\sqrt{2}a$. При условии, что взаимодействуют только атомы $(n, n+3)$ и образуется симметричный зигзаг [13,14] из атомов $n, n+1, n+2, n+3$, лежащий в плоскости, это расстояние соответствует равновесному

для пары атомов $(n, n+3)$. Последнее расстояние равно $2a$, что совпадает с принятым в данной работе (см. раздел 2). В такой схеме потенциал и схемы взаимодействия, берутся в явном виде из предыдущей работы, а величина равновесного расстояния между третьими соседями — косвенно из данной работы.

На рис. 5 показана самоорганизация цепочки из ста атомов при использовании рассмотренной схемы. Видно, что вначале в разных местах цепочки возникают спиральные участки. Однако в отличие от спиралей, показанных на рис. 3 и 4, здесь нет корреляции между спиральными участками, так что в целом структура представляет собой неупорядоченный набор коротких правых и левых спиральных участков. Такая структура неустойчива и в конечном итоге коллапсирует в глобулу.

Образование спиральных участков при использовании схемы взаимодействия, которая по существу принципиально не отличается от применявшихся ранее [28,29], побудило нас более внимательно проанализировать конфигурации, уже наблюдавшиеся в компьютерных экспериментах по самоорганизации [28]. Оказалось, что спиральные участки появляются на первой стадии самоорганизации при любой ранее использованной схеме межатомных взаимодействий, но они не так ярко выражены. Особенно много спиральных участков появлялось, если расстояние между атомами $(n, n+p | p \geq 2)$ равнялось $\sqrt{2}a$ (рис. 6). Однако во всех случаях эти конфигурации неустойчивы и в конце эволюции коллапсируют в кристаллическую либо аморфную глобулу.

Ранее [14,28] мы предположили, что причиной появления кристаллических либо аморфных структур полимеров служит соответственно совместимость либо несовместимость потенциальных рельефов сильного и слабого взаимодействия. Упорядоченная спиральная структура является квазиодномерным кристаллом, поэтому, развивая аналогию дальше, можно предположить, что причи-



Рис. 4. Образование упорядоченной геликоидальной структуры в цепочке из сорока атомов.

ной появления устойчивых и неустойчивых спиральных конфигураций является соответственно совместимость либо несовместимость потенциальных рельефов локальных и нелокальных слабых взаимодействий. В данной работе совместимость, по-видимому, достигается за счет корреляции, заложенной в схему учета слабых взаимодействий.

Обсудим теперь влияние вида потенциала сильных взаимодействий. Комбинация потенциала Морзе с функцией Гаусса учитывает не только ковалентное взаимодействие между повторяющимися единицами (собственно потенциал Морзе), но и расширяющее действие растворителя (функция Гаусса) [16], роль которого в биополимерах играет вода [6,7]. Однако спирали характерны не только для биополимеров. Чтобы оценить влияние этого фактора на устойчивость спиральных структур, мы изучили

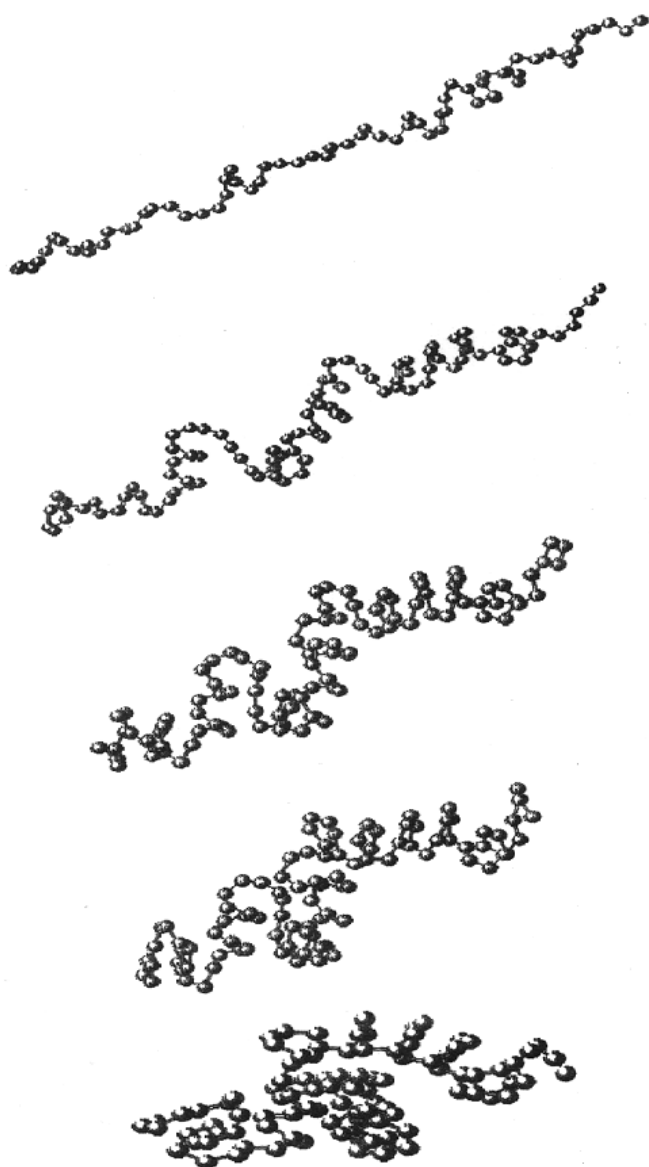


Рис. 5. Образование спиральных участков в цепочке из ста атомов (неупорядоченная структура).

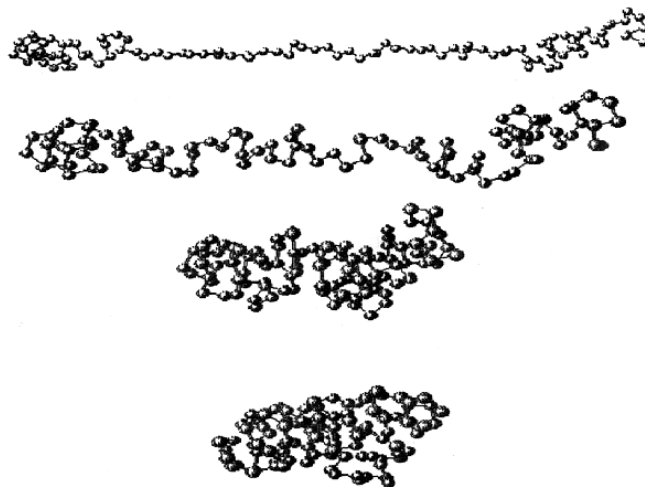


Рис. 6. Спиральные участки, образующиеся на первой стадии эволюции прямолинейной цепочки из ста атомов в аморфную глобулу.

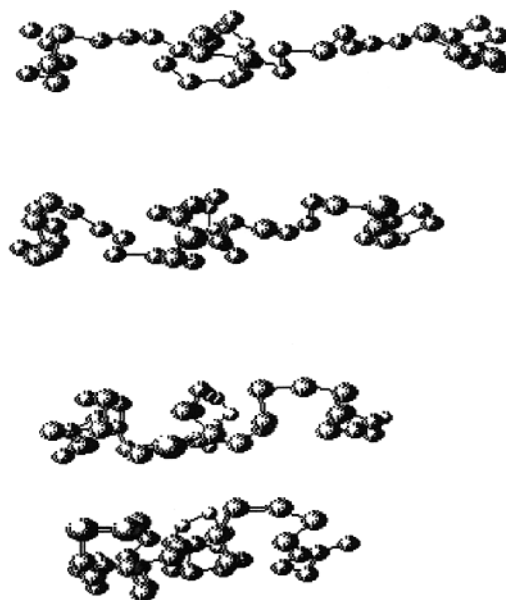


Рис. 7. Самоорганизация цепочки из сорока атомов с потенциалом Морзе.

самоорганизацию цепочек, применив следующую схему взаимодействий: все взаимодействия (сильные и слабые) описывались потенциалом Морзе, но среди слабых взаимодействий учитывались только взаимодействия типа $(n, n + 3)$ с равновесным расстоянием между этими атомами, равным $2a$. Однако и в этом случае устойчивой спиральной структуры получить не удалось (рис. 7).

На основании проведенных компьютерных экспериментов можно считать, что в стабилизации геликоидальной структуры играют роль и корреляция слабых взаимодействий, и форма потенциала взаимодействий (сочетание потенциала Морзе с функцией Гаусса).

Список литературы

- [1] Г. Хакен. Синергетика. Мир, М. (1980). 408 с.
- [2] А.М. Санин, Ю.Л. Ермолаев. Электронная синергетика. Изд-во ЛГУ, Л. (1989). 248 с.
- [3] А.И. Мелькер. Моделирование эксперимента. Знание. Сер. Физика. М. (1991). № 10. 64 с.
- [4] И. Уорд. Механические свойства твердых полимеров. Химия, М. (1975). 360 с.
- [5] Г.Г. Элиас. Мегамолекулы. Химия, Л. (1990). 272 с.
- [6] П. Флори. Статистическая механика цепных молекул. Мир, М. (1971). 440 с.
- [7] Б. Вундерлих. Физика макромолекул. Мир, М. (1976). 624 с.
- [8] Th.W. Bell, H. Jousselein. *Nature* **367**, 6462, 441 (1994).
- [9] И.А. Овидько. Дефекты в конденсированных средах. Знание, Л. (1991). 248 с.
- [10] H.S. Chan, K.A. Dill. *Phys. Today* **2**, 24 (1993).
- [11] V.A. Likhachev, A.I. Mikhailin, L.V. Zhigilei. *Phil. Mag.* **A69**, 3, 421 (1994).
- [12] A.I. Melker, T.V. Vorobyeva. In: NATO ARW on Hydrogen Bond Networks. Institut d'Etudes Scientifiques de Cargese (August 16–22, 1993). P. 52.
- [13] A.I. Melker, T.V. Vorobyeva. *Z. Naturforsch.* **49a**, 11, 1045 (1994).
- [14] А.И. Мелькер, Т.В. Воробьева. *ФТТ* **37**, 1, 224 (1995).
- [15] Дж.М.П. Томпсон. Неустойчивости и катастрофы в науке и технике. Мир, М. (1985). 254 с.
- [16] А.И. Мелькер, С.В. Говоров, В.Н. Бунгов. Тр. 25-го Все-союзн. сем. по актуальным проблемам прочности. Старая Русса (1–5 апреля, 1991). НПИ, Новгород (1991). Т. 2. С. 28.
- [17] A. Elgsaeter, K.D. Khudsen, A. Mikkelsen. *Polymer Physics (An Introduction)*. Univ. Trondheim (1973). 232 p.
- [18] Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер. Теория валентности. Мир, М. (1968). 520 с.
- [19] А.М. Косевич. Основы механики кристаллической решетки. Наука, М. (1972). 280 с.
- [20] М.В. Волькенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Эльяшевич, В.И. Степанов. Колебания молекул. Наука, М. (1972). 700 с.
- [21] А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. Наука, М. (1971). 424 с.
- [22] А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. Физика в мире полимеров. Наука, М. (1989). 206 с.
- [23] И.М. Лифшиц. Избранные труды. Наука, М. (1994). С. 270.
- [24] А.И. Михайлин, А.И. Мелькер. *Хим. физика* **4**, 1, 15 (1985).
- [25] A. Nordsieck. *Math. Comput.* **16**, 1, 22 (1962).
- [26] А.И. Мелькер, А.И. Михайлин, Н.П. Лиходедов, О.А. Усов. Препринт ФТИ АН СССР № 661. Л. (1980).
- [27] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1964). 568 с.
- [28] T.V. Vorobyeva, A.I. Melker, K.D. Khudsen, A. Elgsaeter. In: Eighth Major Intern. Conf. within Polymat'94 (19–22 September, 1994). London, UK, Preprint Papers. P. 190.
- [29] T.V. Vorobyeva, A.I. Melker, K.D. Khudsen, A. Elgsaeter. *Acta Chem. Scandinavica* **50**, 1, 18 (1996).