

рядочности ротамеров. Однако путем простого перераспределения t - и s -ротамеров нельзя достичь полного растяжения цепи. Полностью растянутая цепь (рис. 3.12, σ) состоит из десяти t -ротамеров. В этом случае превращение сопровождается не только изменением энтропии, но и изменением внутренней энергии, так как $10E_t \neq 5E_t + 5E_s$.

Таким образом, теория дает молекулярное истолкование растяжению полимера и предсказывает, что выражение для высокоэластической деформации (3,16) не может быть вполне строгим. Наряду с «энтропийной» упругостью должна быть и «энергетическая», поскольку разность энергий ротамеров ΔE отлична от нуля. Иными словами, должна быть отличной от нуля и величина

$$f' = \left(\frac{\partial E}{\partial h} \right)_T,$$

причем f' зависит от ΔE [2, 3, 31]. Это предсказание теории подтверждено опытом. Исследования термомеханических свойств каучукоподобных полимеров, проведенные Флори и его сотрудниками на основе поворотной-изомерной теории, не только показали наличие энергетической упругости, но и позволили найти значения ΔE из опыта, оказавшиеся в хорошем согласии с теоретическими [3, 32]. Вместе с тем прямое исследование растяжения полимеров методом инфракрасной спектроскопии показало, что при растяжении действительно изменяется относительное содержание ротамеров [2, 3, 33—35].

§ 3.4. МАКРОМОЛЕКУЛА — КООПЕРАТИВНАЯ СИСТЕМА

Звенья в цепи взаимосвязаны, и поэтому макромолекула представляет собой кооперативную систему. Состояние данного звена зависит от состояний соседних звеньев. Учет взаимосвязи приводит к тому, что в выражении для потенциальной энергии содержатся члены, зависящие от конформаций, по крайней мере двух соседних звеньев

$$U(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N) = \sum_{k=1}^N U(\Omega_{k-1}, \Omega_k), \quad (3,28)$$

где Ω_k — конформация k -го звена, представленная соответствующими углами поворотов.

Макромолекула — одномерная кооперативная система, в которой каждое звено имеет два соседних. Статистическое рассмотрение такой системы, вычисление для нее статистической суммы, несравненно проще, чем в случае двумерной и, тем более, трехмерной системы. Расчеты можно провести на основе одномерной модели Изинга (см. стр. 40). Статистическая сумма для

одномерной модели вычисляется с помощью матричного метода, предложенного Крамерсом и Ваннье [36] (см. также [2, 3, 37—41]), в аналитической форме.

Конформационная (ротамерная) статистическая сумма для макромолекулы в отсутствие внешних сил имеет вид

$$Z = \sum_{\Omega_1} \sum_{\Omega_2} \dots \sum_{\Omega_N} \exp\left(-\frac{U(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N)}{kT}\right). \quad (3,29)$$

Суммирование производится по r ротамерам каждого звена. Если справедливо выражение (3.28), то

$$Z = \sum_{\Omega_1} \sum_{\Omega_2} \dots \sum_{\Omega_N} \prod_{k=1}^N g(\Omega_{k-1}, \Omega_k), \quad (3,30)$$

где

$$g(\Omega_{k-1}, \Omega_k) = \exp\left(-\frac{U(\Omega_{k-1}, \Omega_k)}{kT}\right). \quad (3,31)$$

Считая, что полимер состоит из повторяющихся однотипных единиц, можно рассматривать величины $g(\Omega_{k-1}, \Omega_k)$ как элементы некоторой матрицы

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} g(\Omega^{(1)}, \Omega^{(1)}) & \dots & g(\Omega^{(1)}, \Omega^{(r)}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ g(\Omega^{(r)}, \Omega^{(1)}) & \dots & g(\Omega^{(r)}, \Omega^{(r)}) \end{pmatrix}. \quad (3,32)$$

Введем обозначение

$$g(\Omega_{k-1}^{(\alpha)}, \Omega_k^{(\beta)}) = G_{\Omega_{k-1}^{(\alpha)} \Omega_k^{(\beta)}} = g_{\alpha\beta}.$$

Статистическую сумму (3,30) можно теперь переписать в виде

$$Z = \sum_{\Omega_1} \sum_{\Omega_2} \dots \sum_{\Omega_N} G_{\Omega_0 \Omega_1} G_{\Omega_1 \Omega_2} \dots G_{\Omega_{N-1} \Omega_N},$$

и по правилу перемножения матриц находим

$$Z = \sum_{\Omega_N} (\mathbf{G}^N)_{\Omega_0 \Omega_N}. \quad (3,33)$$

Вводя условие цикличности $\Omega_0 = \Omega_N$ (при $N \gg 1$ это условие не играет практически роли), получаем Z в виде следа (Sp), т. е. суммы диагональных членов матрицы \mathbf{G} , взятой в степени N

$$Z = \text{Sp}(\mathbf{G}^N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N + \dots + \lambda_r^N, \quad (3,34)$$

где $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_r$ — собственные числа матрицы \mathbf{G} . Все элементы матрицы положительны; следовательно, она имеет максимальное собственное число λ_1 , большее всех остальных, вещественное, положительное и невырожденное (теорема Фробениуса, см. [42]). При $N \gg 1$

$$Z \approx \lambda_1^N. \quad (3,35)$$

Таким образом, вычисление ротамерной статистической суммы сводится к нахождению максимального корня матрицы λ_1 . Зная Z , мы можем вычислить равновесные характеристики макромолекулы. В частности, этим методом получают выражения для среднего квадрата длины цепи как в кристаллическом (спиральном) состоянии, так и в состоянии статистического клубка. В самом деле, уже фиксация валентного угла между соседними звеньями означает их корреляцию, т. е. кооперативность цепи. То же относится к корреляции поворотных изомеров. Формула Ока (3,20) и ей подобные для цепей с несимметричными присесками, а также формула (3,26) проще всего получаются матричным методом [3, 5].

Ограничимся здесь простейшим примером — расчетом растяжения одномерной кооперативной модели (см. рис. 3,12) внешней силой f . Пусть энергия l -ротамера, т. е. энергия двух соседних параллельных звеньев, равна $-\mathcal{E}$, энергия s -ротамера, т. е. двух соседних антипараллельных звеньев, равна \mathcal{E} . Следовательно, разность энергий двух ротамеров равна

$$\Delta E = 2\mathcal{E}. \quad (3,36)$$

Запишем это условие в форме

$$E_{ij} = \begin{cases} -\mathcal{E}\sigma_i\sigma_j, & \text{если } i = j + 1, \\ 0, & \text{если } i \neq j + 1. \end{cases} \quad (3,37)$$

Здесь $\sigma_i = 1$, если стрелка (т. е. звено) направлено вправо и $\sigma_i = -1$, если стрелка направлена влево; i и j — номера стрелок. Энергия E_{ij} равна нулю, если звенья расположены не рядом — корреляция распространяется только на соседние стрелки. Если на одномерную цепь действует внешняя сила, ориентирующая стрелки вправо, то каждое звено длиной l приобретает дополнительную энергию

$$E_f = -lf \cos \alpha = -lf\sigma_l, \quad (3,38)$$

где α — угол между l и f . Так как каждая стрелка может находиться лишь в двух положениях, то матрица \mathbf{G} имеет второй порядок ($r = 2$). Согласно (3,31) находим

$$g(\sigma_j, \sigma_{j+1}) = \exp\left(\frac{\mathcal{E}}{kT}\sigma_j\sigma_{j+1} + \frac{lf}{kT}\sigma_j\right), \quad (3,39)$$

и матрица \mathbf{G} получается при подстановке в $g(\sigma_j, \sigma_{j+1})$ значений σ_j и σ_{j+1} , равных $+1$ и -1 :

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} g(1, 1) & g(1, -1) \\ g(-1, 1) & g(-1, -1) \end{pmatrix}. \quad (3,40)$$

Обозначив $a = \mathcal{E}/kT$, $b = fl/kT$, имеем

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \exp(a+b) & \exp(-a+b) \\ \exp(-a-b) & \exp(a-b) \end{pmatrix}. \quad (3,41)$$

Собственные числа находим из уравнения

$$\begin{vmatrix} \exp(a+b) - \lambda & \exp(-a+b) \\ \exp(-a-b) & \exp(a-b) - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (3,42)$$

Они равны

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 &= e^a \operatorname{ch} b + (e^{2a} \operatorname{sh}^2 b + e^{-2a})^{1/2}, \\ \lambda_2 &= e^a \operatorname{ch} b - (e^{2a} \operatorname{sh}^2 b + e^{-2a})^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (3,43)$$

Так как $\lambda_1 > \lambda_2$, то, согласно (3,35),

$$Z \approx \lambda_1^N = [e^a \operatorname{ch} b + (e^{2a} \operatorname{sh}^2 b + e^{-2a})^{1/2}]^N. \quad (3,44)$$

Мы получили простое аналитическое выражение для статистической суммы. Пользуясь им, вычислим среднюю длину цепи:

$$\bar{h} = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial f} = NkT \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial f} = Nb \frac{\operatorname{sh} b}{(\operatorname{sh}^2 b + e^{-4a})^{1/2}}. \quad (3,45)$$

Мерой кооперативности здесь является величина \mathcal{E} , т. е. a , или разность энергий ротамеров ΔE . В отсутствие кооперативности, т. е. при $a = 0$,

$$\bar{h} = Nl \operatorname{th} b \equiv Nl \operatorname{th} \frac{fl}{kT} \quad (3,46)$$

(ср. с формулой (1,70)). При свободной ориентации стрелок длина цепи тем больше, чем больше сила и чем ниже температура. При малых силах, т. е. при $fl \ll kT$,

$$\bar{h} \approx Nl^2 f / kT, \quad (3,47)$$

или

$$f \approx \frac{kT}{Nl^2} \bar{h}, \quad (3,48)$$

т. е. длина цепи пропорциональна растягивающей силе (закон Гука), модуль упругости пропорционален абсолютной температуре в согласии с (3,16).

Если, напротив, $a \gg 1$, т. е. $\Delta E \gg kT$, то можно пренебречь в (3,45) величиной e^{-4a} и $\bar{h} = Nl$ независимо от действия силы.

Цепь жесткая, и потому она вытянута. Тот же результат получается при больших силах, т. е. при $fl \gg kT$. Здесь также $\text{sh}^2 b \gg e^{-4a}$ — большая сила полностью растягивает цепь.

Средняя квадратичная длина ротамерной одномерной цепи, в отсутствие внешней силы, вычисляется непосредственно по формуле (3,18)

$$\overline{\bar{h}^2} = Nl^2 + 2 \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^{i-1} (\overline{l_i l_j}) = Nl^2 \frac{1 + \eta}{1 - \eta} + 2l^2 \frac{\eta(\eta^N - 1)}{(1 - \eta)^2}, \quad (3,49)$$

где η — средний косинус угла между соседними стрелками. В рассматриваемом случае (ср. (3,24))

$$\eta = \frac{\cos 0^\circ \exp(\mathcal{E}/kT) + \cos 180^\circ \exp(-\mathcal{E}/kT)}{\exp(\mathcal{E}/kT) + \exp(-\mathcal{E}/kT)} = \text{th}(\mathcal{E}/kT)$$

и при $N \gg 1$

$$\overline{\bar{h}^2} = Nl^2 \exp(2\mathcal{E}/kT) = Nl^2 \exp(\Delta E/kT). \quad (3,50)$$

Эта формула аналогична соотношению (3,26). Корреляция, определяемая энергетической выгодой параллельного расположения стрелок, удлиняет цепь.

Одномерная модель Изинга позволяет получить весьма почетные результаты при рассмотрении макромолекул — систем с сильными взаимодействиями вдоль цепи. Для рассмотрения ферромагнетиков одномерная модель непригодна. В самом деле, заменяя длину стрелки l магнитным моментом μ и внешнюю силу f напряженностью магнитного поля H , мы получаем для намагничения формулу (3,45), не описывающую спонтанного намагничения и фазового перехода в точке Кюри (см. стр. 41). В теории ферромагнетизма необходима по крайней мере двумерная модель.

Изложенное показывает, что поворотная изомеризация полимера как при плавлении кристалла, так и при растяжении должна считаться кооперативным процессом. Это положение очень важно для понимания свойств биополимеров.

Статистика одномерных кооперативных систем имеет черты сходства с теорией цепей Маркова [21, 43, 44]. Цепями Маркова называются последовательности зависимых случайных событий. Вероятность данного события в цепи зависит от того, какие события ему предшествовали. В простой цепи Маркова вероятность наступления данного события зависит от осуществления одного предыдущего, в сложной — от осуществления нескольких предыдущих событий. Вероятности, таким образом, взаимосвязаны, и цепь Маркова есть система, кооперативная во времени. По-видимому, мы встречаемся с такой кооперативностью при рассмотрении финалистических эволюционирующих систем.

Математический аппарат теории цепей Маркова адекватен аппарату статистической теории кооперативной полимерной цепи. Полимерная цепь, в которой осуществляются сильные взаимодействия, определяющие ближний порядок, может моделироваться марковским процессом с памятью на конечное число шагов (см. [3], § 10). Однако физика здесь различна. Конформация макромолекулы непрерывно меняется благодаря тепловому движению. Конформация каждого звена зависит от конформаций как предшествующих, так и последующих звеньев. В этом смысле кооперативность в пространстве отлична от кооперативности во времени (см. [5], III, 8). Теория цепей Маркова непосредственно применима к исследованию состава и последовательности звеньев сополимеров, возникающих в результате полимеризации двух или нескольких мономеров, если вероятность присоединения мономера А или В к концу растущей цепи зависит только от того, какой мономер на этом конце находится. Такие сополимеры называются марковскими ([5]).

§ 3.5. ОСОБЕННОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ КАК СТАТИСТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Отличие макромолекулярной цепи от цепи Маркова выражается и в нерассмотренном до сих пор запрете самопересечения цепи. При беспорядочном блуждании броуновской частицы такого запрета, естественно, нет — здесь мы имеем дело с последовательностью шагов («звеньев») во времени. Реальная макромолекула состоит из атомов, которые отталкиваются друг от друга на малых расстояниях. Выше были описаны ближние взаимодействия атомов, соседствующих друг с другом в цепи, — эти взаимодействия и приводят к ротамерии и корреляции ротамеров. Но в беспорядочно свернутой цепи реализуются и дальние взаимодействия — взаимное отталкивание атомов, удаленных друг от друга вдоль цепи, но оказавшихся близкими друг к другу в пространстве вследствие свертывания цепи в клубок. Отталкивание можно трактовать как наличие у атомов собственного объема и запрет взаимопроникновения атомов. Соответственно влияния взаимного отталкивания называются *объемными эффектами*.

Очевидно, что объемные эффекты должны возмущать распределение длин макромолекул, которое было найдено выше без учета этих эффектов. Если $\overline{\bar{h}^2}$ истинное среднее значение h^2 , то

$$\overline{\bar{h}^2} = \alpha^2 (\overline{h^2})_0, \quad (3,51)$$

где $(\overline{h^2})_0$ — величина, вычисленная с учетом лишь ближних, но не дальних взаимодействий, α — фактор, характеризующий изме-