

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

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

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

нение размера клубка вследствие дальних взаимодействий, т. е. объемных эффектов.

Объемные эффекты, характеризуемые величиной  $\alpha$ , зависят не только от собственного объема атомов в цепи, но и от ее взаимодействия с растворителем.  $\alpha$  зависит от растворителя, а также от температуры. Теоретическое вычисление  $\alpha$  весьма сложно. Однако имеется возможность исключить возмущение распределения молекул по длинам экспериментально и определить таким образом невозмущенные размеры клубка.

В хороших растворителях исключенный объем возрастает, напротив, в плохих растворителях взаимное притяжение атомов цепи больше, чем их притяжение к молекулам растворителя, и объемные эффекты уменьшаются. При надлежащем выборе растворителя и температуры объем звена может в точности компенсироваться взаимным притяжением звеньев, эффект исключенного объема исчезает и  $\alpha = 1$ . Эти идеи были впервые развиты Флори [45—47]. Очевидно, что речь идет о явлении, аналогичном наблюдаемому в точке Бойля реального газа. При температуре Бойля отталкивание молекул компенсируется их взаимным притяжением. Флори ввел понятие  $\theta$ -точки для растворов полимеров. Аналогично точке Бойля  $\theta$ -точка есть температура, при которой обращается в нуль второй вириальный коэффициент осмотического давления (см. стр. 147), т. е. в  $\theta$ -точке осмотическое давление раствора следует закону Вант-Гоффа.

Таким образом, теоретические расчеты характеристик макромолекул, не учитывающие дальних взаимодействий, следует сравнивать с экспериментальными результатами, найденными в  $\theta$ -точке. Другая возможность состоит в пересчете результатов, полученных в хороших растворителях, на  $\theta$ -точку. Такие пересчеты требуют теоретической оценки  $\alpha$ . Для этого развита достаточно практическая теория (см. [2, 47, 48]). Объемные эффекты наиболее существенны в разбавленных растворах в хороших растворителях, которые используются чаще всего.

Ограниченность аналогии макромолекулярной цепи со стохастической марковской цепью во времени проявляется и в самих основах статистики макромолекул. Ее принципиальные особенности были рассмотрены Лифшицем [49]. Макромолекула характеризуется наличием *линейной памяти* — звенья связаны в единую цепь и расположены в ней последовательно. Поэтому звенья (частицы статистического ансамбля) принципиально различимы, каждое из них имеет свой номер в цепи и перестановка звеньев требует разрыва химических связей. Линейная память наличествует как в однородной, гомополимерной, цепи, так и в информационной цепи биополимера. Во втором случае память выражается наличием первичной структуры (см. стр. 73).

Фиксированная последовательность звеньев означает неполное равновесие цепи. Цепочечная структура обуславливает особенности флуктуационного поведения. Характерное время конформационной релаксации длинной и гибкой цепи пропорционально  $N^2$  ( $N$  — число звеньев). Условие стабильности цепи имеет вид

$$N^2 \exp(-E_0/kT) \ll 1, \quad (3,52)$$

где  $E_0$  — энергетические барьеры, мешающие разрыву валентных связей.

Обозначим через  $\mathbf{x}_j$  координаты  $j$ -го звена цепи ( $j = 1, 2, \dots, N$ ). Благодаря взаимосвязи положения соседних звеньев коррелированы. Корреляцию можно выразить функциями  $g_j = g(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_{j+1})$ , и соответственно функция распределения звеньев в конфигурационном пространстве всех координат записывается следующим образом:

$$\rho(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \prod_j g_j. \quad (3,53)$$

Введем координаты  $\mathbf{y}_j = \mathbf{x}_{j+1} - \mathbf{x}_j$ . Функции  $g_j = g(\mathbf{y}_j)$  нормированы:

$$\int g_j d\mathbf{y}_{j\xi} d\mathbf{y}_{j\eta} d\mathbf{y}_{jz} = 1,$$

где  $\mathbf{y}_{j\xi} \mathbf{y}_{j\eta} \mathbf{y}_{jz}$  — проекции вектора  $\mathbf{y}_j$  на оси координат. Для простоты принято, что  $g_j$  зависят лишь от координат соседних звеньев, но не от их ориентации. Вероятность того, что  $j$ -е звено находится в точке  $\mathbf{x}$ , если нулевое закреплено в начале координат, для больших  $j$  равна

$$\rho_j(\mathbf{x}) \approx j^{-3/2} \exp(-x^2/4ja^2), \quad (3,54)$$

где

$$a^2 = \int g(\mathbf{y}) y^2 d\mathbf{y}_\xi d\mathbf{y}_\eta d\mathbf{y}_z. \quad (3,55)$$

Таким образом, мы здесь имеем дело с гауссовым распределением (ср. стр. 127).

Как мы видели, при  $N \gg 1$  свободная цепь сворачивается в статистический клубок вследствие флуктуаций изгиба. Линейные размеры клубка  $h_N \propto a\sqrt{N}$ , и его объем  $V_N \propto a^3 N^{3/2}$ . Следовательно, для средней плотности клубка имеем  $N/V_N \propto a^{-3} N^{-1/2}$ . Плотность звеньев в точке  $\mathbf{x}$

$$n(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j), \quad (3,56)$$

где  $\delta$  — функция Дирака, равная единице при  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_j$  и нулю при  $\mathbf{x} \neq \mathbf{x}_j$ . Среднее значение  $n$  вычисляется с помощью функции распределения (3,54). Имеем

$$\bar{n}(\mathbf{x}) dx_\xi dx_\eta dx_\zeta = N \rho(\mathbf{r}) dr_\xi dr_\eta dr_\zeta, \quad (3,57)$$

где

$$\mathbf{r} = \mathbf{x}/h_N, \quad h_N = a \sqrt{N}$$

и

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi^{3/2}} \int_0^1 \exp(-r^2/4s) \frac{ds}{s^{1/2}}. \quad (3,58)$$

В новом масштабе  $r$  плотность  $\rho(\mathbf{r})$  существенно отлична от нуля на расстояниях  $r \sim 1$ , т. е. радиус системы  $r_N \sim 1$ . Рассмотрим теперь корреляцию флуктуаций. В отсутствие корреляций

$$\overline{n(\mathbf{x}_1)n(\mathbf{x}_2)} = \bar{n}(\mathbf{x}_1)\bar{n}(\mathbf{x}_2).$$

Следовательно, в качестве меры корреляции можно пользоваться величиной

$$\omega = \frac{\overline{n(\mathbf{x}_1)n(\mathbf{x}_2)} - \bar{n}(\mathbf{x}_1)\bar{n}(\mathbf{x}_2)}{\bar{n}(\mathbf{x}_1)\bar{n}(\mathbf{x}_2)} = \frac{\rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_2(\mathbf{r}_2)} - 1. \quad (3,59)$$

Для обычных равновесных систем, скажем, для газа,  $\omega \propto N^{-1}$ , т. е. для ансамбля, содержащего большое число частиц, корреляция мала. Напротив, для макромолекулы корреляция плотности существенно отлична от нуля на тех же расстояниях, где не равна нулю и сама плотность. Величина

$$\rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{4\pi^{3/2}} \int_0^1 \int_0^1 \exp\left\{-\frac{r_1^2}{4s_1} - \frac{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2}{4|s_1 - s_2|}\right\} \frac{ds_1 ds_2}{s_1^{3/2} |s_1 - s_2|^{3/2}} \quad (3,60)$$

также убывает на расстояниях  $r \sim 1$ . Таким образом, радиус корреляции оказывается порядка радиуса системы, и мгновенная плотность не имеет определенного значения — она не является термодинамическим параметром, т. е. достоверной величиной при  $N \rightarrow \infty$ . Иными словами, макромолекулярный клубок непрерывно «пульсирует», его флуктуации в пространстве макроскопичны. Вместе с тем клубок — эргодическая система, его параметры, усредненные по экземплярам, совпадают с параметрами, усредненными по времени. Введенные здесь плотности  $\rho(\mathbf{r})$  как раз и являются такими средними по времени.

Изложенные выше особенности существенны для понимания физических свойств глобулярных макромолекул, которые будут описаны в гл. 4.

Наличие линейной памяти и кооперативности в макромолекулярной цепи определяет ее особые свойства в информационном аспекте. Изменение конформации участка цепи влияет на его химическую реактивность и, наоборот, химические воздействия на участок цепи изменяют его конформационное состояние. События, происшедшие в каком-либо участке цепи, вызывают конформационные изменения во всей цепи. Макромолекулярная цепь способна служить каналом для передачи информации о химических событиях в некотором удаленном звене. В свою очередь конформационный сигнал, сообщенный началу цепи, может дойти до любого ее звена и вызвать изменение его химических свойств [50, 51]. Реализуются электронно-конформационные взаимодействия (ЭКВ, см. стр. 110). На языке неравновесной термодинамики сказанное означает сопряжение химических (электронных) процессов с конформационными перестройками, и мы можем написать в линейном приближении

$$\left. \begin{aligned} v_{\text{хим}} &= L_{11}A_{\text{хим}} + L_{12}A_{\text{конф}}, \\ v_{\text{конф}} &= L_{21}A_{\text{хим}} + L_{22}A_{\text{конф}}, \end{aligned} \right\} \quad (3,61)$$

где  $v$  — скорость,  $A$  — значения сродства для химических и конформационных перестроек. Скорость химической реакции зависит от конформационного сродства и наоборот.

### § 3.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ МАКРОМОЛЕКУЛ

Исследование макромолекул как синтетических, так и биологических полимеров требует прежде всего определения молекулярных весов (м. в.). Эти определения производятся в растворах полимеров с помощью ряда методов. Методы, основанные на понижении точки замерзания и на повышении точки кипения раствора, — *криоскопия* и *эбуллиоскопия* — пригодны лишь для весьма разбавленных растворов полимера малого молекулярного веса (100—5000). Чувствительность таких методов падает с увеличением м. в., и ими практически не пользуются. Метод *изотермической перегонки*, основанный на понижении давления пара над раствором по сравнению с чистым растворителем, достаточно точен в интервале м. в. 1000—20 000, но связан с большими экспериментальными трудностями [47, 52]. Теоретические основы этого метода в сущности те же, что и метода измерения осмотического давления, *осмометрии*, который весьма широко применяется в физике и физической химии полимеров [47, 52, 53].

Принципиальная схема осмометра показана на рис. 3.13. Мембрана  $M$  проницаема для молекул растворителя, но не для макромолекул. Условием равновесия раствора в камере  $II$  и чи-