

Выражение (4,1) не учитывает искажений длин связей и валентных углов, определяемых силовыми постоянными, найденными из частот колебательных спектров. Искажения эти, по-видимому, малы; их расчет пока еще не проводился.

Выражение (4,1) относится к изолированной полипептидной цепи. В водном растворе она окружена сольватной оболочкой и, рассматривая взаимодействие несвязанных атомов, следует учитывать изменение свободной энергии молекул воды, удаляемых из этой оболочки при возникновении контакта между атомами. Такое изменение значительно в случае полярных, и в особенности, заряженных атомов и групп [4, 17]. В сущности при нахождении стабильных конформаций следует минимизировать сумму внутримолекулярной потенциальной энергии и свободной энергии растворителя [18].

Расчеты для ряда полипептидных цепей и для таких полипептидов, как грамицидин-S, окситоцин, вазопрессин и др., проводились на ЭВМ Шерагой с сотрудниками и Флори с сотрудниками.

На рис. 4.8—4.11 показаны стерические карты, полученные Флори с сотрудниками [2, 19] без учета и с учетом U_c для глицила и аланила (цифры у кривых указывают значения соответствующих энергий в *ккал/моль*). Проведены «геодезические» линии, отвечающие энергиям от 1 до 5 *ккал/моль*. Линии, соответствующие большим энергиям, не показаны. Крестиками отмечены самые низкие значения энергии. Учет электростатического вклада несколько изменяет расположение этих минимумов, но в целом сказывается на виде карты не очень сильно. Поучительно сравнение карт на рис. 4.10 и 4.11 с картой разрешенных областей значений ϕ и ψ для аланила (см. рис. 4.7).

Более строгие расчеты индийских авторов, использующие потенциалы, в принципе не отличающиеся от атом — атом потенциалов Китайгородского (см. стр. 124), привели к результатам, близким к приведенным [20].

§ 4.3. ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ СИЛЫ

Функционирование вещества в обычной химии определяется прежде всего сильными взаимодействиями — химическими валентными связями. Напротив, взаимодействия, ответственные за передачу и рецепцию химических сигналов в биологических системах, — преимущественно слабые, невалентные взаимодействия. Это связано с рядом факторов. Клетка, организм существуют в мягких условиях физиологической температуры и нормального давления. Биохимические процессы реализуют тонкую перестройку химических связей, зачастую не сопровождаемую значительными изменениями свободной энергии, но суммарный

вклад слабых взаимодействий в эти изменения может быть соизмерим с «химическим».

Биологическая система находится в конденсированном состоянии, само существование которого определяется слабыми, а не химическими силами; грубо говоря, клетка есть молекулярный, а не ионный или атомный аperiодический кристалл. Более того, можно сказать, что звенья биополимера также находятся в конденсированном состоянии в его макромолекуле или в надмолекулярной структуре. Будучи соединены друг с другом химическими связями, звенья биополимерной цепи образуют вторичную структуру, стабилизируемую слабыми невалентными взаимодействиями. Функциональная структура биополимера, а также биологически активного низкомолекулярного соединения есть конформационная структура, обусловленная слабыми взаимодействиями.

Нехимические силы ответственны за существование конденсированного жидкого или твердого состояния, ими определяются свойства поверхностей раздела фаз (поверхностное натяжение), явление адсорбции и т. д. Грубой мерой этих слабых взаимодействий является теплота испарения жидкости, во много раз превосходящая теплоту плавления кристалла.

Неспецифические силы взаимодействия между атомами и молекулами, ван-дер-ваальсовы силы, имеют электрическую природу. Они обуславливаются взаимодействиями электронных оболочек атомов и молекул. Две основные физические величины характеризуют эти электронные оболочки — вектор дипольного момента и тензор поляризуемости. Строго говоря, наряду с дипольным моментом следует учитывать и высшие мультипольные моменты — квадрупольный, октупольный и т. д. Однако их роль за редкими исключениями мала.

Дипольный момент молекулы или атомной группы выражает асимметрию распределения электрических зарядов в электрически нейтральной системе. Дипольный момент малой молекулы соответствует по порядку величины произведению заряда электрона ($4,8 \cdot 10^{-10}$ в системе СГСЭ) на длину химической связи ($\sim 10^{-8}$ см); получаем порядок 10^{-18} в системе СГСЭ; такая единица называется *дебай*, и обозначается *D*.

Поляризуемость характеризует способность электронной оболочки деформироваться, смещаться под действием внешнего электрического поля — статического поля или переменного поля световой волны. Под действием поля с напряженностью *E* в электронной системе индуцируется электрический дипольный момент $\mathbf{p} = a\mathbf{E}$. Коэффициент *a*, имеющий размерность объема, именуется *поляризуемостью*. Порядок величины поляризуемости атомов и малых молекул тот же, что и их объемов, т. е. равен 10^{-24} см³.

Обычное ван-дер-ваальсово взаимодействие дипольных молекул, определяющее их взаимное притяжение, складывается из трех эффектов: *ориентационного* (впервые рассмотренного Кезомом), *индукционного* (рассмотренного Дебаем) и *дисперсионного* (рассмотренного Лондоном). Если молекулы лишены собственного дипольного момента, то между ними действуют лишь дисперсионные силы.

Энергия ориентационного взаимодействия двух диполей обратно пропорциональна кубу расстояния r между ними:

$$U_{\text{ориент}} = \frac{1}{r^3} \left\{ \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 - \frac{3(p_1 r)(p_2 r)}{r^2} \right\}. \quad (4,4)$$

Если два диполя установлены «в хвост» друг другу, т. е. все три вектора \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 и \mathbf{r} коллинеарны, то

$$U_{\text{ориент}} = -2p_1 p_2 / r^3. \quad (4,5)$$

Если дипольные молекулы находятся в состоянии теплового движения в газе или в жидкости, то выражение (4,4) следует усреднить по всем взаимным ориентациям диполей с учетом больцманова фактора:

$$\bar{U}_{\text{ориент}}(r, T) = \frac{\int \int U(r, \Omega_1, \Omega_2) \exp(-U(r, \Omega_1, \Omega_2)/kT) d\Omega_1 d\Omega_2}{\int \int \exp(-U(r, \Omega_1, \Omega_2)/kT) d\Omega_1 d\Omega_2}, \quad (4,6)$$

где Ω_1 и Ω_2 характеризуют направления первого и второго диполей. При $U_{\text{ориент}} \ll kT$ усреднение дает

$$\bar{U}_{\text{ориент}} = -2p_1^2 p_2^2 / 3kTr^6, \quad (4,7)$$

т. е. энергия ориентационного взаимодействия обратно пропорциональна шестой степени расстояния между молекулами.

Индукционный эффект состоит во взаимодействии диполя одной молекулы с диполем, индуцированным полем диполя первой молекулы в соседней молекуле. Эти диполи параллельны. Поле диполя p в молекуле, отстоящей от него на расстоянии r , равно $E = 2p/r^3$ (если p и r параллельны), и для энергии индукционного взаимодействия находим

$$U_{\text{индукц}} = -1/2 a E^2 = -2ap^2/r^6. \quad (4,8)$$

Подобно $U_{\text{ориент}}$, энергия индукционного взаимодействия также обратно пропорциональна шестой степени межмолекулярного расстояния, но от температуры она не зависит.

Формулы (4,4) — (4,8) справедливы лишь для точечных диполей, т. е. при условии малости размеров диполей по сравнению с расстоянием между ними. Приближенно это условие можно записать в виде

$$p \ll re, \quad (4,9)$$

где e — заряд электрона. Если $p = 1D$, то p/e составляет 0,2 Å, т. е. величину, существенно меньшую межатомных расстояний порядка ангстрем. Однако такая запись действительно имеет приближенный характер — в ряде случаев заряды, образующие диполь, локализованы на атомах, достаточно удаленных друг от друга, хотя сама величина p и мала. Если условие точности диполей не выполняется, то необходимо проводить расчет взаимодействия монополей — точечных зарядов.

Изложенная классическая теория достаточна для оценки соответствующих энергий. Строгая квантовомеханическая теория требует применения теории возмущений в первом и во втором приближениях. Ориентации, а также электронное и ядерное движения характеризуются квантовыми числами. Так, усреднение по всем ориентациям диполей в квантовой механике выражается усреднением по магнитным квантовым состояниям. Общий характер зависимости от r и p сохраняется, совпадает и порядок величины эффекта, но полной аналогии между классической и квантовой теорией нет. В квантовой механике появляются специфические резонансные силы, определяемые снятием вырождения волновых функций, т. е. гибридизацией.

Строгие квантовомеханические расчеты ориентационных и индукционных сил оказываются необходимыми при исследовании тонких эффектов в полярных газах, например уширения линий микроволнового спектра при повышении давления, явлений переноса и т. д.

В отличие от электростатических ориентационных и индукционных сил, дисперсионные силы вообще не имеют классического аналога. Это наиболее важный и универсальный вид невалентных взаимодействий атомов и молекул.

Гельман [21] и Фейнман [22], доказали важную теорему, согласно которой силы, действующие на ядра атомов и молекул, определенные по поверхностям потенциальной энергии, вычисленным квантовомеханически, совпадают с силами, полученными в рамках классической электростатики по данным о распределении электронной плотности. Иными словами, если такое распределение найдено из решения уравнения Шредингера, то силы, действующие на ядра, находятся с помощью классической формулы

$$\mathbf{F}_{ab} = \int \int \frac{\rho_a(\mathbf{r}_l) \rho_b(\mathbf{r}_k)}{r_{lk}^3} \mathbf{r}_{lk} d\mathbf{r}_l d\mathbf{r}_k, \quad (4,10)$$

где a и b — индексы, отмечающие две молекулы, ρ_a , ρ_b — электронные плотности. В сущности, теория дисперсионных сил, впервые данная Лондоном, основывается на этой теореме.

Элементарный квантовомеханический расчет энергии дисперсионного взаимодействия, приводимый во многих учебниках и

монографиях (см., например, [23]), исходит из представления об электронах как о гармонических осцилляторах. Между двумя осцилляторами имеется электростатическое диполь-дипольное взаимодействие, вследствие чего вместо первоначального колебания с частотой ω_0 возникают два нормальных колебания с частотами, которые отличаются от ω_0 тем больше, чем сильнее взаимодействие. Соответственно изменяется и нулевая энергия колебаний (квантовый эффект!). Вместо

$$E_0^0 = 6\hbar\omega_0/2 \quad (4,11)$$

(множитель 6 получается потому, что каждый электрон-осциллятор предполагается имеющим три степени свободы) вследствие мгновенного электрического взаимодействия нулевая энергия оказывается равной

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 \left[2 \left\{ (1 + e^2/k r^3)^{1/2} + (1 - e^2/k r^3)^{1/2} \right\} + (1 + 2e^2/k r^3)^{1/2} + (1 - 2e^2/k r^3)^{1/2} \right], \quad (4,12)$$

где e — заряд электрона, k — коэффициент упругости осциллятора, r — расстояние между осцилляторами. При $e^2/k r^3 \ll 1$

$$E_0 \approx 3\hbar\omega_0 - \frac{3}{4}\hbar\omega_0 \frac{e^4}{k^2 r^6} \quad (4,13)$$

и, следовательно, энергия взаимодействия равна

$$U_{\text{дисп}} = - \frac{3}{4}\hbar\omega_0 \frac{e^4}{k^2 r^6}. \quad (4,14)$$

Поместим электрон-осциллятор в электрическое поле напряженностью E . Сила, действующая на электрон eE , уравновешивается упругой силой kx . Следовательно, для индуцированного дипольного момента имеем

$$p = ex = \frac{e^2}{k} E = aE, \quad (4,15)$$

где a — поляризуемость осциллятора, равная

$$a = e^2/k = e^2/m\omega_0^2 \quad (4,16)$$

(m — масса осциллирующего электрона).

Подставляя a в выражение для $U_{\text{дисп}}$, получаем

$$U_{\text{дисп}} \doteq - \frac{3}{4}\hbar\omega_0 a^2/r^6. \quad (4,17)$$

Энергия дисперсионного взаимодействия также обратно пропорциональна шестой степени расстояния между взаимодействующими системами.

Дисперсионные силы — силы взаимодействия «мгновенных» диполей, возникающих вследствие квантовомеханического

движения электронов в системах, не имеющих постоянных дипольных моментов. Более строгий расчет дисперсионного взаимодействия, проводимый методом теории возмущений или вариационным методом [21, 23—25], дает

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{a_1 a_2}{r^6}, \quad (4,18)$$

где a_1, a_2 — поляризуемости первой и второй молекул, I_1 и I_2 — их потенциалы ионизации, т. е. энергии, необходимые для отрыва электрона. Если обе молекулы тождественны, то

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{4} I a^2 / r^6. \quad (4,19)$$

В модельной теории вместо I фигурирует квант колебательной энергии электрона-осциллятора $\hbar\omega_0$. Приведем также приближенное выражение для $U_{\text{дисп}}$, выведенное Слейтером и Кирквудом [26]:

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{2r^6} \frac{e}{m^{1/2}} \hbar \frac{a_1 a_2}{(a_1/n_1)^{1/2} + (a_2/n_2)^{1/2}}, \quad (4,20)$$

где n_1, n_2 — эффективные числа внешних электронов взаимодействующих систем.

Приведенные выше выражения справедливы на расстояниях, много меньших скорости света, деленной на частоту ω_0 . Этому условию вполне удовлетворяют обычные межмолекулярные расстояния в конденсированных системах. На больших расстояниях (порядка сотен А) следует учитывать эффекты запаздывания, связанные с конечной скоростью распространения электромагнитного поля, которые уменьшают $U_{\text{дисп}}$ [23].

Суммарное ван-дер-ваальсово взаимодействие двух одинаковых молекул газа с постоянными дипольными моментами p и поляризуемостями a (в расчете на пару молекул) представится суммой выражений (4,7), (4,8) и (4,19)

$$U = U_{\text{ориент}} + U_{\text{индукц}} + U_{\text{дисп}} = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{2p^4}{3kT} + 2ap^2 + \frac{3}{4} I a^2 \right). \quad (4,21)$$

Именно эта сумма фигурирует в потенциалах (3,10) и (4,2). Наибольший вклад в U вносят дисперсионные силы, за исключением тех случаев, когда дипольный момент очень велик. В табл. 4.4 приведены параметры, определяющие энергию ван-дер-ваальсовых взаимодействий для простейших молекул, и соответствующие величины коэффициентов e_{ij} в выражении (4,2).

Результаты расчета суммарной энергии хорошо согласуются с экспериментальными значениями для теплот испарения. Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия при упаковке молекул в жидкости или в твердом теле есть величина, равная нескольким ккал/моль.

Во всем предыдущем изложении поляризуемость рассматривалась как скаляр. В действительности же поляризуемость несферической электронной системы — молекулы или атомной группы — тензорная величина, имеющая различные значения по разным направлениям в молекуле. Это необходимо учитывать при рассмотрении взаимодействия на малых расстояниях, в частности при плотной упаковке молекул в кристаллах и жидкостях. Сама упаковка молекул в молекулярных кристаллах обусловлена анизотропными дисперсионными силами [27]. Так, плоские π -электронные системы — ароматические соединения, азотистые основания (см. стр. 83) и т. д. — сильнее всего взаимодействуют при параллельном расположении. Эти взаимодействия по существу и определяют вторичную структуру нуклеиновых кислот (см. гл. 8).

Таблица 4.4

Параметры, определяющие энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия в простых молекулах

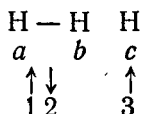
Атомы и молекулы	$a \cdot 10^{24}$, см ³	$p \cdot 10^{18}$, СГСЭ	I , эв	$e_{ik} \cdot 10^{12}$, эрг		
				$U_{\text{ориент}}$	$U_{\text{индукц}}$	$U_{\text{дисп}}$
He	0,205	0	24,5	0	0	1,49
Ne	0,39	0	25,7	0	0	7,97
Ar	1,63	0	17,5	0	0	69,5
Kr	2,46	0	14,7	0	0	129
Xe	4,0	0	12,2	0	0	273
H ₂	0,81	0	14,5	0	0	11,4
CO	1,99	0,1	14,3	0,003	0,057	67,5
HCl	2,63	1,03	13,4	18,6	5,4	111
HBr	3,58	0,78	12,1	6,2	4,05	185
HJ	5,4	0,38	10,5	0,35	1,68	370
NH ₃	2,24	1,5	11,7	84	10	70
H ₂ O	1,48	1,84	18	190	10	47

Изложенная теория ван-дер-ваальсовых сил — теория в дипольном приближении. При учете квадруполь, октополь и т. д. (и в классических выражениях, и в выражении для потенциала, с помощью которого вычисляются дисперсионные силы) вклады в энергию притяжения убывают с расстоянием быстрее, чем r^6 , — как r^8 , r^{10} и т. д.

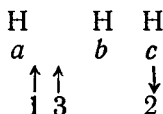
Если молекула находится в возбужденном состоянии, то при ее взаимодействии с такой же, но невозбужденной молекулой может возникнуть резонансная передача энергии возбуждения. В результате появляются резонансные силы взаимодействия, убывающие с расстоянием как r^3 . Эти взаимодействия

существенно влияют на оптические свойства молекул, в частности молекул биополимеров (см. гл. 5).

Мы рассмотрели ван-дер-ваальсово, нехимическое взаимодействие электронных систем. Отталкивание, т. е. положительный член в выражении для потенциала межмолекулярных сил (например, член, пропорциональный r^{-12} в (4, 2)), проявляется лишь на малых расстояниях. Происхождение этого отталкивания, наглядно интерпретируемого как невозможность пространственного совмещения двух электронных систем, раскрывается квантовой механикой. Отталкивание систем с насыщенными валентностями характеризует насыщенность химических связей. Рассмотрим взаимодействие молекулы H_2 с атомом H . Спины электронов в H_2 антипараллельны. Имеем



При обмене местами спина 3 со спином 2 получаем



Но состояние с параллельными спинами отвечает отталкиванию — обмен спинами ведет к повышению энергии. Обмен $1 \rightleftharpoons 3$ не уничтожает молекулы H_2 как устойчивой системы, но также приводит к повышению энергии, так как спины 1 и 3 параллельны и их координатная волновая функция антисимметрична, т. е. соответствует состоянию отталкивания. В обоих случаях обмена молекула H_2 отталкивает атом H . Силы отталкивания — обменные силы. Их теоретический расчет возможен в простейших случаях [23], но для практических целей всегда можно пользоваться эмпирическими потенциалами (даже моделью твердых сфер с ван-дер-ваальсовыми радиусами).

§ 4.4. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И СТРУКТУРА ВОДЫ

Наряду с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями водородные связи являются важнейшими для биологии и биофизики нехимическими взаимодействиями. Мы уже видели, что водородные связи стабилизируют вторичную структуру полипептидных цепей. То же относится к конформационному строению нуклеиновых кислот и углеводов.

Биополимеры функционируют в водном окружении. Вода — особая жидкость, обладающая рядом аномалий. Они также обусловлены водородными связями.