

Мы все время говорим о термодинамической, равновесной гибкости макромолекул, определяемой величиной  $\Delta E$ . *Кинетическая гибкость*, характеризующая поведение макромолекулы во времени, т. е. скорость конформационного превращения, зависит главным образом не от  $\Delta E$ , а от высоты энергетического барьера, разделяющего различающиеся конформации. И термодинамическая, и кинетическая гибкости варьируют в широких пределах. Макромолекулы, построенные из сопряженных  $\pi$ -связей или из сопряженных ароматических колец, являются жесткими — они лишены конформационной подвижности. В отличие от макромолекул с  $\sigma$ -связями (полиэтилен, каучук), сопряженные цепи являются своего рода  $\pi$ -электронными полупроводниками. С этим связано поглощение света в длинноволновой области — соответствующие полимеры практически черны. Гибкость и полупроводниковые свойства макромолекул не совместимы.

### § 3.4. Макромолекула как кооперативная система

Как уже сказано и как это видно из рис. 3.9, состояние (конформация) данного звена макромолекулы зависит от состояний соседних звеньев. Система, состояния элементов которой зависят друг от друга, называется кооперативной. Впервые понятие о кооперативности было введено Фаулером при изучении фазовых переходов. Эти важнейшие явления нельзя понять без учета взаимодействия элементов системы. Так, переход газ — жидкость есть кооперативный переход. Уравнение, связывающее газообразное и жидкое состояния, — уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (3.24)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $R$  — константы.

Сожмем газ при температуре ниже критической. Уменьшение объема  $V$  увеличивает взаимное притяжение молекул  $a/V^2$ , что в свою очередь вызывает уменьшение объема, и т. д. Кооперация большого числа частиц приводит к резкому переходу, идущему по принципу «все или ничего».

В статистической механике развиты методы для расчета свойств кооперативных систем — вычисления статистической суммы, с помощью которой находятся все термодинамические характеристики системы. Учет взаимосвязи конформаций в одномерной кооперативной системе, в макромолекуле, приводит к тому, что выражение потенциальной энергии содержит члены, зависящие от конформаций по крайней мере двух соседних звеньев:

$$U(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N) = \sum_{i=1}^N U(\Omega_{i-1}, \Omega_i), \quad (3.25)$$

где  $\Omega_i$  — конформация  $i$ -го звена, представленная соответствующими углами поворота,  $N$  — число звеньев.

Приводим расчет, основанный на *одномерной модели Изинга* и выполняемый с помощью матричного метода, предложенного Крамерсом и Ванье.

Конформационная статистическая сумма для макромолекулы в отсутствие внешних сил имеет вид

$$Z = \sum_{\Omega_1} \sum_{\Omega_2} \dots \sum_{\Omega_N} \exp\left(-\frac{U(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N)}{\kappa T}\right). \quad (3.26)$$

Суммирование производится по  $r$  ротамерам каждого звена. Если справедливо выражение (3.25), то

$$Z = \sum_{\Omega_1} \sum_{\Omega_2} \dots \sum_{\Omega_N} \prod_{i=1}^N g(\Omega_{i-1}, \Omega_i), \quad (3.27)$$

где

$$g(\Omega_{i-1}, \Omega_i) = \exp\left(-\frac{U(\Omega_{i-1}, \Omega_i)}{\kappa T}\right). \quad (3.28)$$

Считая, что цепь состоит из повторяющихся одинаковых единиц, можно рассматривать величины  $g(\Omega_{i-1}, \Omega_i)$  как элементы матрицы

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} g(\Omega^{(1)}, \Omega^{(1)}) & \dots & g(\Omega^{(1)}, \Omega^{(r)}) \\ \vdots & & \vdots \\ g(\Omega^{(r)}, \Omega^{(1)}) & \dots & g(\Omega^{(r)}, \Omega^{(r)}) \end{pmatrix}. \quad (3.29)$$

Обозначим

$$g(\Omega_{i-1}^{(m)}, \Omega_i^{(n)}) = G_{\Omega_{i-1}^{(m)}, \Omega_i^{(n)}}. \quad (3.30)$$

Статистическая сумма (3.27) переписывается в виде

$$Z = \sum_{\Omega_1} \sum_{\Omega_2} \dots \sum_{\Omega_N} G_{\Omega_0 \Omega_1} G_{\Omega_1 \Omega_2} \dots G_{\Omega_{N-1} \Omega_N} \quad (3.31)$$

и по правилу перемножения матриц находим

$$Z = \sum_{\Omega_N} G_{\Omega_0 \Omega_N}^N. \quad (3.32)$$

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

$$Z = \text{Sp } \mathbf{G}^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N + \dots + \lambda_r^N, \quad (3.33)$$

где  $\lambda_n$  — собственные числа матрицы  $\mathbf{G}$ . Все элементы матрицы положительны. Отсюда следует, что она имеет максимальное собственное число  $\lambda_1$ , вещественное, положительное и невырожденное (теорема Фробениуса). При  $N \gg 1$

$$Z \approx \lambda_1^N. \quad (3.34)$$

Таким образом, вычисление ротамерной статистической суммы сводится к нахождению максимального корня матрицы  $\lambda_1$ . Зная  $Z$ , мы можем вычислить равновесные характеристики макромолекул. В частности, этим методом находится средняя квадратичная длина клубка  $\bar{h}^2$  (см. формулу (3.20) и формулы, учитывающие корреляцию ротамеров).

Рассмотрим с помощью этого метода растяжение одномерной кооперативной модели рис. 3.9 внешней силой  $f$ . Пусть энергия  $t$ -ротамера, т. е. энергия двух соседних параллельных звеньев, равна  $-E$ , энергия  $s$ -ротамера, т. е. двух соседних антипараллельных звеньев; равна  $E$ . Следовательно, разность энергий ротамеров равна

$$\Delta E = 2E. \quad (3.35)$$

Запишем это условие в форме

$$E_{ij} = \begin{cases} -E\sigma_i\sigma_j, & \text{если } i = j + 1, \\ 0, & \text{если } i \neq j + 1. \end{cases} \quad (3.36)$$

Здесь  $\sigma_i = 1$ , если звено (стрелка) смотрит вправо, и  $\sigma_i = -1$ , — если влево;  $i$  и  $j$  — номера звеньев. Энергия  $E_{ij} = 0$ , если звенья расположены не рядом — корреляция распространяется только на соседние стрелки. Если действует внешняя сила  $f$ , ориентирующая стрелки вправо, то каждое звено длиной  $l$  приобретает дополнительную энергию

$$E_j = -lf \cos \varphi = -lf\sigma_j, \quad (3.37)$$

где  $\varphi$  — угол между направлением звена и внешней силой. Так как каждая стрелка может находиться лишь в двух положениях, то матрица  $\mathbf{G}$  имеет порядок  $\lambda = 2$ . Согласно (3.28) находим

$$g(\sigma_j, \sigma_{j+1}) = \exp\left(\frac{E}{\kappa T} \sigma_j \sigma_{j+1} + \frac{lf}{\kappa T} \sigma_j\right), \quad (3.38)$$

и матрица  $\mathbf{G}$  получается при подстановке значений  $\sigma_j$  и  $\sigma_{j+1}$ , равных  $+1$  и  $-1$ :

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} g(1, 1) & g(1, -1) \\ g(-1, 1) & g(-1, -1) \end{pmatrix}. \quad (3.39)$$

Обозначив  $a = E/\kappa T$ ,  $b = lf/\kappa T$ , имеем

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \exp(a + b) & \exp(-a + b) \\ \exp(-a - b) & \exp(a - b) \end{pmatrix}. \quad (3.40)$$

Собственные числа находим из уравнения

$$\begin{vmatrix} \exp(a + b) - \lambda & \exp(-a + b) \\ \exp(-a - b) & \exp(a - b) - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (3.41)$$

Они равны

$$\lambda_{1,2} = e^a \operatorname{ch} b \pm (e^{2a} \operatorname{sh}^2 b + e^{-2a})^{1/2}. \quad (3.42)$$

Так как  $\lambda_1 > \lambda_2$ , то, согласно (3.34),

$$Z \approx \lambda_1^N = [e^a \operatorname{ch} b + (e^{2a} \operatorname{sh}^2 b + e^{-2a})^{1/2}]^N. \quad (3.43)$$

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

$$\bar{h} = \kappa T \frac{\partial \ln Z}{\partial f} = N \kappa T \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial f} = Nl \frac{\operatorname{sh} b}{(\operatorname{sh}^2 b + e^{-4a})^{1/2}}. \quad (3.44)$$

Мерой кооперативности здесь является величина  $a$ , т. е.  $\Delta E/\kappa T$ . В отсутствие кооперативности, т. е. при  $a = 0$ ,

$$\bar{h} = Nl \operatorname{th} b = Nl \operatorname{th} \frac{lf}{\kappa T}. \quad (3.45)$$

При свободной ориентации стрелок длина цепи тем больше, чем больше сила и чем ниже температура. При малых силах, т. е. при  $fl \ll \kappa T$

$$\bar{h} \approx Nl^2 f / \kappa T \quad (3.46)$$

или

$$f \approx \frac{\kappa T}{Nl^2} \bar{h}, \quad (3.47)$$

т. е. длина цепи пропорциональна растягивающей силе (закон Гука), причем модуль упругости пропорционален абсолютной температуре. Если,

напротив,  $a \gg 1$ , т. е.  $\Delta E \gg \kappa T$ ; то можно пренебречь в (3.44) величиной  $e^{-4a}$  и  $\bar{h} = Nl$  независимо от силы. Цепь жесткая, и потому она вытянута. Тот же результат получается при больших силах, т. е. при  $fl \gg \kappa T$ . 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 (ср. (3.19)):

$$\bar{h}^2 = Nl^2 + 2 \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^{i-1} \overline{(l_i l_j)} = Nl^2 \frac{1+\eta}{1-\eta} + 2l^2 \frac{\eta(\eta^N - 1)}{(1-\eta)^2}, \quad (3.48)$$

где  $\eta$  — средний косинус угла между соседними стрелками. В рассматриваемом случае

$$\eta = \frac{\cos 0^\circ \cdot \exp(E/\kappa T) + \cos 180^\circ \cdot \exp(-E/\kappa T)}{\exp(E/\kappa T) + \exp(-E/\kappa T)} = \text{th} \frac{E}{\kappa T} \quad (3.49)$$

и при  $N \gg 1$

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \exp(2E/\kappa T).$$

Корреляция, определяемая выгодой параллельного расположения стрелок, удлиняет цепь.

Конформационные превращения макромолекул как при плавлении кристаллического полимера, так и при растяжении цепи кооперативны.

### § 3.5. Клубок и глобула

Макромолекулы и системы, состоящие из них, характеризуются взаимодействиями, резко разнящимися по энергии. Сильные, ковалентные связи с энергиями порядка 400 кДж/моль связей определяют последовательность звеньев, которая не меняется благодаря тепловым флуктуациям. Остальные силы, ответственные за конформационные свойства цепи и взаимодействия ее звеньев друг с другом и со звеньями соседних молекул, имеют много меньшие энергии и существенным образом зависят от температуры. Таким образом, цепь находится в состоянии парциального равновесия с фиксированной линейной памятью (Лифшиц). Этим определяются важные особенности макромолекул.

Полимерный клубок, возникающий вследствие тепловых флуктуаций — поворотов вокруг единичных связей, является рыхлым образованием. На рис. 3.10 показана полученная в модельном эксперименте на ЭВМ типичная конформация клубка из 626 звеньев (Балабаев). Клубок как флуктуирующая система характеризуется корреляцией плотности, т. е. связью изменения плотности в одной области пространства, занятой клубком, с изменением плотности в другой его области. Оказывается, что радиус корреляции того же порядка, что и размер клубка. Причиной этого является именно линейная память цепи. Тем самым плотность клубка не является его термодинамической характеристикой, она не имеет достоверного постоянного значения. Клубок флуктуирует и его флуктуации макроскопичны. Имеет смысл лишь средняя плотность клубка: