

А. Ю. ГРОСБЕРГ  
А. Р. ХОХЛОВ

---

# СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА МАКРОМОЛЕКУЛ



МОСКВА «НАУКА»  
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
1989

ББК 22.317  
Г88  
УДК 539.19(075.8)

*Рекомендовано Государственным комитетом СССР  
по народному образованию для использования в учебном процессе  
студентами физических специальностей вузов*

Рецензенты:

кафедра молекулярной биофизики  
Московского физико-технического института (заведующий кафедрой  
доктор физико-математических наук, профессор Ю. С. Лазуркин);  
доктор физико-математических наук А. М. Ельяшевич

**ГРОСБЕРГ А. Ю., ХОХЛОВ А. Р. Статистическая физика макромолекул:**  
Учеб. руководство.— М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989.—344 с.—  
ISBN 5-02-014055-4

Изложены основные представления статистической физики конформационных свойств полимерных систем. Наряду с фундаментальными понятиями статистической теории макромолекул (идеальная цепь, энтропийная упругость, объемные взаимодействия) большое внимание уделено новейшим достижениям в этой области (теория скейлинга, представление о рептациях, теория перехода клубок — глобула). Рассмотрены приложения статистической теории макромолекул в физике биополимеров.

Для студентов старших курсов и аспирантов физических, химических и биологических специальностей вузов, а также научных работников, занятых в области физики полимеров и биополимеров.

Ил. 96. Библиогр.: 52 назв.

Г  $\frac{1604090000-088}{053(02)-89}$  106-89

ISBN 5-02-014055-4

© Издательство «Наука».  
Главная редакция  
физико-математической  
литературы, 1989

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	5
Введение . . . . .	7
<b>Глава 1. Идеальная полимерная цепь . . . . .</b>	<b>17</b>
§ 1. Свободно-сочлененная цепь . . . . .	17
§ 2. Гибкость полимерной цепи . . . . .	18
§ 3. Размер идеальной полимерной цепи . . . . .	24
§ 4. Гауссово распределение для идеальной полимерной цепи и стандартная модель макромолекулы . . . . .	28
§ 5. Свойства гауссова клубка . . . . .	34
§ 6. Идеальная цепь как случайное блуждание. Математические аспекты . . . . .	40
§ 7. Полимерная цепь в сжимающем внешнем поле. Адсорбция идеальной цепи; простейший фазовый переход типа клубок—глобула . . . . .	53
§ 8. Растяжение идеального полимера внешней силой и действие на него ориентирующего внешнего поля . . . . .	65
§ 9. Понятие макросостояния для полимерной цепи и формула Лифшица для конформационной энтропии . . . . .	68
§ 10. Кольцевые и разветвленные макромолекулы . . . . .	73
§ 11. Топологические ограничения в полимерных системах . . . . .	77
<b>Глава 2. Полимерные цепи с объемным взаимодействием: основные понятия и методы . . . . .</b>	<b>86</b>
§ 12. Модели полимерных цепей для описания систем с объемными взаимодействиями . . . . .	86
§ 13. Основные понятия теории объемных взаимодействий в полимерных системах . . . . .	90
§ 14. Теория возмущений для полимерных клубков с объемными взаимодействиями . . . . .	101
§ 15. Метод самосогласованного поля . . . . .	106
§ 16. Флуктуационная теория и метод скейлинга . . . . .	112
<b>Глава 3. Одиночная макромолекула с объемными взаимодействиями . . . . .</b>	<b>115</b>
§ 17. Набухание полимерного клубка в хорошем растворителе (проблема исключенного объема) . . . . .	115
§ 18. Методы ренормализационной группы и $\epsilon$ -разложения в примененные к проблеме исключенного объема . . . . .	119
§ 19. Свойства полимерных клубков с исключенным объемом (концепция скейлинга и понятие блоба) . . . . .	124
§ 20. Конденсированное глобулярное состояние длинной линейной полимерной цепи . . . . .	134
§ 21. Фазовый переход глобула—клубок . . . . .	143
§ 22. Более сложные глобулярные структуры и связанные с ними фазовые переходы . . . . .	148

<b>Глава 4. Полимерные растворы и расплавы</b> . . . . .	153
§ 23. Основные предварительные сведения и определения . . . . .	153
§ 24. Теория полимерных растворов и расплавов в приближении самосогласованного поля . . . . .	158
Приложение к § 24. Решеточная теория Флори полимерных растворов и расплавов . . . . .	168
§ 25. Скейлинговая теория полимерных растворов . . . . .	169
§ 26. Диаграмма состояний полимерного раствора . . . . .	177
<b>Глава 5. Другие полимерные системы</b> . . . . .	185
§ 27. Смеси полимеров и блок-сополимеры . . . . .	185
§ 28. Жидкокристаллические полимеры . . . . .	188
§ 29. Высокоэластичность полимерных сеток . . . . .	200
Приложение к § 29. О процессах синтеза полимерных сеток . . . . .	210
§ 30. Полнэлектролиты . . . . .	211
<b>Глава 6. Динамические свойства полимерных растворов и расплавов</b> . . . . .	228
§ 31. Модель Рауза: фантомная цепь в неподвижном растворителе . . . . .	228
§ 32. Модель Зимма: фантомная цепь с гидродинамическим взаимодействием . . . . .	239
§ 33. Динамические свойства реальных полимерных клубков . . . . .	246
§ 34. Динамика флуктуаций концентрации в растворах перепутанных полимерных клубков . . . . .	253
§ 35. Модель репаций . . . . .	258
Приложение к § 35. Гель-электрофорез ДНК . . . . .	273
§ 36. Вязкоупругость полимерных расплавов . . . . .	275
<b>Глава 7. Биополимеры</b> . . . . .	286
§ 37. Основные особенности биологических полимеров . . . . .	286
§ 38. Первичные структуры биополимеров . . . . .	292
§ 39. Вторичные структуры биополимеров . . . . .	297
§ 40. Теория переходов спираль—клубок в одно- и динитевых гомополимерах . . . . .	299
§ 41. Теория перехода спираль—клубок в гетерополимерах . . . . .	310
§ 42. Клубковые третичные структуры кольцевых замкнутых ДНК . . . . .	319
§ 43. Глобулярные третичные структуры ДНК . . . . .	328
§ 44. Третичные структуры белков . . . . .	330
Список литературы . . . . .	339
Предметный указатель . . . . .	341



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Статистическая физика макромолекул важна и интересна для представителей многих специальностей—физики твердого тела и конденсированного состояния вещества, химии высокомолекулярных соединений и технологии полимеров, биофизики и молекулярной биологии. Несмотря на крупные научные достижения последних лет, в учебной литературе статистическая физика макромолекул до последнего времени затрагивалась мало. Предлагаемой книгой мы постарались восполнить этот пробел.

Мы не предполагали у читателя предварительного знакомства с полимерными системами. В то же время необходимые для чтения книги знания по физике и математике, как правило, не выходят за рамки обычного вузовского общего курса. Поэтому мы надеемся, что книга может быть полезна не только для будущих специалистов по статистической физике макромолекул, но и для других физиков, химиков и биологов, интересующихся макромолекулами и полимерами.

Поскольку в книге рассматриваются разнообразные полимерные системы и ее могут читать очень разные читатели, то мы постарались обеспечить возможность независимого чтения отдельных разделов. Так, для понимания § 29 о полимерных сетках, § 37—44 о биополимерах и т. п. необходимы лишь очень ограниченные сведения из предшествующего материала, и они легко могут быть найдены по имеющимся в книге ссылкам.

Для облегчения пользования книгой названия пунктов, на которые подразделяются параграфы, оформлены как аннотации или краткие формулировки основных положений и результатов; это призвано также помочь более квалифицированному читателю опустить не интересующие его места.

Те разделы, для чтения которых желательны более специальные знания по физике и (или) математике, отмечены звездочкой, а те места, которые вполне можно опустить при первом чтении, набраны мелким шрифтом.

Для полимеров (как и для других сложных физических систем) типична ситуация, когда наибольший физический интерес представляют не конкретные значения тех или иных величин, а их зависимости от характеризующих систему больших или малых параметров. В таких случаях мы используем следующие при-

нятые в литературе обозначения. Если  $N$  — большой параметр или  $\epsilon$  — малый, то  $\cong$  означает асимптотическое равенство, т. е. приближенное равенство, точность которого улучшается с ростом  $N$  или с уменьшением  $\epsilon$ ;  $\approx$  — приближенное равенство, числовая погрешность которого от больших и малых параметров не зависит;  $\sim$  — знак совпадения порядков величины, т. е. одинаковой зависимости от больших ( $N$ ) и малых ( $\epsilon$ ) параметров;  $\gg$  и  $\ll$  (читается: гораздо больше и гораздо меньше) — сильные неравенства, усиливающиеся с ростом  $N$  или с уменьшением  $\epsilon$ ;  $\geq$  означает  $>$  или  $\sim$ , соответственно  $\leq$  значит  $<$  или  $\sim$ .

Поскольку наша книга — учебное руководство, а не монография, то мы снабдили ее лишь очень ограниченным списком литературы, включающим книги и большие обзорные статьи. В частности, монографии [1—14, 52] мы рекомендуем для дальнейшего изучения предмета, а популярные книги [15—18, 51] — для первоначального ознакомления с ним.

Мы практически не касаемся в книге таких полимерных систем, как стекла, кристаллы, сложные биополимерные комплексы и т. п., поскольку физические представления о них мы не можем в настоящее время сформулировать с должной степенью общности и ясности.

К нашей работе над данной книгой очень доброжелательно отнеслись многие наши коллеги и сотрудники. Безусловно, улучшению книги способствовали замечания рецензентов А. В. Вологодского, А. М. Ельяшевича, Ю. С. Лазуркина и М. Д. Франк-Каменецкого. А. А. Даринский, А. В. Лукашин, Е. И. Шахнович и особенно И. А. Ныркова, прочитав разные части рукописи, помогли нам освободить ее от ошибок и неточностей. Всем им мы искренне благодарны.

Система представлений о физике полимеров, которую мы попытались изложить в этой книге, сформировалась у нас под влиянием академика Ильи Михайловича Лифшица (1917—1982) — нам посчастливилось быть его учениками, и мы хотели бы выразить здесь постоянно испытываемое нами чувство благодарности за все, чему он нас научил.

## ВВЕДЕНИЕ

*В.1. Предмет статистической физики макромолекул—конформации и конформационные движения полимерных цепей на больших пространственно-временных масштабах; именно они определяют важнейшие свойства полимеров и биополимеров.*

Мы будем изучать макромолекулы, т. е. молекулы полимеров. Макромолекулы и полимеры интересуют многих. Технолог видит в природных и искусственных полимерах материалы с широким комплексом практически полезных свойств (механических, тепловых, электрических, оптических и т. д.), и этот взгляд действительно подтверждается нашим повседневным опытом. Химик—специалист по высокомолекулярным соединениям—изучает происходящие в полимерах химические реакции и разрабатывает способы синтеза новых полимеров. Наконец—возможно, самое главное,—современный «молекулярный» биолог или биофизик знает, что основой эволюции, структуры и функционирования всех без исключения биологических систем на молекулярном уровне являются свойства биополимеров.

Таким образом, физика макромолекул—принципиальная и теоретическая основа как молекулярной биофизики, так и химии и технологии полимеров.

Физические свойства макромолекул можно условно подразделить на два больших класса—электронные и конформационные. Первые определяются состояниями электронных оболочек; к ним относятся оптические свойства, электропроводность и сверхпроводимость ряда полимеров и т. д.—об этом в данной книге речи не будет. Вторые, называемые конформационными свойствами, связаны с расположением и движением атомов и атомных групп макромолекул\*). Оказывается, что именно конформационные свойства определяют основные особенности как биологических, так и синтетических полимеров. Более того, самые яркие и важные конформационные явления в макромолекулах и полимерах происходят на пространственно-временных масштабах, существенно превышающих атомные. Основным методом описания

---

\*) Пространственное расположение атомов в молекуле называется ее конформацией, тогда как конфигурация есть состояние электронных оболочек.

нятые в литературе обозначения. Если  $N$  — большой параметр или  $\epsilon$  — малый, то  $\cong$  означает асимптотическое равенство, т. е. приближенное равенство, точность которого улучшается с ростом  $N$  или с уменьшением  $\epsilon$ ;  $\approx$  — приближенное равенство, числовая погрешность которого от больших и малых параметров не зависит;  $\sim$  — знак совпадения порядков величины, т. е. одинаковой зависимости от больших ( $N$ ) и малых ( $\epsilon$ ) параметров;  $\gg$  и  $\ll$  (читается: гораздо больше и гораздо меньше) — сильные неравенства, усиливающиеся с ростом  $N$  или с уменьшением  $\epsilon$ ;  $\geq$  означает  $>$  или  $\sim$ , соответственно  $\leq$  значит  $<$  или  $\sim$ .

Поскольку наша книга — учебное руководство, а не монография, то мы снабдили ее лишь очень ограниченным списком литературы, включающим книги и большие обзорные статьи. В частности, монографии [1—14, 52] мы рекомендуем для дальнейшего изучения предмета, а популярные книги [15—18, 51] — для первоначального ознакомления с ним.

Мы практически не касаемся в книге таких полимерных систем, как стекла, кристаллы, сложные биополимерные комплексы и т. п., поскольку физические представления о них мы не можем в настоящее время сформулировать с должной степенью общности и ясности.

К нашей работе над данной книгой очень доброжелательно отнеслись многие наши коллеги и сотрудники. Безусловно, улучшению книги способствовали замечания рецензентов А. В. Вологодского, А. М. Ельяшевича, Ю. С. Лазуркина и М. Д. Франк-Каменецкого. А. А. Даринский, А. В. Лукашин, Е. И. Шахнович и особенно И. А. Ныркова, прочитав разные части рукописи, помогли нам освободить ее от ошибок и неточностей. Всем им мы искренне благодарны.

Система представлений о физике полимеров, которую мы попытались изложить в этой книге, сформировалась у нас под влиянием академика Ильи Михайловича Лифшица (1917—1982) — нам посчастливилось быть его учениками, и мы хотели бы выразить здесь постоянно испытываемое нами чувство благодарности за все, чему он нас научил.

## ВВЕДЕНИЕ

*В.1. Предмет статистической физики макромолекул — конформации и конформационные движения полимерных цепей на больших пространственно-временных масштабах; именно они определяют важнейшие свойства полимеров и биополимеров.*

Мы будем изучать макромолекулы, т. е. молекулы полимеров. Макромолекулы и полимеры интересуют многих. Технолог видит в природных и искусственных полимерах материалы с широким комплексом практически полезных свойств (механических, тепловых, электрических, оптических и т. д.), и этот взгляд действительно подтверждается нашим повседневным опытом. Химик — специалист по высокомолекулярным соединениям — изучает происходящие в полимерах химические реакции и разрабатывает способы синтеза новых полимеров. Наконец — возможно, самое главное, — современный «молекулярный» биолог или биофизик знает, что основой эволюции, структуры и функционирования всех без исключения биологических систем на молекулярном уровне являются свойства биополимеров.

Таким образом, физика макромолекул — принципиальная и теоретическая основа как молекулярной биофизики, так и химии и технологии полимеров.

Физические свойства макромолекул можно условно подразделить на два больших класса — электронные и конформационные. Первые определяются состояниями электронных оболочек; к ним относятся оптические свойства, электропроводность и сверхпроводимость ряда полимеров и т. д. — об этом в данной книге речи не будет. Вторые, называемые конформационными свойствами, связаны с расположением и движением атомов и атомных групп макромолекул\*). Оказывается, что именно конформационные свойства определяют основные особенности как биологических, так и синтетических полимеров. Более того, самые яркие и важные конформационные явления в макромолекулах и полимерах происходят на пространственно-временных масштабах, существенно превышающих атомные. Основным методом описания

---

\*) Пространственное расположение атомов в молекуле называется ее конформацией, тогда как конфигурация есть состояние электронных оболочек.

крупномасштабных конформационных эффектов должна быть, очевидно, классическая статистическая физика—поэтому соответствующая область науки называется статистической физикой макромолекул.

По существу, речь пойдет о специфических особенностях полимерного вещества. Его специфика состоит в цепном строении молекул и большой, в известном смысле макроскопической, их длине. Проявления этой специфики многообразны, но полезно сразу кратко описать главные из них: а) молекулярные цепи создают дальнедействующие корреляции, поэтому для полимерных систем характерны сильные флуктуационные эффекты, аномально малая энтропия и соответственно аномально большая восприимчивость к внешним воздействиям; б) макромолекулярные системы обладают долговременной или даже практически неограниченной памятью об условиях приготовления и предыстории движения; это обуславливается как фиксацией последовательности и расположения звеньев (линейной памятью), так и топологическим запретом на взаимопересечение макромолекулярных нитей (топологической памятью).

**В.2. История статистической физики макромолекул включает несколько этапов; нынешняя стадия характеризуется активным внедрением идей и методов современной теоретической физики.**

Статистическая физика макромолекул как область науки появилась в 30-х годах нашего века—после экспериментального установления Г. Штаудингером в 1922 г. фундаментального факта цепного строения молекул полимеров; именно Штаудингер ввел и само слово «макромолекула».

Следующий принципиальный шаг был сделан В. Куном, Е. Гутом и Г. Марком. Они исследовали явление так называемой высокоэластичности—упругость полимерных тел, подобных каучуку или резине. Оказалось, что высокоэластичность имеет энтропийную природу: при растяжении полимерного образца составляющие его цепные макромолекулы распрямляются, т. е. переходят из беспорядочно запутанной конформации в более вытянутую; энтропия при этом уменьшается (потому что вытянутая конформация одна, а запутанных много), тем самым свободная энергия образца возрастает. Итогом развития этих столь простых физических представлений явилось осознание того факта, что именно конформационные статистические свойства макромолекул определяют весь комплекс физических особенностей полимерных тел.

В последующие годы круг проблем статистической физики макромолекул существенно расширился. Многие важные идеи и результаты в этой области связаны с именем выдающегося американского физико-химика П. Флори. С начала 50-х годов над задачами конформационной статистики полимеров плодотворно работает группа советских физиков, возглавляемая М. В. Волькенштейном.

После открытия двуспиральной структуры ДНК Дж. Уотсоном и Ф. Криком в 1953 г. развитие молекулярной биологии стало

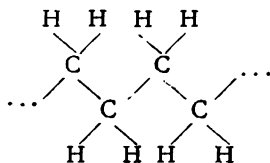
дополнительным важным стимулом исследования конформаций макромолекул.

Итогом первых 30 лет развития статистической физики макромолекул стали многие важнейшие результаты и формулировки ряда фундаментальных концепций. Тем не менее эта область оставалась достаточно обособленной, она считалась скорее разделом физической химии, чем физики конденсированного состояния вещества.

Ситуация резко изменилась в конце 60-х годов. Во-первых, к этому времени было выяснено, что некоторые принципиальные общие проблемы молекулярной биологии могут быть сформулированы как задачи физики макромолекул. Во-вторых, задачи статистической физики макромолекул оказались тесно связанными с самыми актуальными и животрепещущими общезначимыми проблемами. Это привлекло к теории полимеров внимание ряда крупнейших физиков-теоретиков, прежде всего И. М. Лифшица в СССР, С. Ф. Эдвардса в Великобритании и П. Ж. де Жена во Франции. С этого момента началось широкое проникновение идей и методов современной теоретической физики в науку о полимерах. Довольно быстро это привело к устранению обособленности статистической физики макромолекул, к формированию стройной системы простых моделей и качественных представлений об основных особенностях физических свойств полимеров на молекулярном уровне, успешному применению этих представлений как в физической химии полимеров, так и в молекулярной биофизике.

**В.3. Макромолекулы — цепи из большого числа звеньев; они могут различаться составом (одинаковые звенья или различные), степенью гибкости, числом разветвлений и заряженных групп, а кольцевые — еще и топологией.**

Простейшая полимерная макромолекула представляет собой последовательность большого числа атомных групп, соединенных в цепочку ковалентными химическими связями. Например, молекула хорошо всем известного полиэтилена может быть изображена на химической структурной формуле вида



или  $(-\text{CH}_2-)_N$ . Образующие цепь простые атомные группы (в примере с полиэтиленом это  $\text{CH}_2$ -группы) мы будем называть звеньями. Основная характеристика макромолекулы — число звеньев  $N$ , эта величина называется степенью полимеризации или иногда для краткости просто длиной цепи. Она пропорциональна молекулярной массе цепочки.

Полимерные цепи обычно очень длинные,  $N \gg 1$ . Молекулы синтетических полимеров содержат, как правило, от сотен до десятков тысяч звеньев,  $N \sim 10^3 \div 10^4$ . Такого же порядка и длины

цепей белковых молекул. Самые длинные из известных молекул—ДНК, число звеньев в них достигает миллиарда ( $N \sim 10^9$ ).

Длинные полимерные цепи получают в результате их синтеза из низкомолекулярных соединений-мономеров. Два основных способа синтеза—полимеризация (последовательное присоединение мономеров к растущей полимерной цепи по схеме  $A_N + A \rightarrow A_{N+1}$ ) и поликонденсация (постепенное объединение участков цепи со свободными валентностями на концах по схеме  $A_N + A_M \rightarrow A_{N+M}$ ). Процесс роста цепи заканчивается при присоединении одновалентного соединения или (для полимеризации) в результате исчерпания мономера.

Ясно, что полимерные цепи, получившиеся в результате случайных химических реакций полимеризации или поликонденсации из смеси мономеров, имеют широкое распределение по длинам. При наличии такого распределения о полимерной системе говорят как о полидисперсной. При обсуждении свойств полимерных растворов и расплавов мы не будем учитывать их неизбежной полидисперсности; для явлений, которые мы будем рассматривать, это не сказывается на основных качественных выводах.

Если при синтезе полимерной цепи присутствуют не только мономеры с двумя функциональными группами (т. е. с двумя группами, способными установить валентные связи с другими мономерами), но и соединения с тремя или большим числом функциональных групп (функциональностей), то в результате получают разветвленные макромолекулы (см. ниже рис. 1.14). Простейшие разветвленные макромолекулы имеют вид гребенок или звезд. Разумеется, в условиях реального синтеза в присутствии мультифункциональных групп чаще всего образуются различные нерегулярные структуры (случайно разветвленные макромолекулы, рис. 1.14*в*). Разветвленные макромолекулы могут быть получены также в результате «сшивания» отрезков линейных макромолекул.

Своего рода предельным случаем разветвленной макромолекулы является макроскопическая полимерная сетка. Эта огромная молекула возникает при химическом соединении, или «сшивании», друг с другом большого числа цепных макромолекул; одна такая молекула может иметь размер во много сантиметров.

Что касается сшивания макромолекул, то для него существует несколько различных способов: использование химически активных сшивающих агентов, устанавливающих ковалентные связи между участками цепей; ионизирующее облучение полимерной системы и т. д. Простейший известный из обыденной жизни пример процесса сшивания макромолекул—вулканизация, при которой текучий натуральный каучук превращается в высокоэластичную полимерную сетку.

В простейших полимерных цепях все звенья одинаковые, такие макромолекулы называются гомополимерными. К этому классу принадлежит, например, упоминавшаяся выше макромолекула полиэтилена. Вместе с тем могут быть синтезированы цепи, состоящие из звеньев нескольких различных типов,—это гетеропо-



лимеры, или, как их называют химики, сополимеры. Наиболее интересные, хотя далеко не единственные гетерополимеры—это биополимеры белков (20 типов звеньев) и ДНК (4 типа звеньев). Другой важный класс гетерополимеров—блок-сополимеры, состоящие из длинных участков (блоков) звеньев разных сортов.

Все полимерные цепи характеризуются определенной степенью гибкости. Это понятие будет подробно обсуждаться в § 2, но уже сейчас отметим, что существуют как гибкоцепные макромолекулы, существенно изгибающиеся на масштабах нескольких звеньев (подобно рис. В.1а), так и жесткоцепные, для которых изгиб становится заметным лишь на гораздо больших масштабах (рис. В.1б). В предельном случае исчезающе малой гибкости макромолекула может представлять собой практически жесткий стержень (рис. В.1в).

Макромолекулы могут различаться и в зависимости от наличия или отсутствия в них заряженных звеньев. Макромолекулы, содержащие заряженные звенья, называются полиэлектролитами. Поскольку полимерная система как целое должна быть обязательно электронейтральной, то наличие зарядов одного знака на звеньях требует присутствия в системе и зарядов другого знака—как правило, это низкомолекулярные контрионы (их называют также противоионами). Встречаются также гетерополимерные макромолекулы, у которых звенья несут заряды разных знаков, они называются полиамфолитами.

Наконец, существуют еще кольцевые замкнутые полимерные цепи. Их состояние и физические свойства в большой мере определяются топологией—топологическим типом узлов, формируемых отдельными полимерными кольцами, или зацеплений колец друг за друга.

**В.4. Биополимеры обладают наряду с общими свойствами макромолекул также рядом специфических особенностей.**

Главная особенность биомолекул состоит в гетерополимерности, причем последовательность звеньев в каждом биополимере—она называется первичной структурой—строго зафиксирована и не является ни случайной, ни блочной, как у синтетических гетерополимеров. С биологической точки зрения первичные структуры биополимеров являются продуктом биологической эволюции.

Далее, биополимеры ДНК и белков могут образовывать витки спиралей и складки небольшого масштаба—они называются элементами вторичной структуры.

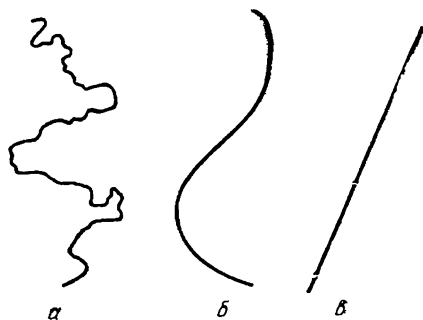


Рис. В.1. Схематическое изображение гибкоцепной (а), полугибкоцепной (б) и жесткоцепной (в) макромолекулы

Наконец, весьма своеобразно формируется и пространственная структура в масштабе биополимера как целого, она называется третичной структурой. Третичная структура биомакромолекул определяется всем комплексом их свойств—гетерогенной первичной структурой, механизмом гибкости и вторичной структурой, наличием заряженных звеньев и топологией.

**В.5.** *Полимерные системы (как растворы, так и чистые вещества) могут находиться в большом числе качественно различных макроскопических состояний.*

Обычное низкомолекулярное вещество может находиться в трех простейших фазовых состояниях: газообразном, жидком и твердом (кристаллическом). Специфика молекул, составляющих

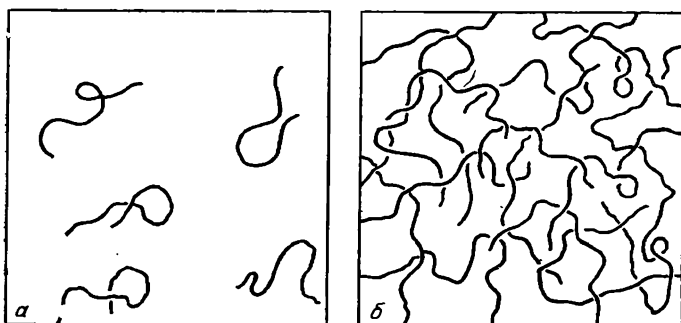


Рис. В.2. Разбавленный (а) и полуразбавленный (б) полимерные растворы

полимерное вещество, приводит к существенным особенностям в свойствах каждого из этих фазовых состояний.

Газообразное состояние как таковое для полимерных веществ, как правило, не характерно. Оно могло бы быть реализовано только при очень низком давлении (отвечающем исключительно высокому вакууму). В действительности, однако, существует полимерная система, которая может (и должна) рассматриваться как своего рода газ,—в разбавленном полимерном растворе (рис. В.2а) макромолекулы разделены большими расстояниями и почти не взаимодействуют друг с другом. Отсюда ясно, что разбавленный раствор является в определенном смысле наиболее важной и фундаментальной полимерной системой, так как его свойства прямо связаны со свойствами индивидуальных макромолекул.

По мере увеличения концентрации полимерного раствора макромолекулы начинают перепутываться и взаимодействовать (рис. В.2б). Существенно, что средняя концентрация мономерных звеньев в полимерном клубке очень мала (см. ниже п. 5.2), поэтому перепутывание макромолекул происходит уже при малых концентрациях полимера в растворе. Следовательно, для полимерных растворов существует обширная область концентраций, в которой, с одной стороны, цепи сильно перепутываются и, с другой

стороны, объемная доля, занимаемая полимером в растворе, еще очень мала (рис. В.2б). Полимерный раствор в этой области концентраций называется полуразбавленным. Существование полуразбавленной области является отличительной чертой полимерных растворов.

При дальнейшем увеличении концентрации полимерного раствора взаимодействие между звеньями макромолекул становится все более и более существенным. Для жесткоцепных полимеров это взаимодействие, как правило, в конце концов приводит к ориентационному упорядочению раствора, т. е. к появлению направления преимущественной ориентации полимерных цепей (рис. В.3). Это явление в большинстве случаев обусловлено тем, что изотропная упаковка достаточно концентрированной системы асимметричных частиц невозможна. Изображенное на рис. В.3 состояние полимерного раствора называется жидкокристаллическим.

Полимерные растворы, в которых объемные доли растворителя и полимера сравнимы, называются концентрированными. В пределе полного отсутствия растворителя получается чистое полимерное вещество. В зависимости от характера и силы взаимодействия звеньев концентрированный полимерный раствор или чистое полимерное вещество может пребывать в одном из следующих четырех фазовых состояний: кристаллическом, стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем.

Многие свойства кристаллического состояния полимеров похожи на соответствующие свойства кристаллов низкомолекулярных веществ. Однако имеется и существенное отличие в свойствах: поскольку отдельные звенья полимерного вещества связаны в длинные цепочки, образование идеальной бездефектной структуры по кинетическим причинам сильно затруднено. Поэтому, как правило, кристаллизующиеся полимеры образуют лишь частично-кристаллическую фазу: кристаллические области разделены аморфными прослойками.

Три других возможных фазовых состояния полимеров соответствуют жидкому состоянию низкомолекулярных веществ. Полимерные стекла—жидкости со столь большой вязкостью, что никакое их течение за разумное время эксперимента не проявляется,— в целом аналогичны низкомолекулярным стеклам. Многие используемые на практике пластмассы являются стеклообразными полимерами.

При температуре выше так называемой температуры стеклования подвижность отдельных звеньев существенно увеличивается.

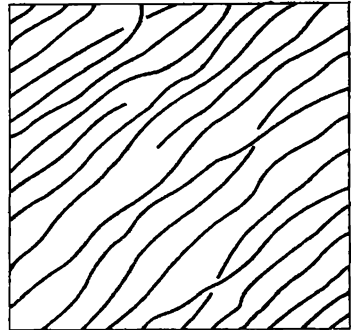


Рис. В.3. Ориентационно-упорядоченное (жидкокристаллическое) состояние полимерной системы

Если при этом, однако, взаимное движение макромолекул остается заторможенным (например, из-за наличия сшивок в образце полимерной сетки или из-за присутствия редких нерасстеклованных областей, играющих роль эффективных сшивок), полимерное вещество переходит в высокоэластичное состояние. Для вещества в этом состоянии характерна способность претерпевать исключительно большие упругие обратимые деформации.

Если макромолекулы полимерного вещества не сшиты ковалентными химическими связями (т. е. если речь не идет о полимерной сетке), то по мере дальнейшего повышения температуры «размораживается» не только движение отдельных звеньев и участков цепей, но и движение макромолекул как целого относительно друг друга, т. е. полимерное вещество начинает течь. Это соответствует переходу из высокоэластичного в так называемое вязкотекучее состояние. Вязкотекучее состояние полимерного вещества называется также состоянием полимерного расплава.

Необычен механизм взаимного движения макромолекул при течении полимерного расплава. Из-за сильной перепутанности полимерных цепей окружающие макромолекулы накладывают существенные ограничения на возможные перемещения данной цепи. По существу, можно сказать, что каждая полимерная цепь расплава оказывается заключенной в эффективную «трубку», созданную окружающими цепями, и единственным возможным механизмом крупномасштабного движения полимерной цепи является диффузионное «проползание» вдоль трубки. Такие движения получили название репаций. Именно необычный «репационный» механизм движения макромолекул в расплаве ответственен за те своеобразные свойства полимерных жидкостей, которые нам известны из практики: аномально большая вязкость, долгая память о предыстории течения, зависимость характера отклика (упругий или вязкий) от частоты внешнего воздействия. Последнее свойство называется вязкоупругостью полимерных жидкостей.

Разумеется, полимерные цепи могут смешиваться не только с растворителем, но и с полимерами другой природы. Однако условия, при которых может наблюдаться совместимость двух полимеров, очень жесткие — достаточно очень слабого взаимного оттапливания звеньев, чтобы вызвать сегрегацию в полимерной смеси. Этот факт обусловлен тем, что энтропия смешения у полимерных молекул существенно меньше, чем у низкомолекулярных веществ, поскольку отдельные звенья из-за связанности в цепь не обладают энтропией независимого трансляционного движения.

Фазовое расслоение (сегрегация) особого типа может наблюдаться и в расплаве блок-сополимеров. В этом случае расслоение на макроскопические фазы не может произойти, поскольку отдельные блоки в макромолекуле связаны в единую цепь. В результате возникает так называемая микрофазно-расслоенная структура, содержащая области, богатые звеньями различных компонентов. Варьирование длин блоков или температуры позволяет изменять «архитектуру» микрофазно-расслоенной структуры.

Специфически полимерным эффектом является и возможность реализации внутримолекулярных конденсированных фаз. Действительно, поскольку цепочки макромолекул длинные и гибкие, то при условии притяжения звеньев друг к другу может произойти внутримолекулярная конденсация звеньев. Образующаяся при этом глобула, т. е. внутримолекулярная конденсированная фаза, с локальной точки зрения может быть аналогична любой из известных конденсированных систем — жидкости, жидкому кристаллу, однородному или расслоенному раствору, стеклу и т. д.

**В.6. Полимерная система характеризуется линейной памятью и объемными взаимодействиями.**

Успех теоретического описания той или иной системы в решающей степени определяется тем, насколько хорошую идеализированную модель изучаемой системы удалось найти. Ясно, что в нашем случае необходима модель, которую можно было бы назвать идеальным полимером. Опыт показывает, что формирование идеализаций тесно связано с возможностью характеризовать систему безразмерными большими или малыми параметрами.

Известно, например, что теория простых жидкостей долгое время была менее развита, чем ряд других разделов теории конденсированного состояния вещества, именно потому, что при описании жидкостей не удавалось выделить никаких больших или малых параметров. В то же время изучение, казалось бы, более сложных полимерных жидкостей (растворов и расплавов) является на самом деле более простой задачей именно в силу специфического цепного строения макромолекул, поскольку при описании полимерных жидкостей можно указать два больших параметра, что решительным образом упрощает теоретическое исследование таких жидкостей. Об одном из этих больших параметров уже шла речь выше — это число звеньев цепи  $N \gg 1$ . Далее, в любой системе, состоящей из макромолекул, существует определенная иерархия взаимодействий: энергии ковалентных связей  $E_1$  ( $\sim 5$  эВ), например связей каждого звена с соседями по полимерной цепи, гораздо больше характерных энергий  $E_2$  ( $\sim 0,1$  эВ) всех других взаимодействий — звеньев с молекулами растворителя, с несоседними звеньями той же цепи, со звеньями других цепей и т. д., т. е.  $E_1/E_2 \gg 1$ . В результате при температуре порядка комнатной ковалентные связи практически не могут разрываться ни за счет тепловых флуктуаций (так как  $E_1/T \gg 1$ ), ни за счет взаимодействий \*).

Это означает, что последовательность звеньев вдоль цепи фактически зафиксирована большими энергиями продольных валентных связей, каждое звено как бы запоминает тот номер в цепи, который оно получило в процессе образования макромолекулы. Более коротко этот факт можно выразить словами: полимерная цепь обладает фиксированной линейной памятью.

---

\*) В данной книге температура везде выражается в энергетических единицах: при таких обозначениях константа Больцмана  $k_B = 1$ .

Все взаимодействия звеньев, не сводящиеся к ковалентным связям с соседями по цепи, называются объемными взаимодействиями. Эти взаимодействия с характерной энергией  $E_v$  гораздо слабее сил, формирующих линейную память. В самом грубом приближении ими вообще можно пренебречь, и тогда мы получим то, что называется идеальной полимерной цепью. С исследования приближения идеальной цепи мы начнем систематическое изложение статистической физики макромолекул в гл. 1.

В заключение поясним употребление терминов «звено», «мономер», «мономерное звено». В химии момеры — малые молекулы, из которых образуются полимерные цепи; мономерное звено — часть полимерной цепи, отвечающая одному мономеру. В физике все три термина применяются как синонимы, широко используется произвол в разбиении цепи на звенья, или момеры (см. § 18).

## Глава 1

### ИДЕАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРНАЯ ЦЕПЬ

Модель идеальной макромолекулы играет в физике полимеров такую же роль, как представление об идеальном газе в обычной молекулярной физике. Эта модель представляет собой цепочку из бестелесных звеньев; каждое из звеньев идеальной цепи соединено с двумя ближайшими по цепи соседями, но не взаимодействует ни с молекулами растворителя, ни с другими звеньями этой же или других макромолекул. Так же как существует много разных идеальных газов (одноатомный, двухатомный и т. д. — важно лишь, чтобы молекулы не взаимодействовали друг с другом), так есть и целый ряд моделей идеальных цепей; они различаются структурой звеньев и устройством связей между ближайшими соседями, но «идеальность» во всех случаях состоит в отсутствии объемных взаимодействий. Круг реальных условий, при которых макромолекулы ведут себя как идеальные, не очень широк — в основном это разбавленные растворы полимеров в так называемых  $\theta$ -растворителях, а также полимерные расплавы. Тем не менее идеальные модели исключительно полезны, так как позволяют составить правильное представление о характере теплового движения макромолекул, другими словами — об энтропийных свойствах полимерного вещества.

#### § 1. Свободно-сочлененная цепь

Начнем с самой простой модели полимера — свободно-сочлененной цепи, которая представляет собой последовательность  $N$  шарнирно соединенных жестких сегментов длины  $l$  каждый (рис. 1.1). Будем считать цепь идеальной, т. е. пренебрежем взаимодействиями не связанных друг с другом сегментов.

Чтобы охарактеризовать конформацию цепи, введем вектор  $\mathbf{R}$ , соединяющий друг с другом ее концы (рис. 1.1). Попытаемся найти для свободно-сочлененной цепи величину  $\langle R^2 \rangle$  — среднее квадратичное расстояние между концами (усреднение ведется по всем возможным конформациям). Ясно, что именно эта величина является простейшей характеристикой среднего размера макромолекулы, поскольку  $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$  (любое значение вектора  $\mathbf{R}$  встречается

Все взаимодействия звеньев, не сводящиеся к ковалентным связям с соседями по цепи, называются объемными взаимодействиями. Эти взаимодействия с характерной энергией  $E_2$  гораздо слабее сил, формирующих линейную память. В самом грубом приближении ими вообще можно пренебречь, и тогда мы получим то, что называется идеальной полимерной цепью. С исследования приближения идеальной цепи мы начнем систематическое изложение статистической физики макромолекул в гл. 1.

В заключение поясним употребление терминов «звено», «мономер», «мономерное звено». В химии мономеры — малые молекулы, из которых образуются полимерные цепи; мономерное звено — часть полимерной цепи, отвечающая одному мономеру. В физике все три термина применяются как синонимы, широко используется произвол в разбиении цепи на звенья, или мономеры (см. § 18).



## Глава 1

### ИДЕАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРНАЯ ЦЕПЬ

Модель идеальной макромолекулы играет в физике полимеров такую же роль, как представление об идеальном газе в обычной молекулярной физике. Эта модель представляет собой цепочку из бестелесных звеньев; каждое из звеньев идеальной цепи соединено с двумя ближайшими по цепи соседями, но не взаимодействует ни с молекулами растворителя, ни с другими звеньями этой же или других макромолекул. Так же как существует много разных идеальных газов (одноатомный, двухатомный и т. д. — важно лишь, чтобы молекулы не взаимодействовали друг с другом), так есть и целый ряд моделей идеальных цепей; они различаются структурой звеньев и устройством связей между ближайшими соседями, но «идеальность» во всех случаях состоит в отсутствии объемных взаимодействий. Круг реальных условий, при которых макромолекулы ведут себя как идеальные, не очень широк — в основном это разбавленные растворы полимеров в так называемых  $\theta$ -растворителях, а также полимерные расплавы. Тем не менее идеальные модели исключительно полезны, так как позволяют составить правильное представление о характере теплового движения макромолекул, другими словами — об энтропийных свойствах полимерного вещества.

#### § 1. Свободно-сочлененная цепь

Начнем с самой простой модели полимера — свободно-сочлененной цепи, которая представляет собой последовательность  $N$  шарнирно соединенных жестких сегментов длины  $l$  каждый (рис. 1.1). Будем считать цепь идеальной, т. е. пренебрежем взаимодействиями не связанных друг с другом сегментов.

Чтобы охарактеризовать конформацию цепи, введем вектор  $\mathbf{R}$ , соединяющий друг с другом ее концы (рис. 1.1). Попытаемся найти для свободно-сочлененной цепи величину  $\langle R^2 \rangle$  — среднее квадратичное расстояние между концами (усреднение ведется по всем возможным конформациям). Ясно, что именно эта величина является простейшей характеристикой среднего размера макромолекулы, поскольку  $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$  (любое значение вектора  $\mathbf{R}$  встречается

как же часто, как и противоположное  $-R$ ). Чтобы вычислить  $\langle R^2 \rangle$ , обозначим через  $x_i$  радиус-вектор начала  $i$ -го сегмента, радиус-вектор его конца будет  $x_{i+1}$ . Введем также «векторы связей»  $u_i \equiv x_{i+1} - x_i$ . Тогда вектор расстояния между концами цепи равен

$$R = \sum_{i=1}^N u_i, \quad (1.1)$$

поэтому

$$\langle R^2 \rangle = \left\langle \left( \sum_{i=1}^N u_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle u_i^2 \rangle + 2 \sum_{1 \leq i < j \leq N} \langle u_i u_j \rangle. \quad (1.2)$$

В свободно-сочлененной цепи направления сегментов не скоррелированы, угол между  $u_i$  и  $u_j$  ( $i \neq j$ ) с равной вероятностью принимает любое значение от 0 до  $2\pi$ , поэтому  $\langle u_i u_j \rangle = l^2 \langle \cos \vartheta_{ij} \rangle = 0$ . Кроме того,  $\langle u_i^2 \rangle = l^2$ , так что

$$\langle R^2 \rangle = Nl^2. \quad (1.3)$$

Как видим, средний размер макромолекулы  $R = \langle R^2 \rangle^{1/2} \sim N^{1/2}l$ , что для многозвенной цепи ( $N \gg 1$ ) гораздо меньше полной длины  $Nl$ , измеренной вдоль контура полимера. Это важный вывод, и он означает, что среди множества конформаций, которые свободно-сочлененная цепь принимает в процессе беспорядочного теплового движения, вытянутые формы, близкие к прямолинейной, занимают ничтожную часть. Абсолютное большинство конформаций цепи изображается сильно запутанными в пространстве линиями. Другими словами, термодинамическому равновесию идеальной свободно-сочлененной цепи, т. е. максимуму

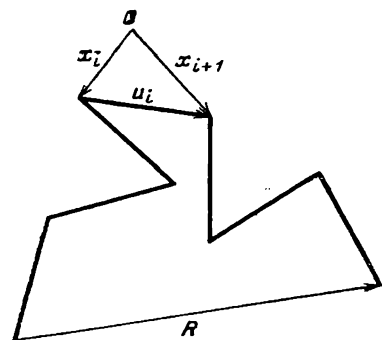


Рис. 1.1. Свободно-сочлененная цепь

энтропии (так как энергии всех конформаций одинаковы), отвечает состояние беспорядочно запутанного в пространстве клубка.

Сделанный вывод на самом деле справедлив не только для свободно-сочлененной, но и для любой другой достаточно длинной идеальной цепи. Причина этого заключается в гибкости полимерных цепей.

## § 2. Гибкость полимерной цепи

2.1. Любая длинная макромолекула обладает гибкостью, но механизм гибкости у разных полимеров разный.

Гибкость свободно-сочлененной цепи, изображенной на рис. 1.1, обусловлена шарнирными сочленениями между жесткими сегментами. Можно сказать, что вся гибкость сосредоточена в точках

сочленений. Этот так называемый свободно-сочлененный механизм гибкости наиболее прост для описания, но химически реализовать его трудно и встречается он редко. Тем не менее существенной гибкостью обладают все достаточно длинные полимерные цепи, и причина этого заключена как раз в большой их длине.

Чтобы пояснить это утверждение, рассмотрим самый неблагоприятный для гибкости предельный случай: допустим, что абсолютному минимуму энергии соответствует прямолинейная конформация цепи и что все звенья и связи по своей химической природе очень жесткие, так что тепловая энергия возбуждения  $\sim T$  приводит лишь к малой деформации их стереохимической структуры. При малых деформациях атомный каркас молекулы можно рассматривать как классическую упругую конструкцию, т. е. для полимера — как упругую однородную тонкую нить, подчиняющуюся при деформации закону Гука. Такую модель полимерной цепи называют персистентной или червеобразной моделью (рис. 1.2).

Рассматривая персистентную модель, легко показать, что даже малые флуктуационные изгибы ее участков (поскольку разные участки выгибаются в разные стороны) приводят к полному запутыванию достаточно длинной цепи как целого. Отсюда следует, что гибкость — фундаментальное свойство любых длинных цепных структур, обусловленное их линейным строением. Гибкость макромолекул приводит к тому, что любая достаточно длинная полимерная цепь запутывается в пространстве в нерегулярный статистический клубок.

Хотя гибкость как таковая присуща всем макромолекулам, механизм гибкости у разных полимеров может быть разным.

Однородным по всей длине персистентным механизмом гибкости обладают спирализованные макромолекулы — например, в удовлетворительном приближении — двойная спираль ДНК, а также многие жесткоцепные полимеры. Некоторые из них отвечают простой изотропной персистентной модели, другие обладают существенной анизотропией в плоскости, перпендикулярной оси; такие макромолекулы можно моделировать упругой лентой или полосой.

Персистентный механизм гибкости в определенном смысле наиболее фундаментальный — он имеет место всегда, когда тепловые колебания гармонические; существование персистентной гибкости можно было бы установить, ничего не зная о химической природе полимеров. Все же другие механизмы гибкости представляют собой проявления тех или иных ангармонизмов и поэтому реализация конкретного механизма определяется индивидуальной химической структурой полимера. В частности, для наиболее распространенного класса макромолекул с углеродным остовом и для других однопонитевых полимеров с одиночными (т. е.  $\sigma$ -) связями между

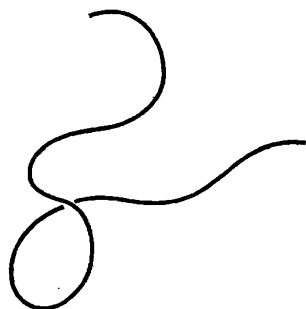


Рис. 1.2. Персистентная цепь

звеньями характерен так называемый поворотной-изомерный механизм гибкости.

В отличие от двойных (т. е. л-) связей,  $\sigma$ -валентности сами по себе осесимметричны и вращение вокруг них связано с относительно небольшим повышением энергии. Но это вращение, если  $\sigma$ -связь не параллельна оси макромолекулы, эквивалентно изгибанию цепи. Например, для простейших углеродных цепей минимуму энергии отвечает так называемая конформация плоского транс-зигзага (рис. 1.3). Угол  $\gamma$  между направлениями соседних С—С-связей, называемый валентным углом, обычно лежит в пределах  $50 \div 80^\circ$ . Существенно, что при изменении конформации данной полимерной цепи валентный угол остается практически неизменным; иными словами, разрешенным движением является только вращение каждой С—С-связи по поверхности конуса с осью вдоль соседней С—С-связи и с углом раствора  $2\gamma$  (внутреннее вращение, рис. 1.4а).

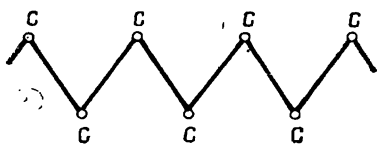


Рис. 1.3. Плоский транс-зигзаг

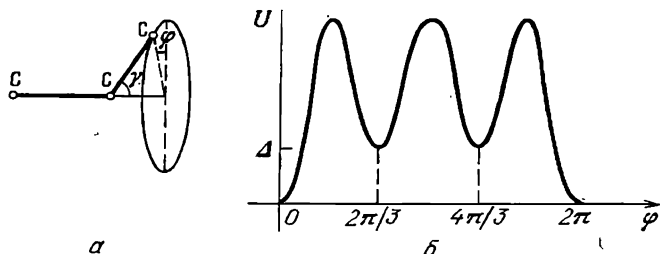


Рис. 1.4. а—Вращение вокруг единичной связи ( $\gamma$ —валентный угол,  $\varphi$ —угол внутреннего вращения); б—зависимость энергии от угла внутреннего вращения

Если считать вращение вокруг единичных связей совершенно свободным, то мы получим простейшую из поворотной-изомерных моделей. В ней, как и в свободно-сочлененной модели, подвижность сосредоточена в отдельных точках, но имеет более реалистический характер—сводится к свободному изменению угла внутреннего вращения  $\varphi$  (рис. 1.4а) при фиксированном валентном угле.

В реальных цепях, как правило, и внутреннее вращение не полностью свободно; зависимость потенциальной энергии от угла внутреннего вращения имеет характерный вид с несколькими максимумами и минимумами (рис. 1.4б). Самый глубокий минимум при  $\varphi = 0$  отвечает конформации плоского транс-зигзага. При тепловом движении система большую часть времени проводит в конформациях, близких к минимумам (эти конформации называются поворотными изомерами) и изредка перескакивает от одного изомерного состояния к другому («изомеризуется»). Любое изомерное состояние звена, кроме  $\varphi = 0$ , соответствует тому, что

данное звено является точкой излома цепи. Поскольку разность потенциальных энергий поворотных изомеров  $\Delta U$ , как правило, оказывается величиной того же порядка, что и температура, эти изломы могут быть на любом месте цепи с вероятностью порядка единицы. Это обстоятельство и обуславливает гибкость цепи по поворотно-изомерному механизму.

2.2. Корреляция направлений двух участков макромолекулы экспоненциально убывает с ростом длины цепи между ними.

Вернемся к выражению (1.2). Для модели цепи, отличной от свободно-сочлененной,  $\langle \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \rangle \neq 0$ , потому что направления разных участков цепи коррелированы. Поскольку  $\langle \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \rangle \sim \langle \cos \vartheta_{ij} \rangle$ , количественная мера этой корреляции, которая определяет степень гибкости цепи, задается средним значением косинуса угла между разными участками полимера.

Итак, введем величину  $\langle \cos \theta(s) \rangle$  — среднее значение косинуса угла между участками, разделенными длиной цепи  $s$ . Эта функция от  $s$  для многих моделей полимерной цепи обладает, как мы покажем ниже, свойством так называемой мультипликативности: если на цепи есть два соседних отрезка с длинами  $s$  и  $s'$ , то

$$\langle \cos \theta(s + s') \rangle = \langle \cos \theta(s) \rangle \langle \cos \theta(s') \rangle. \quad (2.1)$$

Функция, обладающая таким свойством, — это экспонента, т. е.

$$\langle \cos \theta(s) \rangle = \exp(-s/\bar{l}), \quad (2.2)$$

где предэкспоненциальный множитель равен единице, потому что при  $s = 0$  должно быть  $\cos \theta(s = 0) = 1$ , а  $\bar{l}$  — константа для каждого данного полимера. Она представляет собой основную количественную характеристику гибкости полимера и называется его персистентной длиной.

Поясним происхождение свойства мультипликативности (2.1) для персистентной цепи, изотропной в поперечной плоскости. Обозначим концы участков  $s$  и  $s'$  через  $a, b, c$  (рис. 1.5). Введем единичные векторы направления цепи  $\mathbf{u}_a$  в каждой точке  $a$ ; тогда  $\cos \theta(s + s') = (\mathbf{u}_a \mathbf{u}_c)$ . Возьмем направление вектора  $\mathbf{u}_b$  в качестве оси  $z$  декартовых координат и распишем скалярное произведение  $(\mathbf{u}_a \mathbf{u}_c)$  в этой системе координат:

$$\cos \theta_{ac} = \cos \theta_{ab} \cos \theta_{bc} + \sin \theta_{ab} \sin \theta_{bc} \cos \varphi, \quad (2.3)$$

где первый член в правой части — произведение  $z$ -компонент векторов  $\mathbf{u}_a$  и  $\mathbf{u}_c$ , а второй член есть скалярное произведение проекций векторов  $\mathbf{u}_a$  и  $\mathbf{u}_c$  на плоскость  $XY$ ,  $\varphi$  — угол между этими проекциями, а  $\sin \theta_{ab}$  и  $\sin \theta_{bc}$  — их длины. В изотропной цепи

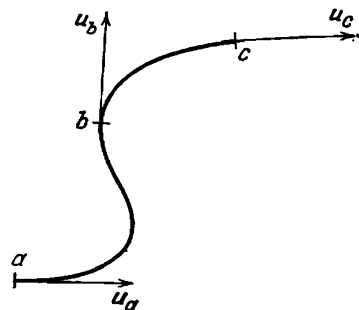


Рис. 1.5. К пояснению свойства мультипликативности

$\langle \cos \varphi \rangle = 0$ , потому что наряду с любой конформацией участка  $bc$  столь же вероятно и такая же конформация, но повернутая на произвольный угол вокруг вектора  $u_b$ . С другой стороны, изгибы участков  $ab$  и  $bc$  независимы, потому что цепь идеальная. Следовательно, усредняя (2.3), мы действительно получим (2.1).

Итак, для изотропной в поперечной плоскости персистентной цепи равенства (2.1) и (2.2) точные. Приведенное доказательство без всяких изменений переносится и на случай изотропных в поперечной плоскости цепей с жесткими сегментами; при этом следует понимать, что в (2.1), (2.2) имеет смысл рассматривать только длину  $s$ , составляющую целое число сегментов, т. е. экспоненциальное убывание (2.2) задано на дискретном множестве точек  $s = nb$ , где  $b$  — длина сегмента, а  $n = 0, 1, 2, \dots$

Для анизотропных в поперечной плоскости полимерных цепей (например, при наличии зависящего от  $\varphi$  потенциала внутреннего вращения — см. рис. 1.4б) соотношения (2.1), (2.2), вообще говоря (при произвольных  $s$ ), не выполняются. Однако при достаточно больших значениях  $s$  убывание корреляций (2.2) и в этом случае является экспоненциальным — доказательство этого факта будет получено в § 6. Поэтому и для таких полимерных цепей можно ввести понятие персистентной длины.

*2.3. Персистентную длину грубо можно рассматривать как максимальный участок цепи, остающийся прямым; на больших длинах флуктуации изгиба разрушают память о направлении цепи.*

Обсудим физический смысл формулы (2.2). Рассмотрим сначала угол  $\theta$  между двумя близкими по цепи участками такими, что длина цепи между ними гораздо меньше персистентной:  $s \ll \bar{l}$ , тогда  $\langle \cos \theta \rangle \approx 1$ . Это значит, что на участке, коротком по сравнению с персистентной длиной, гибкость цепи не проявляется, и такой участок ведет себя как практически жесткий стержень ( $\theta \approx 0$ ). Обратимся теперь к противоположному предельному случаю  $s \ll \bar{l}$ , т. е. рассмотрим угол между далекими участками цепи. В этом случае формула (2.2) дает нам  $\langle \cos \theta(s) \rangle = 0$ , и это означает, что угол  $\theta$  с равной вероятностью принимает любое значение от нуля до  $2\pi$ . Следовательно, гибкость цепи приводит к практически полной независимости участков макромолекулы, разделенных длиной, большей или порядка персистентной. Другими словами, можно сказать, что на длине порядка персистентной теряется память о направлении цепи.

Каковы же персистентные длины реальных макромолекул? Они, конечно, сильно варьируют от полимера к полимеру, но в качестве крайних примеров упомянем два: а) для простого гибкого синтетического полимера полистирола  $\bar{l} \approx 1, 0 \div 1, 4$  нм (в зависимости от условий), т. е. примерно  $4 \div 5$  продольных связей цепи; б) для двойной спирали ДНК  $\bar{l} \approx 50$  нм, т. е. около 150 пар оснований.

Покажем теперь, как вычисляется персистентная длина для простейших моделей полимерной цепи.

2.4. Персистентная длина определяется валентным углом для цепи со свободным внутренним вращением и модулем изгиба для персистентной цепи.

Рассмотрим простую модель в виде последовательности жестких сегментов длины  $b$ , связанных таким образом, что валентный угол  $\gamma$  между любыми двумя соседними сегментами фиксирован, а вращение сегмента вокруг оси, задаваемой соседним сегментом (внутреннее вращение), свободно, т. е. (рис. 1.4б)  $U(\varphi) = 0$ . Свойство мультипликативности (2.1) для этой изотропной в поперечной плоскости модели полимерной цепи приводит к следующему простому результату:

$$\langle \cos \theta_{i, i+k} \rangle = (\cos \gamma)^k. \quad (2.4)$$

Сравнивая (2.4) и (2.2), находим для данной модели персистентную длину:

$$\tilde{l} = b / |\ln \cos \gamma|. \quad (2.5)$$

Чем меньше валентный угол, тем больше персистентная длина, как и должно быть, поскольку при малом  $\gamma$  близкие сегменты имеют почти одинаковые направления.

Чтобы найти персистентную длину персистентной макромолекулы с изотропной гибкостью, рассмотрим короткий ( $s \ll \tilde{l}$ ) ее участок; для него согласно (2.2)

$$\langle \cos \theta(s) \rangle \cong 1 - s/\tilde{l},$$

или, поскольку угол  $\theta(s)$  мал и  $\cos \theta(s) \cong 1 - \theta^2(s)/2$ ,

$$\langle \theta^2(s) \rangle \cong 2s/\tilde{l}. \quad (2.6)$$

Но флуктуации изгиба короткого упругого стержня легко описать, так как можно приближенно считать, что он изгибается с постоянным радиусом кривизны. В этом случае упругая энергия изгиба пропорциональна квадрату деформации, т. е. квадрату кривизны:

$$\Delta E = (1/2) \kappa (\theta/s)^2 = \kappa \theta^2/2s, \quad (2.7)$$

где  $\theta/s$  — кривизна,  $\kappa$  — эффективный «модуль изгибной упругости» единицы длины макромолекулы. Соответственно средний угол изгиба равен

$$\langle \theta^2(s) \rangle = 2 \int \exp(-\Delta E/T) \theta^2 d\theta / \int \exp(-\Delta E/T) d\theta = 2sT/\kappa \quad (2.8)$$

(фактор 2 возникает потому, что изгибы происходят в двух плоскостях независимо). Сравнивая (2.8) с (2.6), получаем

$$\tilde{l} = \kappa/T. \quad (2.9)$$

Качественно вполне понятно, что в модели с фиксированным модулем изгибной упругости  $\kappa$  персистентная длина растет с уменьшением температуры — поскольку флуктуации изгиба ослабляются. Однако реально сама величина  $\kappa$  меняется с температурой, поэтому зависимость  $\tilde{l}$  от  $T$  не имеет простого характера. Впрочем, как правило, эта зависимость не очень существенная.

Итак, для простейших моделей макромолекул мы нашли персистентные длины элементарными средствами. Но для исследования более реалистических моделей желательнее иметь общий метод. Такой метод изложен в § 6.

### § 3. Размер идеальной полимерной цепи

*3.1. Простейшая характеристика пространственного размера полимерной цепи — среднеквадратичное расстояние между ее концами; сравнение размера с контурной длиной характеризует степень запутанности цепи в пространстве.*

Гибкость полимерной цепи ведет к тому, что макромолекулы никогда не имеют прямолинейной формы — напротив, любая достаточно длинная цепь, извиваясь, в любой момент имеет форму случайного запутанного клубка. Размер клубка в пространстве не характеризуется контурной длиной цепи, различие этих величин определяется тем, насколько цепь запутана. Именно поэтому мы должны обсудить вопрос о размерах клубкообразных конформаций цепей. В настоящем параграфе, как и в § 1 для свободно-сочлененной цепи, мы будем исследовать пространственное расстояние между концами цепи. Другие характеристики размеров клубка мы рассмотрим в § 5.

*3.2. Любую длинную макромолекулу можно грубо представить как свободно-сочлененную из прямолинейных сегментов; среднеквадратичное расстояние между концами любой длинной идеальной цепи пропорционально корню из ее длины.*

Простую оценку размера или степени запутанности длинной полимерной цепи можно получить из результатов предыдущего параграфа, а именно из того фундаментального факта, что память о направлении при любом механизме гибкости простирается вдоль цепи лишь на конечное расстояние порядка персистентной длины  $\bar{l}$ . Действительно, участки цепи длиной порядка  $\bar{l}$  можно считать практически жесткими — в том смысле, что расстояние между концами для каждого из них порядка  $\bar{l}$ . Число таких сегментов в цепи  $N_{\text{ef}} \sim L/\bar{l}$ , где  $L$  — контурная длина полимера, а поскольку по направлениям они практически независимы, то размер всей цепи можно оценить с помощью (1.3):

$$\langle R^2 \rangle \sim (L/\bar{l}) \bar{l}^2 \sim L\bar{l}. \quad (3.1)$$

Пропорциональность  $\langle R^2 \rangle$  длине цепи — важнейшее фундаментальное свойство идеального клубка. Иначе его можно выразить оценкой

$$R \sim N^{1/2}, \quad (3.2)$$

где  $N$  — число звеньев в цепи. Многочисленные следствия этого результата мы обсудим ниже. Отметим, однако, сразу, что соотношение (3.1) получено нами путем грубой оценки и числовой коэффициент в нем остался неопределенным; можно лишь ожидать,



что он зависит от структуры макромолекулы, конкретно — от механизма ее гибкости.

3.3. Для характеристики степени гибкости макромолекулы можно наряду с персистентной длиной использовать величину эффективного (куновского) сегмента.

Хотя экспериментально можно измерить и размер клубка  $R$ , и длину цепи  $L$ , но, не зная числового фактора в формуле (3.1), определить из нее персистентную длину нельзя. Поэтому целесообразно ввести другую количественную характеристику гибкости макромолекулы, которая была бы непосредственно связана с величиной  $\langle R^2 \rangle$ . Такая характеристика была введена В. Куном, а также Е. Гутсм и Г. Марком в 1934 г. и называется куновским (эффективным) сегментом. Длина куновского сегмента  $l$  для длинной ( $L \gg \bar{l}$ ) идеальной макромолекулы определяется соотношением

$$\langle R^2 \rangle = Ll. \quad (3.3)$$

Из (3.3) следует, что при представлении реальной макромолекулы в виде эффективной свободно-сочлененной цепи из  $N = L/l$  куновских сегментов получается количественно правильный результат для  $\langle R^2 \rangle$  (в отличие от представления в виде сочлененной последовательности персистентных длин, которое верно лишь по порядку величины).

Сравнивая (3.1) и (3.3), мы видим, что параметры  $l$  и  $\bar{l}$  имеют один и тот же порядок величины и потому оба могут быть использованы как характеристики степени гибкости полимерной цепи. В зависимости от конкретной задачи можно использовать ту или иную величину: длину куновского сегмента легче измерить экспериментально, с другой стороны — персистентная длина имеет непосредственный микроскопический смысл.

Таким образом, в том, что касается расстояния между концами цепи, задача микроскопической теории сводится к вычислению эффективного сегмента для каждого конкретного механизма гибкости. В дальнейших разделах настоящего параграфа мы изложим методы решения этой задачи для различных моделей макромолекул.

3.4. Для простейших макромолекул — персистентной и со свободным внутренним вращением — размеры цепей любой длины выражаются простыми точными формулами; из них находится и эффективный сегмент для этих моделей.

Начнем с персистентной модели с изотропной гибкостью. Пусть конформация персистентной цепи длины  $L$  задается вектором  $\mathbf{r}(s)$ . Введем  $\mathbf{u}(s) = \partial \mathbf{r} / \partial s$  — единичный вектор направления цепи в точке, отстоящей на расстояние  $s$  вдоль контура цепи от ее начала. Тогда вектор  $\mathbf{R}$ , соединяющий начало цепи с ее концом, можно записать в виде

$$\mathbf{R} = \int_0^L \mathbf{u}(s) ds. \quad (3.4)$$

Для цепи из жестких сегментов эта общая формула превращается в свой дискретный аналог (1.1). Соответственно для вычисления  $\langle R^2 \rangle$  нужно действовать по аналогии с (1.2):

$$\langle R^2 \rangle = \int_0^L ds \int_0^L ds' \langle \mathbf{u}(s) \mathbf{u}(s') \rangle = 2 \int_0^L ds \int_0^{L-s} dt \langle \cos \theta(t) \rangle, \quad (3.5)$$

где  $t = s' - s$ . Используя формулу (2.2), которая для персистентной цепи с изотропной гибкостью является точной, и вычислив интегралы, получим

$$\langle R^2 \rangle = 2\bar{l}^2 [(L/\bar{l}) - 1 + \exp(-L/\bar{l})]. \quad (3.6)$$

Формула (3.6) определяет среднеквадратичное расстояние между концами идеальной персистентной цепи произвольной длины. Проанализируем ее. Рассмотрим для этого два противоположных предельных случая — короткую ( $L \ll \bar{l}$ ) и очень длинную ( $L \gg \bar{l}$ ) цепи. Имеем

$$\langle R^2 \rangle \cong \begin{cases} L^2, & L \ll \bar{l}; \\ 2L\bar{l}, & L \gg \bar{l}. \end{cases} \quad (3.7a)$$

$$(3.7b)$$

Первое равенство означает, что короткая молекула почти не изгибается и расстояние между ее концами практически равно контурной длине  $R \cong L$ . Второе же равенство точно соответствует оценке (3.1)–(3.3) и показывает, что эффективный сегмент для персистентной модели вдвое превышает персистентную длину:

$$l = 2\bar{l}. \quad (3.8)$$

Фактор 2 в этом соотношении можно интерпретировать как проявление того факта, что память о направлении распространяется в двух направлениях вдоль цепи.

Рассмотрим теперь модель сегментов со свободным внутренним вращением и фиксированным валентным углом (п. 2.4). Для этой модели равенство (1.2) можно переписать в виде

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 + 2b^2 \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{N-i} \langle \cos \theta_{i, i+k} \rangle. \quad (3.9)$$

С учетом (2.4) дело сводится просто к суммированию геометрической прогрессии; точный ответ таков:

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 \left[ \frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma} - \frac{2}{N} \cos \gamma \frac{1 - (\cos \gamma)^N}{(1 - \cos \gamma)^2} \right]. \quad (3.10)$$

Как и в предыдущем примере, можно рассмотреть предельные случаи. Для короткой ( $N = 1$ ) цепи результат тривиальный:  $\langle R^2 \rangle = b^2$ , для длинной цепи ( $N \rightarrow \infty$ )

$$\langle R^2 \rangle \cong Nb^2 (1 + \cos \gamma) / (1 - \cos \gamma). \quad (3.11)$$

Сравнив (3.11) с выражением (1.3) для свободно-сочлененной цепи, можно сделать вывод, что фиксация валентного угла  $\gamma < \pi/2$  при-

водит к некоторому увеличению расстояния между концами цепи — тем больше, чем меньше  $\gamma$ . Вместе с тем величина  $\langle R^2 \rangle$  по-прежнему остается пропорциональной  $N$ , в соответствии с оценкой (3.1)—(3.3). Для данной модели

$$l = \bar{l} |\ln \cos \gamma| (1 + \cos \gamma) / (1 - \cos \gamma).$$

Отметим, что численно отношение  $l/\bar{l}$  слабо зависит от валентного угла  $\gamma$  (во всяком случае, при  $\gamma < 80^\circ$ ): оно равно 2 при  $\gamma \rightarrow 0$  и медленно растет с ростом  $\gamma$ , достигая 2,03 при  $\gamma = 50^\circ$ , 2,08 при  $\gamma = 60^\circ$ , 2,19 при  $\gamma = 70^\circ$ . В действительности и для многих других моделей отношение  $l/\bar{l}$  численно близко к двум.

Специальный интерес представляет предельный случай малого валентного угла  $\gamma \ll 1$ ; в этой ситуации каждое сочленение дает малый вклад в гибкость, линия цепи оказывается весьма плавной и можно ожидать, что этот предельный случай смыкается с персистентной моделью. Действительно, при  $\gamma \ll 1$  персистентная длина согласно (2.5) есть  $\bar{l} = 2b/\gamma^2 \gg b$ . Мы предоставляем читателю в качестве упражнения убедиться, что при  $\gamma \ll 1$  (3.10) превращается в (3.6) (указание: при  $\gamma \ll 1$   $(\cos \gamma)^N \cong \exp(N \ln \cos \gamma) \cong \exp(-N\gamma^2/2)$ ).

**3.5. Среднеквадратичное расстояние между концами длинной полимерной цепи с фиксированными валентными углами и независимыми потенциалами внутреннего вращения связей можно вычислить матричным методом.**

Рассмотрим теперь несколько более сложную модель полимерной цепи; будем полагать, что цепь состоит из жестких сегментов длины  $b$ , причем наряду с фиксацией валентного угла  $\gamma$  между последовательными сегментами существует и отличный от нуля потенциал внутреннего вращения  $U(\varphi)$  типа изображенного на рис. 1.4б. Будем считать, что потенциалы  $U(\varphi)$  для отдельных связей независимы и что  $U(\varphi) = U(-\varphi)$  (см. рис. 1.4б). Эта модель есть дальнейшее приближение к свойствам реальных цепей с поворотной-изомерной механизмом гибкости (п. 2.1). Вычислим для нее величину  $\langle R^2 \rangle$ .

Описанная модель геометрически уже достаточно сложна и для ее исследования необходимо использовать векторные и матричные обозначения. Соответствующие вычисления очень подробно изложены в § 10 книги [4]. Результат их имеет следующий простой вид:

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 \frac{1 + \cos \gamma}{1 - \cos \gamma} \frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle},$$

$$\langle \cos \varphi \rangle = \int_0^{2\pi} \cos \varphi \exp(-U(\varphi)/T) d\varphi \bigg/ \int_0^{2\pi} \exp(-U(\varphi)/T) d\varphi.$$

**3.6. Размеры более сложных цепей с поворотной-изомерной гибкостью рассчитываются с помощью приближения дискретных поворотной-изомерных состояний.**

Предположение независимости потенциалов внутреннего вращения вокруг разных связей, использованное в предыдущем пункте.

редко выполняется на практике. Взаимодействие близких по цепи звеньев или, другими словами, взаимозависимость потенциалов внутреннего вращения вокруг соседних связей требует своего описания применения методов статистической физики кооперативных одномерных систем. В наиболее удобной для дальнейшего форме эти методы мы изложим в § 6. Здесь же отметим, что их применение к системам с непрерывным множеством состояний (определяемых непрерывным изменением угла внутреннего вращения) связано с определенными техническими трудностями. Для их преодоления М. В. Волькенштейн, Т. М. Бирштейн и О. Б. Птицын, а также П. Флори в 50-е годы разработали формализм так называемого поворотного-изомерного приближения. Его суть основана на том уже упомянутом в п. 2.1 факте, что подавляющую часть времени звенья проводят в конформациях, отвечающих минимумам потенциала внутреннего вращения  $U(\varphi)$ ; следовательно, фактически у звеньев есть лишь дискретный набор состояний — поворотных изомеров. Подробно с поворотным-изомерным приближением, соответствующими математическими методами и результатами исследования конкретных полимеров можно ознакомиться по книгам [2—4].

#### § 4. Гауссово распределение для идеальной полимерной цепи и стандартная модель макромолекулы

*4.1. Распределение вероятностей для вектора, соединяющего концы идеальной полимерной цепи, гауссово.*

Кроме среднеквадратичного значения вектора расстояния между концами клубкообразной цепи  $\langle R^2 \rangle$ , характеризующего средний размер клубка, представляет интерес также более подробная характеристика клубка  $P_N(\mathbf{R})$  — плотность вероятности того, что вектор, соединяющий концы  $N$ -звенной цепи, равен  $\mathbf{R}$ .

Для свободно-сочлененной цепи вектор  $\mathbf{R}$  равен сумме  $N$  независимых случайных (по направлению) вкладов  $\mathbf{u}_i$ . Согласно центральной предельной теореме теории вероятностей такая величина при  $N \gg 1$  должна быть распределена по Гауссу (см. п. 4.3):

$$P_N(\mathbf{R}) = (2\pi Nl^2/3)^{-3/2} \exp[-3\mathbf{R}^2/(2Nl^2)]. \quad (4.1)$$

Здесь преэкспоненциальный множитель обеспечивает нормировку  $\int P_N(\mathbf{R}) d^3R = 1$ , поскольку  $P_N(\mathbf{R})$  — вероятность, то  $\int P_N(\mathbf{R}) d^3R = 1$ . Гауссова функция (4.1) спадает на расстояниях  $R \sim N^{1/2}l$ , что правильно соответствует результату (1.3) для размера свободно-сочлененной цепи. Конечно, аккуратное вычисление среднеквадратичного размера по общей формуле  $\langle R^2 \rangle = \int R^2 P_N(\mathbf{R}) d^3R$  приводит точно к (1.3).

Другие модели идеальных цепей с различными механизмами гибкости и без свободных сочленений сложнее, потому что последовательные элементарные сегменты в них не независимы друг от друга по направлениям. Однако корреляция направлений очень быстро, экспоненциально, убывает с расстоянием — об этом говорит формула (2.2). Следует думать, и это действительно можно дока-

зять, что при экспоненциальном затухании корреляций центральная предельная теорема сохраняет силу, и представление любого идеального полимера в виде эффективной свobodно-сочлененной цепи из куновских сегментов дает правильный результат для распределения вероятностей расстояния между концами:

$$P_N(\mathbf{R}) = (2\pi \langle R^2 \rangle)^{-3/2} \exp[-3R^2/(2 \langle R^2 \rangle)], \quad (4.2)$$

где  $\langle R^2 \rangle$  дается формулой (3.3).

Отметим, что наряду с вектором  $\mathbf{R}$  по Гауссу распределены также все его компоненты.

Гауссово распределение составляет, пожалуй, важнейшее и самое характерное свойство идеального полимерного клубка. В этой связи сам клубок часто называют гауссовым и даже идеальную цепь называют гауссовой цепью.

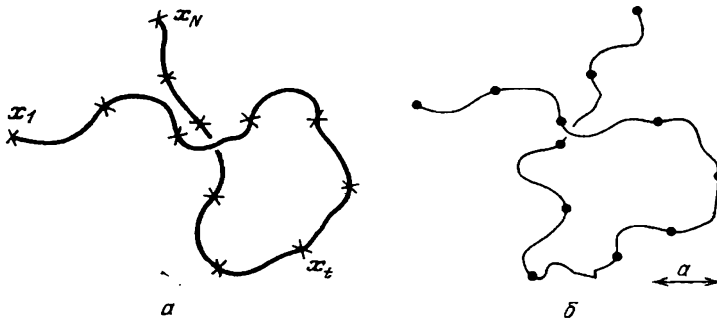


Рис. 1.6. *a*—Конформация полимерной цепи, характеризуемая радиусами-векторами избранных точек  $x_t$ ; *b*—стандартная модель полимерной цепи «бусинки на нити»

**4.2.** *Благодаря статистической независимости конформаций разных участков идеальной полимерной цепи она может быть математически описана как цепь Маркова.*

Мы убедились выше, что не только размер гауссова клубка  $\langle R^2 \rangle$ , но и распределение вероятностей  $P_N(\mathbf{R})$  (4.2) зависит только от одной величины, определяемой деталями химического строения конкретного полимера — от длины куновского сегмента  $l$ . Перейдем теперь к еще более подробному способу характеристики конформаций цепи: обсудим распределение вероятностей всевозможных пространственных форм (конформаций) полимерной цепи.

Выберем на цепи некоторое количество точек  $N$  (рис. 1.6*a*) и будем следить за конформацией цепи с той степенью подробности, о которой говорит расположение выбранных точек, т. е. их радиусы-векторы  $x_t$  ( $t = 1, 2, \dots, N$  — номера точек). Увеличивая (или уменьшая) число  $N$ , можно увеличивать (или уменьшать) степень детальности описания конформации. Нас будет интересовать величина  $P(x_1, x_2, \dots, x_N) = P_N\{x_t\}$  — плотность вероятности для совокупности координат всех выбранных точек, т. е. для ло-

манных линий, моделирующих с выбранной степенью подробности ход полимерной цепи (рис. 1.6a).

Будем рассуждать следующим образом. Допустим, что у нас имеется сначала кусок цепи из  $t-1$  отрезка  $x_1, x_2, \dots, x_t$ ; построим затем к нему еще один отрезок с точкой  $x_{t+1}$  на конце. В том случае, если точки  $x$  расположены на идеальной цепи достаточно редко, распределение вероятностей для координат точки  $x_{t+1}$  зависит, разумеется, от  $x_t$ , но не от координат предыдущих точек  $x_{t-1}, \dots, x_1$ . Более точно, если обозначить условную вероятность найти конец следующего отрезка в точке  $x_{t+1}$  при условии, что его начало (т. е. конец предыдущего) зафиксировано в точке  $x_t$ , через  $g(x_t, x_{t+1})$ , то можно сказать, что величина  $g(x_t, x_{t+1})$  не зависит от конформаций предыдущих участков цепи  $x_{t-1}, x_{t-2}, \dots$  \*). Как вероятность величина  $g$  удовлетворяет нормировочному условию

$$\int g(x', x) d^3x = 1. \quad (4.3)$$

Аналогичные соображения справедливы для всех точек  $x_t$  от начала цепи  $x_1$  до ее конца  $x_N$ , поэтому получается следующее выражение для искомой вероятности:

$$P(x_1, x_2, \dots, x_N) = g(x_1, x_2)g(x_2, x_3) \dots g(x_{N-1}, x_N) \quad (4.4)$$

Подчеркнем, что такая структура функции  $P(x_1, x_2, \dots, x_N)$  обусловлена тем, что у идеального полимера есть линейная память, т. е. «линейные» взаимодействия участков вдоль по цепи, но нет объемных взаимодействий—именно по этой последней причине разные участки идеальной цепи статистически независимы и соответствующие вероятности входят в (4.4) в виде простого произведения.

Системы с вероятностным распределением вида (4.4) изучались А. А. Марковым и в математике называются марковскими цепями. Таким образом, идеальная полимерная цепь—марковская.

Далее, если точки  $\{x_t\}$  выбраны на цепи достаточно редко, так что расстояние между ними вдоль цепи превышает длину куновского сегмента  $l$ , то вероятность для точки  $x_{t+1}$  не зависит от ориентации цепи в точке  $x_t$ , т. е. величина  $g$  в этом важном случае зависит только от расстояния между точками:

$$g(x', x) = g(|x' - x|), \quad \int g(|y|) d^3y = 1. \quad (4.5)$$

Например, если взять свободно-сочлененную цепь и в качестве точек  $\{x_t\}$  выбрать места расположения шарниров, то для этой модели

$$g(x', x) = [1/(4\pi l^2)] \delta(|x - x'| - l). \quad (4.6)$$

---

\*). Строго говоря, величина  $g$  зависит не только от координат точек  $x_{t+1}$  и  $x_t$ , но и от ориентаций цепи в этих точках; для краткости, однако, мы будем опускать обозначения соответствующих переменных.

Последнее соотношение выражает тот тривиальный факт, что для свободно-сочлененной цепи  $\mathbf{x}_{i+1}$  может с равной вероятностью оказаться в любой точке сферы радиуса  $l$  с центром  $\mathbf{x}_i$ .

Зная такую подробную характеристику, как распределение вероятностей  $P(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$  (4.4), можно, разумеется, найти и любую более грубую, например распределение расстояний между концами цепи  $P_N(\mathbf{R})$ ; для этого нужно просто зафиксировать расстояние между концами  $\mathbf{x}_N - \mathbf{x}_1 = \mathbf{R}$  и проинтегрировать по всем конформациям, совместимым с данным положением концов, т. е. по координатам всех промежуточных точек  $\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N-1}$ :

$$P_N(\mathbf{R}) = \int P(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N-1}, \mathbf{x}_N = \mathbf{x}_1 + \mathbf{R}) d^3x_2 \dots d^3x_{N-1} = \\ = \int \delta\left(\sum_{i=1}^{N-1} \mathbf{y}_i - \mathbf{R}\right) \prod_{i=1}^{N-1} g(\mathbf{y}_i) d^3y_1 \dots d^3y_{N-1}, \quad (4.7)$$

где  $\mathbf{y}_i = \mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i$ , а в последней записи мы использовали упрощающее предположение (4.5).

Из выражения (4.7) вытекает гауссова форма распределения (4.1) или (4.2), полученная выше формальной ссылкой на центральную предельную теорему. Это обстоятельство будет доказано в следующем пункте.

**4.3\*.** *Гауссово распределение для расстояния между концами идеальной макромолекулы на масштабах полимерного клубка справедливо с большой точностью.*

Для преобразования формулы (4.7) удобно воспользоваться известным интегральным представлением  $\delta$ -функции

$$\delta(\mathbf{x}) = (2\pi)^{-3} \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}) d^3k;$$

после этого получается

$$P_N(\mathbf{R}) = (2\pi)^{-3} \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}) \tilde{P}_N(\mathbf{k}) d^3k, \quad (4.8)$$

$$\tilde{P}_N(\mathbf{k}) = g_k^N, \quad (4.9)$$

$$g_k = \int g(\mathbf{y}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{y}) d^3y. \quad (4.10)$$

Таким образом, преобразование Фурье искомой величины  $P_N(\mathbf{R})$  имеет очень простой вид:  $\tilde{P}_N(\mathbf{k}) = g_k^N$ . Относительно величины  $g_k$  легко понять, что при  $\mathbf{k} = 0$  она равна единице (это сразу следует из определения (4.10) и условия нормировки (4.3), (4.5)), а с ростом  $|\mathbf{k}|$  убывает и стремится к нулю. Следовательно, функция  $g_k^N$  при  $N \gg 1$  имеет вид очень острого пика. Это позволяет записать  $g_k^N = \exp(N \ln g_k)$  и заменить показатель экспоненты первыми членами разложения по степеням  $\mathbf{k}$ . Если при этом ограничиться главным приближением, т. е. квадратичным членом, то вычисление интеграла (4.8) приводит к гауссову распределению (4.1). Если же удержать первый поправочный член (пропорциональный  $k^4$ ), то можно найти поправку к гауссову распределению (числовые

коэффициенты в выражении для поправки мы приводим для примера свободно-сочлененной цепи (4.6)  $g_k = (\sin kl)/kl$

$$P_N(\mathbf{R}) = (2\pi Nl^2/3)^{-3/2} \exp[-3\mathbf{R}^2/(2Nl^2)] \times \\ \times \left[ 1 - \frac{3}{20N} \left( 5 - \frac{10\mathbf{R}^2}{Nl^2} + \frac{3\mathbf{R}^4}{N^2 l^4} \right) + \dots \right]. \quad (4.11)$$

Видно, что при  $\mathbf{R}^2 \leq Nl^2$  поправки имеют порядок  $1/N$ , и при  $N \gg 1$  ими можно пренебречь. Если же  $\mathbf{R}^2 \gg Nl^2$ , то поправки могут стать существенными, но сама функция  $P_N(\mathbf{R})$  из-за экспоненциального убывания в этой области уже столь мала, что отклонения от гауссова закона для большинства практических вопросов совершенно не существенны (см., однако, п. 8.3).

**4.4.** *В идеальной полимерной цепи по Гауссу распределены расстояния не только между концами, но и между любыми двумя не слишком близкими точками.*

Из сказанного в предыдущем пункте вытекает, что гауссово распределение является следствием общей формулы (4.7) при  $N \gg 1$  вне зависимости от вида функции  $g(\mathbf{y})$ , т. е. от конкретного устройства полимерной цепи. Записав (4.8) для произвольного  $g$ , можно получить

$$P_N(\mathbf{R}) = (2\pi Na^2/3)^{-3/2} \exp[-3\mathbf{R}^2/(2Na^2)], \\ \langle \mathbf{R}^2 \rangle = Na^2, \quad (4.12)$$

где величина  $a$  определяется соотношением

$$a^2 = \int \mathbf{y}^2 g(\mathbf{y}) d^3y \quad (g_k \cong 1 - (ka)^2/6 \text{ при } k \rightarrow 0). \quad (4.13)$$

Для идеальной полимерной цепи очевидно, и это легко проверить по формулам п. 4.3, что результат (4.12) в равной мере касается любой пары точек цепи  $i$  и  $j$ , если при этом под  $N$  понимать  $|i-j|$ , а под  $\mathbf{R}$  — разность  $\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j$ .

Конечно, на длинах меньше или порядка длины куновского сегмента распределение вовсе не гауссово — оно зависит от конкретной структуры цепи. Но на больших масштабах, как мы убедились, статистика идеальной цепи благодаря гибкости становится универсальной, гауссовой, независимо от деталей структуры. Это обстоятельство позволяет построить единую модель, которая пригодна и удобна для описания и исследования крупномасштабных свойств любой идеальной макромолекулы.

**4.5.** *Цепочка бусинок, соединенных «гауссовыми» нитями, — универсальная стандартная модель для описания крупномасштабных свойств макромолекул.*

Если речь идет о крупномасштабных (не локальных) свойствах, то у нас нет нужды следить за всеми участками макромолекулы. Мы можем изучать конформацию полимерной цепи с малой степенью подробности, а для этого точки  $\{\mathbf{x}_i\}$ , с помощью которых мы характеризуем пространственный ход цепи



(п. 4.2, рис. 1.6 а), можно выбрать на цепи достаточно редкими. Но если длина цепи между соседними точками  $t$  и  $t+1$  существенно превышает длину куновского сегмента, то, как говорилось в п. 4.4, корреляция между этими точками гауссова, т. е.

$$g(x, x') = (2\pi a^2/3)^{-3/2} \exp[-3(x-x')^2/2a^2]. \quad (4.14)$$

Выбранные на цепи точки можно представлять себе как бусинки, а всю остальную часть макромолекулы—как соединяющую бусинки нить (см. рис. 1.6 б). В реальной ситуации нить является материальной, а бусинки—воображаемыми. Однако в теоретических работах очень часто используется модель «бусинок на нити» (или стандартная модель), в которой, наоборот, бусинки отождествляются с реальными звеньями (или с совокупностью нескольких звеньев), а нити считаются бестелесными. Ввиду гауссовых корреляций соседних бусинок (4.14) эта модель называется также стандартной гауссовой моделью полимерной цепи. Из соотношения (4.14) следует, что в стандартной модели величина  $a$  имеет смысл среднеквадратичного расстояния между соседними по цепи бусинками.

Главное преимущество стандартной модели связано с существенным упрощением ее математического описания (например, формула (4.12) для нее справедлива точно, в чем легко убедиться, проведя вычисления п. 4.3). С другой стороны, крупномасштабные свойства полимерных клубков (например, гауссово распределение для  $P_N(\mathbf{R})$ ) не зависят от деталей локальной структуры цепей, поэтому выбор стандартной модели при описании таких свойств, по сути дела, не означает никакого ограничения общности.

Смысл последнего утверждения сводится к тому, что любой полимерной цепи можно сопоставить такую стандартную цепь бусинок, что крупномасштабные характеристики соответствующих клубков будут совпадать. Действительно, как мы увидим в следующем параграфе, характеристики клубка как целого зависят не от всех параметров цепи, а только от  $L$  и  $l$ , причем в комбинации  $Ll = \langle R^2 \rangle$ . Для стандартной гауссовой модели  $\langle R^2 \rangle = Na^2$ . Следовательно, выбрав число точек разбиения  $N$  данной полимерной цепи с параметрами  $L$  и  $l$ , достаточно затем подобрать параметр модели бусинок  $a$  так, чтобы было

$$Na^2 = Ll, \quad (4.15)$$

и все крупномасштабные характеристики клубка бусинок будут совпадать с соответствующими характеристиками исходного клубка.

Учитывая сказанное, рассмотрение свойств гауссовых клубков в следующем параграфе мы будем проводить в основном для стандартной гауссовой модели полимерной цепи. При этом следует иметь в виду связь (4.15) характеристик этой модели с параметрами реальных цепей.

## § 5. Свойства гауссова клубка

**5.1. Гауссов клубок характеризуется единственным макроскопическим пространственным масштабом: радиус инерции, гидродинамический радиус, расстояние между концами цепи и т. д. совпадают по порядку величины; относительные флуктуации любой из этих величин порядка единицы.**

Знание распределения  $P_N(\mathbf{R})$  позволяет элементарно вычислить все моменты, т. е. средние от любых степеней  $\mathbf{R}$ . В терминах стандартной модели (см. (4.12))

$$\langle (\mathbf{R}^2)^n \rangle = \int (\mathbf{R}^2)^n P_N(\mathbf{R}) d^3R = (Na^2)^n [1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n+1)/3^n] \quad (5.1)$$

(средние от любых нечетных степеней  $\mathbf{R}$  равны, конечно, нулю). Существенно в полученном результате то, что характерное расстояние между концами цепи  $R \sim \langle (\mathbf{R}^2)^n \rangle^{1/2n}$ , по какому бы номеру момента  $n$  мы ни захотели его определить, всегда оказывается пропорциональным  $aN^{1/2}$ , т. е. одной и той же степени  $N$ . Конечно, это видно и прямо из гауссова распределения (4.1): в него величины  $a$  и  $N$  входят только в комбинации  $aN^{1/2}$ , а другого параметра размерности длины, кроме  $a$ , нет; следовательно, у клубка как целого нет другого характерного размера, кроме  $aN^{1/2}$ .

Это важное заключение, потому что разные экспериментальные методы, с помощью которых исследуются полимеры, могут отвечать измерению разных характеристик клубка. Например, мы в дальнейшем покажем, что изучение упругого светорассеяния от разбавленного полимерного раствора позволяет измерить среднеквадратичный радиус инерции клубка (п. 5.5)

$$s^2 = \frac{1}{2} N^{-2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\mathbf{r}_{ij})^2 \right\rangle, \quad (5.2)$$

а в методе неупругого светорассеяния измеряется коэффициент диффузии, т. е. в конечном счете так называемый гидродинамический радиус клубка (п. 32.4, 33.4)

$$R_D^{-1} = \frac{1}{2} N^{-2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, (i \neq j)}^N |\mathbf{r}_{ij}|^{-1} \right\rangle. \quad (5.3)$$

Здесь  $\mathbf{r}_{ij}$  — вектор, соединяющий звенья  $i$  и  $j$ . Каковы эти характерные длины?

Вычислить их в терминах стандартной модели бусинок легко, потому что для этой модели гауссово распределение (4.1) применимо к любому участку цепи  $i, j$  (п. 4.4). Следовательно, легко найти, что

$$\langle \mathbf{r}_{ij}^2 \rangle = |i-j| a^2, \quad \langle |\mathbf{r}_{ij}|^{-1} \rangle = (6/\pi)^{1/2} |i-j|^{-1/2} a^{-1}. \quad (5.4)$$

Чтобы вычислить суммы (5.2), (5.3), проще всего заменить их интегралами, что допустимо при  $N \gg 1$ . Результат (в пределе

$N \gg 1$ ) таков:

$$s = (1/6)^{1/2} \langle R^2 \rangle^{1/2} \quad ((1/6)^{1/2} \approx 0,41), \quad (5.5)$$

$$R_D = (3\pi/32)^{1/2} \langle R^2 \rangle^{1/2} \quad ((3\pi/32)^{1/2} \approx 0,54). \quad (5.6)$$

Обе величины, действительно, порядка  $aN^{1/2}$ , как и ожидалось.

Соотношение (5.1) позволяет определить также относительный размах флуктуаций величины  $R^2$ , т. е. расстояния между концами цепи:

$$\frac{\langle (R^2 - \langle R^2 \rangle)^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle^2} = \frac{\langle R^4 \rangle - \langle R^2 \rangle^2}{\langle R^2 \rangle^2} = \frac{2}{3}. \quad (5.7)$$

Отсюда следует, что флуктуации  $R^2$  порядка среднего значения этой величины. Аналогичный вывод можно сделать и для других четных степеней  $R$ , а также для величин  $s$ ,  $R_D$  и т. д. Уже это означает, что гауссов полимерный клубок — сильно флуктуирующая система. Дополнительные подтверждения этого вывода будут представлены в п. 5.2, 5.3.

Подчеркнем, что получение всех результатов данного пункта в терминах стандартной модели бусинок вполне правомерно, потому что речь шла о свойствах клубка как целого и свойства эти не связаны с какими-либо мелкомасштабными особенностями.

Формально сказанное следует из того, что при замене сумм (5.2) и (5.3) интегралами особенность подынтегральной функции при  $(i-j) \rightarrow 0$  либо вообще отсутствует (для (5.2)), либо является интегрируемой (для (5.3)). Это и значит, что вклад малых масштабов в макроскопические величины  $s$ ,  $R_D$  и т. д. не является существенным.

**5.2. Гауссов клубок — система исключительно рыхлая, с малой плотностью и сильными флуктуациями.**

Плавное спадание гауссовой экспоненты (4.2) (или (4.12)) наводит на представление о клубке как о размазанном «облаке» звеньев, относительно более плотном в центре и рыхлом на периферии. Однако на самом деле это представление неверно. Действительно, оценим среднюю концентрацию звеньев (бусинок) в клубке. Мы знаем (4.12), что размер клубка порядка  $aN^{1/2}$ , соответственно его объем порядка  $a^3N^{3/2}$ . Поскольку в этом объеме находятся  $N$  бусинок, то их средняя концентрация порядка

$$n \sim N/a^3N^{3/2} \sim a^{-3}N^{-1/2}; \quad (5.8)$$

другими словами, средняя контурная длина цепи, находящейся в единице объема клубка, порядка  $L/(Ll)^{3/2} \sim l^{-3/2}L^{-1/2}$ , т. е. эти величины стремятся к нулю с увеличением длины цепи. Малость величины  $n$  означает, что подавляющая часть объема в клубке пуста, точнее свободна от цепи, и занята растворителем.

Эта ситуация наглядно показана на рис. 1.7, где приведена смоделированная на ЭВМ типичная конформация идеального клубка. Как видно, цепочка действительно совершенно не заполняет объем клубка.

Как же возникает плавное распределение (4.2)? Очевидно, оно возникает только благодаря усреднению по огромному числу возможных конформаций полимерного клубка.

Из сказанного следует, что флуктуации формы цепи в клубке ни в какой мере не имеют локального характера и скорее представляют собой макроскопические пульсации. Это обстоятельство иллюстрируется и следующим пунктом.

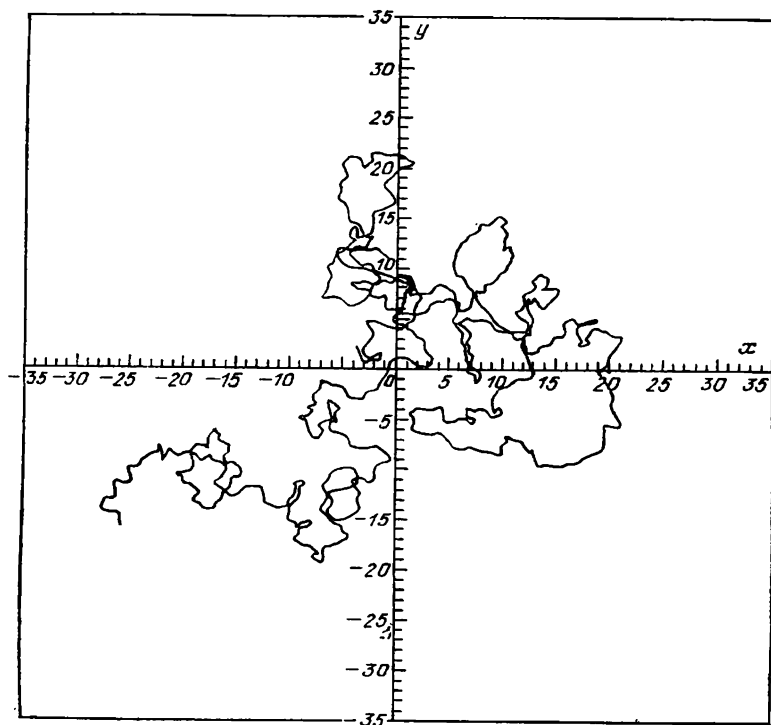


Рис. 1.7. Конформация гауссова клубка для свободно-сочлененной цепи из 626 сегментов единичной длины. Иллюстрация любезно предоставлена Н. К. Балабаевым

**5.3. Радиус корреляции флуктуаций концентрации звеньев в клубке по порядку величины совпадает с размером клубка.**

Мы видели (п. 5.1), что флуктуации размера клубка порядка самого размера. Теперь мы хотим более детально описать флуктуации структуры клубка. Общий путь к анализу флуктуаций лежит через исследование корреляционных функций. Чтобы ввести их, нам нужно сначала более аккуратно определить концентрацию звеньев в клубке. В терминах стандартной модели бусинок микроскопическую концентрацию звеньев цепи (бусинок) в конформации (т. е. микросостоянии)  $\Gamma \equiv (x_1, x_2, \dots, x_N)$  естественно

определить так:

$$n_{\Gamma}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}). \quad (5.9)$$

Мы можем теперь легко найти среднюю концентрацию вблизи любой пространственной точки  $\mathbf{x}$ , т. е. пространственное распределение, или профиль, средней концентрации. Если считать, для простоты, начальное звено закрепленным в начале координат ( $\mathbf{x}_1 = 0$ ), то

$$n(\mathbf{x}) \equiv \langle n_{\Gamma}(\mathbf{x}) \rangle = \sum_{i=1}^N P_i(\mathbf{x}).$$

Заменяя здесь суммирование интегрированием и пользуясь тем, что  $P_i(\mathbf{x})$  есть гауссово распределение (4.12) для цепи из  $i$  звеньев, найдем

$$n(\mathbf{x}) = (3/2\pi)^{3/2} a^{-3} N^{-1/2} \int_0^1 q^{-3/2} \exp(-3\xi^2/2q) dq, \quad (5.10)$$

где  $\xi^2 = \mathbf{x}^2/(Na^2)$ , а в роли переменной интегрирования выступает отношение  $i/N = q$ . В области  $1/N^{1/2} \ll \xi \ll 1$  функция  $n(\mathbf{x})$  убывает как  $1/(a^2|\mathbf{x}|)$ , а при  $\xi \gg 1$  спадает экспоненциально (как  $(N^{1/2}/a\mathbf{x}^2) \exp(-3\mathbf{x}^2/2Na^2)$ ). Это согласуется с нашим представлением о единственности характерного масштаба  $x \sim aN^{1/2}$  (т. е.  $\xi \sim 1$ ) в клубке и с оценкой (5.8) для средней концентрации звеньев в клубке.

Аналогично нетрудно найти и корреляцию:

$$\begin{aligned} \langle n_{\Gamma}(\mathbf{x}_1) n_{\Gamma}(\mathbf{x}_2) \rangle &= \\ &= \left(\frac{3}{2\pi a^2}\right)^3 \frac{1}{N} \int_0^1 dq_1 \int_0^1 dq_2 \frac{\exp[-(3\xi_1^2/2q_1) - (3(\xi_1 - \xi_2)^2/2|q_1 - q_2|)]}{q_1^{3/2}|q_1 - q_2|^{3/2}}. \end{aligned}$$

Громоздкий вид этого интеграла не должен смущать. Существенен в нем только сам факт, что возможен переход к единым безразмерным переменным  $\xi$  и  $q$ , — уже из этого факта следует, что радиус корреляции, на котором убывает корреляционная функция

$$[\langle n_{\Gamma}(\mathbf{x}) n_{\Gamma}(\mathbf{x}') \rangle - \langle n_{\Gamma}(\mathbf{x}) \rangle \langle n_{\Gamma}(\mathbf{x}') \rangle] / (\langle n_{\Gamma}(\mathbf{x}) \rangle \langle n_{\Gamma}(\mathbf{x}') \rangle),$$

отвечает все тому же единственному в клубке масштабу  $\xi \sim 1$ .

**5.4. Гауссов клубок обладает свойством масштабной инвариантности.**

С единственностью характерного макроскопического масштаба длины  $\langle R^2 \rangle^{1/2} = (Ll)^{1/2} = aN^{1/2}$  связано и свойство масштабной инвариантности гауссова клубка, важность которого в полной мере выяснится при изучении неидеальных полимерных систем, — см. § 16, 18, 19, 25, 26.

Для пояснения этого свойства заметим, что при переходе от реальной полимерной цепи к стандартной гауссовой модели (п. 4.5) выбор числа  $N$  точек разбиения (т. е. числа бусинок) неоднозначен; важно лишь, чтобы при каждом таком выборе расстояние между соседними бусинками  $a$  определялось из соотношения (4.15).

Например, имея уже какой-либо выбор величины  $N$ , можно попробовать перейти к вдвое более редкому, т. е. сделать замену  $N \rightarrow N/2$ . Тогда «связь» в новой цепи бусинок отвечает паре «старых» связей и «новая» функция корреляции равна (ср. (4.4) и (4.7))

$$\begin{aligned} \bar{g}(x, x') &= \int g(x, x'') g(x'', x') d^3x'' = \\ &= (4\pi a^2/3)^{-3/2} \exp[-3(x-x')^2/4a^2]. \end{aligned}$$

Таким образом, функция корреляции остается гауссовой, но вместо  $a^2$  в ней фигурирует  $2a^2$ , как и должно быть согласно (4.15). Аналогично легко проверить, что если ввести новые бусинки посередине между имеющимися, то это сведется к заменам  $N \rightarrow 2N$ ,  $a^2 \rightarrow a^2/2$  и т. д.

Произвол в выборе  $N$  имеет глубокий смысл. Он означает, что если сфотографировать участок гауссовой цепи с разным увеличением или просто вычертить его в разном масштабе, то получится одна и та же картина (рис. 1.8), если только минимально различимые детали намного больше персистентной длины. Именно это свойство и называется масштабной инвариантностью.

**5.5. Статистический структурный фактор, тесно связанный с парной корреляционной функцией кон-**

**центраций и измеряемый в опытах по упругому рассеянию излучения, для гауссова клубка дается простой точной формулой Дебая.**

Важность корреляционных характеристик, которые мы начали рассматривать в п. 5.3, обусловлена в большой мере тем, что именно они изучаются в чрезвычайно распространенных экспериментальных методах исследования вещества, связанных с упругим (т. е. без изменения частоты, по оптической терминологии — рэлеевским) рассеянием излучения — света, рентгеновских лучей, нейтронов и т. д. Измеряемая в таких опытах интенсивность рас-

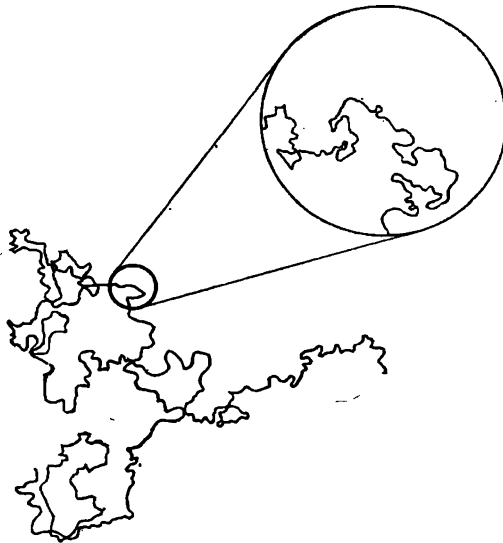


Рис. 1.8. К пояснению свойства масштабной инвариантности клубка

сеянного излучения пропорциональна величине

$$G(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{n=1}^N \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}_n) \right|^2 \right\rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m)) \right\rangle, \quad (5.11)$$

которая называется статическим структурным фактором (или форм-фактором) системы. Здесь  $\mathbf{k}$  — вектор рассеяния,

$$|\mathbf{k}| = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2), \quad (5.12)$$

$\theta$  — угол рассеяния,  $\lambda$  — длина волны,  $\mathbf{x}_n$  — координаты рассеивающих центров (подробнее см. [19]). При рассмотрении рассеяния полимерной системой, если нас не интересуют мелкокомасштабные детали ее строения, можно, не ограничивая общности, использовать стандартную гауссову модель полимерной цепи и отождествить точки  $\{\mathbf{x}_n\}$  с бусинками.

Связь структурного фактора с корреляционной функцией дается соотношением

$$G(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \int \langle n_{\Gamma}(\mathbf{x}) n_{\Gamma}(\mathbf{x}') \rangle \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{x} - \mathbf{x}')] d^3x d^3x', \quad (5.13)$$

доказательство которого, исходя из определения (5.9) для  $n_{\Gamma}(\mathbf{x})$ , мы предоставляем читателю.

В дальнейшем мы будем анализировать структурные факторы разных полимерных систем (п. 19.6, 23.4, 25.9, 33.3). Здесь приведем одно общее соотношение и вычислим структурный фактор гауссова клубка.

Простое общее выражение для формфактора  $G(\mathbf{k})$  одиночной полимерной цепи можно получить в пределе  $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$ , что согласно (5.12) отвечает длинноволновому излучению или рассеянию на малые углы. Поскольку все бусинки находятся в ограниченном объеме, в этом пределе имеем  $\mathbf{k}\mathbf{x}_n \ll 1$ . Разложив экспоненту в (5.11) по степеням  $|\mathbf{k}|$ , учтя обращение в нуль линейного члена благодаря симметрии  $\mathbf{x}_n$  и  $\mathbf{x}_m$  и использовав определение радиуса инерции  $s$  (5.2), получим

$$G(\mathbf{k}) \cong N(1 - \frac{1}{3}s^2\mathbf{k}^2) \quad (sk \ll 1). \quad (5.14)$$

Подчеркнем, что это асимптотическое выражение применимо как для идеального гауссова клубка, так и для реальной полимерной цепи с произвольным характером объемных взаимодействий.

Вычислим теперь структурный фактор гауссова клубка при произвольном  $\mathbf{k}$ . Для модели бусинок, поскольку вектор  $\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j = \mathbf{r}_{ij}$  распределен по Гауссу для любого  $i - j$ , имеем

$$\begin{aligned} \langle \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)] \rangle &= \int P_{|i-j|}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d^3r = \\ &= \exp[-|i-j|(\mathbf{k}a)^2/6], \end{aligned} \quad (5.15)$$

где интеграл вычислен с помощью (4.12). Подставив этот результат в определение  $G(\mathbf{k})$  (5.11) и вычислив суммы путем замены

их интегралами, найдем, что при  $N \gg 1$  и  $ka \ll 1$

$$G(k) = \frac{12}{(ka)^2} \left\{ 1 - \frac{6}{N(ka)^2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{N(ka)^2}{6}\right) \right] \right\}. \quad (5.16)$$

Соотношение (5.16) было получено в 1944 г. П. Дебаем; задаваемую им функцию  $G(k)$  называют дебаевским фактором рассеяния.

В предельном случае короткой длины волны излучения и не малого угла рассеяния, т. е. при  $N(ka)^2 \gg 1$ , формула Дебая дает

$$G(k) \cong 12/(ka)^2 \sim \lambda^2/[a^2 \sin^2(\theta/2)]. \quad (5.17)$$

Поскольку размеры типичных полимерных клубков порядка  $10 \div 50$  нм, то условие  $N(ka)^2 \sim (ks)^2 \gg 1$  может быть выполнено для жестких рентгеновских лучей или нейтронов ( $\lambda \ll s$ ); в этом случае действительно наблюдается асимптотическая зависимость (5.17).

Для более обычного случая светорассеяния, как правило,  $\lambda \gg s \sim N^{1/2}a \sim (Ll)^{1/2}$ ; соответствующая асимптотика формулы Дебая совпадает, естественно, с общим выражением (5.14).

**5.6. Данные опытов по упругому рассеянию от разбавленного полимерного раствора позволяют определить радиус инерции клубков, длину и куновский сегмент цепей.**

Из формулы (5.14) следует, что, измеряя угловую зависимость упругого светорассеяния на разбавленных полимерных растворах, можно определить среднеквадратичный радиус инерции макромолекулы  $s^2$ .

Отметим также, что в силу (5.5) и (3.3) для идеальной макромолекулы  $s^2 = Ll/6$ . Полная контурная длина макромолекулы  $L$  пропорциональна сравнительно легко измеряемой молекулярной массе полимера  $M$ . Например, величина  $M$  может быть определена рассмотренным выше методом упругого светорассеяния, путем экстраполяции интенсивности рассеянного света к  $\theta = 0$  — см. [19]; существует много других методов. Коэффициент пропорциональности  $M/L$  — молекулярную массу единицы длины — можно оценить на основании стереохимических данных. Таким образом, измерения  $s^2$  и  $M$  в разбавленных полимерных растворах при условии идеальности макромолекул (отсутствия объемных взаимодействий) позволяют определить длину куновского сегмента полимерной цепи.

## § 6. Идеальная цепь как случайное блуждание.

### Математические аспекты

**6.1. Линия цепи в идеальном клубке аналогична траектории случайного блуждания броуновской частицы; флуктуационные повороты каждого звена относительно предыдущего можно трактовать как случайное блуждание на сфере.**

Рассмотрим свободное-сочлененную полимерную цепь, начальная точка которой расположена в начале координат. Тогда согласно (1.3) среднее расстояние от начала до конечной точки макромо-



лекулы пропорционально  $N^{1/2}$ . Это напоминает следующее хорошо известное свойство броуновского движения: если в начальный момент броуновская частица находилась в начале координат, то ее смещение от начала координат за время  $t$  в среднем пропорционально  $t^{1/2}$ . Более того, распределение вероятностей для положения в пространстве блуждающей частицы дается фундаментальным решением уравнения диффузии, т. е. как раз гауссовой экспонентой (4.1). Легко понять, что это совпадение не случайное. Оно есть проявление того факта, что описание обеих систем—идеальной полимерной цепи и броуновской частицы—сводится к одной и той же математической схеме. Простейшая ее формулировка такова.

Последовательно берутся векторы фиксированной длины, но совершенно случайного направления; более того, направления векторов статистически независимы друг от друга. Затем эти векторы складываются. Для броуновской частицы векторы—это смещения за последовательные интервалы времени  $\Delta t$ ; сумма  $N = t/\Delta t$  векторов дает смещение за конечное время  $t$ . Для идеального свободно-сочлененного полимера отдельные векторы изображают сегменты, их сумма—вектор, соединяющий концы цепи. Аналогия, как видим, полная.

Более сложным моделям полимерной цепи (отличным от свободно-сочлененной) отвечают блуждания броуновской частицы более сложного типа—с корреляцией смещений за последовательные интервалы времени. Но и в этом случае конформации идеальной полимерной цепи аналогичны или, вернее, совпадают с траекториями случайного блуждания броуновской частицы. При этом координата вдоль цепи или номер мономерного звена играет роль времени.

Наряду с обычным собственно броуновским движением столь же хорошо известно хаотическое изменение ориентаций, характерное для анизотропных микрочастиц. Его можно описать как последовательность элементарных поворотов в случайном направлении. Если ориентацию микрочастиц задавать единичным вектором, закрепленным в начале координат, то при таких поворотах конец этого вектора совершает случайное блуждание по единичной сфере. Снова уподобляя номер звена вдоль цепи времени, можно сказать, что направления последовательных звеньев идеальной полимерной цепи также образуют траекторию случайного блуждания по единичной сфере.

Буквальная аналогия конформаций идеального полимера с траекториями тех или иных случайных блужданий может быть положена в основу математического аппарата конформационной статистики. При разработке этого аппарата полезно сразу иметь в виду не только свободный гауссов клубок (который, как мы убедились выше, можно исследовать совсем простыми методами), но также идеальную полимерную цепь, подвергнутую тому или иному внешнему воздействию.

**6.2. Многие воздействия на полимерные системы можно феноменологически описать в терминах эффективных внешних полей.**

Говоря об эффективном внешнем поле, мы совершенно не обязаны иметь в виду реальное физическое поле—электрическое, магнитное и т. п.; речь идет просто о способе описания пространственной неоднородности или анизотропии внешних условий или о зависимости энергии звена  $\varphi$  от его обобщенных координат.

Так, сжимающее цепь внешнее поле, в котором энергия звена зависит от его положения в пространстве  $\varphi(x)$ , может характеризовать притяжение звеньев к взвешенной в растворителе инородной частице, их адсорбцию на поверхности раздела фаз растворителя, помещение цепи в микрополость ограниченного объема и т. д. Несколько характерных примеров графиков пространственного профиля потенциала  $\varphi(x)$ , описывающих типичные физические ситуации, изображены на рис. 1.9.

В п. 8.2 мы покажем, что растяжение полимерной цепи за концы можно трактовать как действие на ее сегменты внешнего ориентирующего поля, в котором энергия сегмента зависит от его ориентации  $\varphi(u)$ .

Аналогичная по физическому смыслу ситуация имеет место для полимерной цепи, совершающей переход спираль—клубок (§ 40, 41), когда энергия звена зависит от его состояния.

Помня сказанное, обратимся теперь непосредственно к простейшему описанию необходимых для дальнейшего математических понятий. Руководствоваться при этом

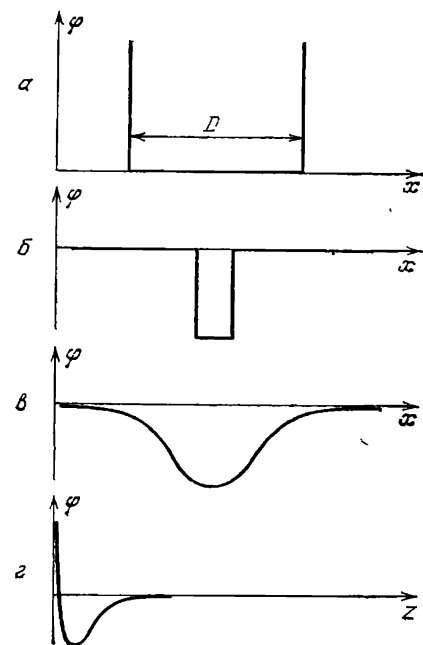


Рис. 1.9. Несколько примеров пространственных распределений потенциала внешнего поля, моделирующих различные физические условия, в которых может находиться полимерная цепь: *a*—полость диаметра  $D$  (п. 7.1, 7.3); *b*—притягивающее ядро, локализованное в малом объеме (п. 7.4); *v*—протяженная потенциальная яма (п. 7.6); *г*—потенциальная яма вблизи непроницаемой адсорбирующей стенки (п. 7.7)

будем отмеченной в предыдущем пункте аналогией идеальных полимерных цепей с траекториями случайных блужданий.

**6.3. Как и в теории случайных блужданий, в статистике полимеров могут быть определены функция Грина, записываемая в виде интеграла по траекториям, и переходной оператор; рекуррентное соотношение, преобразующее функцию Грина цепи при добавлении к ней одного звена, играет роль уравнения диффузии.**

Хорошо известно, что в теории случайных блужданий имеются три эквивалентных математических формализма. Прежде всего, в большинстве случаев наиболее практичный формализм связан с уравнением диффузии. Далее, случайное блуждание является марковским процессом и его можно описывать языком переходных матриц или операторов. Наконец, во многих случаях наиболее нагляден метод интегралов по траекториям. Все эти методы применяются и в задачах теории макромолекул.

Ключевая величина, связывающая все подходы в теории случайных блужданий,—вероятность перехода из одной заданной точки в другую за известное время—называется функцией Грина.

Введем аналогичную функцию в задачах статистической физики полимеров вначале для простейшей стандартной гауссовой модели полимерной цепи. Микросостояние (т. е. конформация цепи) в этой модели задается совокупностью координат всех бусинок-звеньев  $\Gamma = \{\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N\}$  (звенья нумеруются индексами  $0, 1, \dots, N$ ; через  $N + 1$  обозначено полное число звеньев в цепи); связанность в цепь определяется гауссовыми корреляциями (4.14) соседних бусинок. Вероятность данного микросостояния в отсутствие внешнего поля дается формулой типа (4.4); в соответствии с п. 6.2 мы будем, однако, предполагать, что на бусинки (звенья) действует некоторое внешнее поле, так что в точке  $\mathbf{x}$  звено приобретает дополнительную потенциальную энергию  $\varphi(\mathbf{x})$ . В этом случае статистический вес микросостояния  $\Gamma$  вместо (4.4) следует записывать в виде

$$\rho(\Gamma) = \exp(-\varphi(\mathbf{x}_0)/T) g(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1) \exp(-\varphi(\mathbf{x}_1)/T) \times \\ \times g(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \exp(-\varphi(\mathbf{x}_2)/T) \dots g(\mathbf{x}_{N-1}, \mathbf{x}_N) \exp(-\varphi(\mathbf{x}_N)/T). \quad (6.1)$$

Функцией Грина (или пропагатором) рассматриваемой полимерной цепи называется статистическая сумма макромолекулы, у которой начальное (нулевое) звено фиксировано в точке  $\mathbf{x}_0$ , конечное  $N$ —в точке  $\mathbf{x}_N$  и, кроме того, на начальное звено внешнее поле не действует, т. е.  $\varphi(\mathbf{x}_0) = 0$ . Эта функция обозначается

$$G \left( \begin{matrix} 0 \\ \mathbf{x}_0 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} N \\ \mathbf{x}_N \end{matrix} \right) \equiv G_N(\mathbf{x}_N), \quad (6.2)$$

где в последней записи, применяемой для краткости, фиксация начального звена в точке  $\mathbf{x}_0$  подразумевается. Функцию Грина можно получить из формулы (6.1), если положить в ней  $\varphi(\mathbf{x}_0) = 0$  и проинтегрировать по положениям всех звеньев, кроме крайних:

$$G \left( \begin{matrix} 0 \\ \mathbf{x}_0 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} N \\ \mathbf{x}_N \end{matrix} \right) = \int \prod_{i=1}^N \left[ g(\mathbf{x}_{i-1}, \mathbf{x}_i) \exp\left(-\frac{\varphi(\mathbf{x}_i)}{T}\right) \right] d^3x_1 \dots d^3x_{N-1}. \quad (6.3)$$

Из (6.3) непосредственно вытекает следующее рекуррентное соотношение для функции Грина:

$$G \left( \begin{matrix} 0 \\ \mathbf{x}_0 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} N+1 \\ \mathbf{x}_{N+1} \end{matrix} \right) = \int G \left( \begin{matrix} 0 \\ \mathbf{x}_0 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} N \\ \mathbf{x}_N \end{matrix} \right) Q(\mathbf{x}_N, \mathbf{x}_{N+1}) d^3x_N, \quad (6.4)$$

где через  $Q(\mathbf{x}', \mathbf{x})$  обозначена функция Грина для «полимера» с двумя звеньями и одной связью, т. е. димера:

$$Q(\mathbf{x}', \mathbf{x}) \equiv G \left( \begin{matrix} 0 \\ \mathbf{x}' \end{matrix} \middle| \begin{matrix} 1 \\ \mathbf{x} \end{matrix} \right) = g(\mathbf{x}', \mathbf{x}) \exp \left( -\frac{\varphi(\mathbf{x})}{T} \right). \quad (6.5)$$

В сокращенном виде соотношение (6.4) может быть записано следующим образом:

$$G_{N+1}(\mathbf{x}_{N+1}) = \hat{Q} G_N(\mathbf{x}_N). \quad (6.6)$$

Оператор  $\hat{Q}$ , действие которого определяется формулой (6.4), называется переходным оператором.

Отметим, что рекуррентное соотношение (6.6) аналогично уравнению диффузии в теории случайных блужданий—оно сводится к дифференциальному уравнению типа уравнения диффузии в континуальном пределе (см. п. 6.9); при этом номер конечного звена цепи  $N$  играет роль времени.

Формально нетрудно написать «решение» уравнения (6.6) в таком виде:

$$G \left( \begin{matrix} 0 \\ \mathbf{x}_0 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} N \\ \mathbf{x}_N \end{matrix} \right) = [\hat{Q}]^N(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_N) \equiv \\ \equiv \int Q(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1) Q(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \dots Q(\mathbf{x}_{N-1}, \mathbf{x}_N) d^3x_1 \dots d^3x_{N-1}. \quad (6.7)$$

Интеграл в (6.7) можно истолковать как интеграл по траекториям (имеющим вид ломаных), соединяющим точки  $\mathbf{x}_0$  и  $\mathbf{x}_N$ .

Итак, как и в теории случайных блужданий, в задачах статистики полимеров можно ввести «уравнение диффузии» (6.6) для функции Грина, «континуальный интеграл» (6.7) и переходной оператор  $\hat{Q}$ .

Для произвольной модели полимерной цепи состояние звена задается не только его координатой  $\mathbf{x}$ , но и рядом других параметров (например, ориентацией  $\mathbf{u}$ , состоянием спирализации и т. д.). Обозначим совокупность переменных, определяющих состояние  $i$ -го звена, через  $\alpha_i$ . Нетрудно видеть, что и в этом общем случае формулы (6.1)—(6.6) остаются справедливыми, если в них произвести замену  $\mathbf{x}_i \rightarrow \alpha_i$ . При этом функция  $g(\alpha_{i-1}, \alpha_i)$  сохраняет смысл условной вероятности того, что  $i$ -е звено находится в состоянии  $\alpha_i$  при условии, что предыдущее пребывает в состоянии  $\alpha_{i-1}$ ;  $\varphi(\alpha)$  есть внешнее поле, действующее на звено в состоянии  $\alpha$  (п. 6.2).

При решении ряда задач из всей совокупности переменных  $i$ -го звена  $\alpha_i$  нас могут интересовать лишь некоторые (для конкретности пусть это будет ориентация звена  $\mathbf{u}_i$ ; эта переменная существенна при описании гибкости цепи). Если при этом удастся определить функции  $g(\mathbf{u}_{i-1}, \mathbf{u}_i)$  и  $\varphi(\mathbf{u}_i)$  независимо от других переменных (например, от  $\mathbf{x}_i$ ), то формулы (6.1)—(6.6) могут быть записаны только для пространства ориентаций звеньев (т. е. с использованием замены  $\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{u}_i$ ; ср. с отмеченной в п. 6.1 ана-

логией изменения направления цепи и случайного блуждания по единичной сфере).

6.4. Выражение для функции Грина удобно формально записать в виде билинейного ряда.

Работая с переходным оператором  $\hat{Q}$ , полезно использовать его собственные функции  $\psi_m(\mathbf{x})$  (в общем случае —  $\psi_m(\alpha)$ ), которые определяются уравнением

$$\hat{Q}\psi_m \equiv \int \hat{Q}(\mathbf{x}', \mathbf{x}) \psi_m(\mathbf{x}') d^3x' = \Lambda_m \psi_m(\mathbf{x}), \quad (6.8)$$

где  $\Lambda_m$  — собственные значения, отвечающие собственным функциям  $\psi_m(\mathbf{x})$ . Определим также собственные функции  $\psi_m^+(\mathbf{x})$  сопряженного  $\hat{Q}$  оператора  $\hat{Q}^+$ :

$$\hat{Q}^+ \psi_m^+ \equiv \int Q(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \psi_m^+(\mathbf{x}') d^3x' = \Lambda_m \psi_m^+(\mathbf{x}). \quad (6.9)$$

Пользуясь определением оператора  $\hat{Q}$  (6.5), а также симметрией оператора  $\hat{g}$  для стандартной модели ( $g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = g(\mathbf{x}', \mathbf{x})$  согласно (4.14)), нетрудно показать, что

$$\psi_m^+(\mathbf{x}) = \psi_m(\mathbf{x}) \exp(\varphi(\mathbf{x})/T) \quad (6.10)$$

и, тем самым, собственные значения  $\Lambda_m$  в (6.8) и (6.9) одинаковы

Далее, из симметрии оператора  $\hat{g}$  следует, что собственные функции  $\psi_m(\mathbf{x})$  образуют ортогональный базис, т. е. при надлежащей нормировке

$$\int \psi_m(\mathbf{x}) \psi_m^+(\mathbf{x}) d^3x = \delta_{mm'}, \quad \sum_m \psi_m(\mathbf{x}) \psi_m^+(\mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \quad (6.11)$$

где  $\delta$  —  $\delta$ -функция Дирака или  $\delta$ -символ Кронекера, а сумма по  $m$  может означать и интеграл, если речь идет о непрерывном спектре. В собственном базисе оператор  $\hat{Q}$  диагонален, т. е.

$$Q(\mathbf{x}', \mathbf{x}) = \sum_m \Lambda_m \psi_m^+(\mathbf{x}') \psi_m(\mathbf{x}). \quad (6.12)$$

Подставив билинейный ряд (6.12) в выражение для функции Грина (6.7) и учтя условия ортогональности (6.11), получим

$$G \left( \begin{matrix} 0 \\ \mathbf{x}_0 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} N \\ \mathbf{x}_N \end{matrix} \right) = \sum_m \Lambda_m^N \psi_m^+(\mathbf{x}_0) \psi_m(\mathbf{x}_N). \quad (6.13)$$

Представление функции Грина в виде билинейного ряда (6.13), а также формулы (6.8) — (6.12) справедливы и в общем случае (когда состояние звена характеризуется совокупностью переменных  $\alpha$ ), если условная вероятность  $g$  симметрична:  $g(\alpha, \alpha') = g(\alpha', \alpha)$ . Для этого случая в (6.8) — (6.13) следует просто заменить все переменные  $\mathbf{x}$  на  $\alpha$ . При  $g(\alpha, \alpha') \neq g(\alpha', \alpha)$  формулы типа (6.11) — (6.13) также могут остаться справедливыми при условии совпадения собственных значений  $\Lambda_m$  в (6.8) и (6.9). В данной книге мы будем рассматривать только такие модели,

в которых указанное условие соблюдается, поэтому соотношения (6.11)—(6.13) мы будем считать выполненными в общем случае.

Поясним физический смысл сопряженного оператора  $\hat{Q}^+$ . Гриновскую функцию  $G_{N+1}$  можно получить из  $G_N$  добавлением звена как к концу  $N$ -звенной цепи, так и к началу. Первый способ описывается уравнением «диффузии» (6.6) с оператором  $\hat{Q}$ , второй—аналогичным уравнением, включающим сопряженный оператор  $\hat{Q}^+$ .

Что касается спектра операторов  $\hat{Q}$  и  $\hat{Q}^+$ , то в общем случае о нем можно высказать лишь следующее утверждение (теорема Перрона): поскольку  $Q(\alpha', \alpha) > 0$ , то спектр  $\Lambda_m$  ограничен по модулю сверху и наибольшему собственному значению  $\Lambda_0$  отвечают знакопостоянные собственные функции  $\psi_0(\alpha) > 0$ ,  $\psi_0^+(\alpha) > 0$ . Однако  $\Lambda_0$  может принадлежать как дискретному, так и непрерывному спектру, и свойства системы в этих случаях оказываются существенно различными. Ниже мы рассмотрим по очереди оба случая.

**6.5.** *Если множество возможных состояний каждого звена ограничено, то оператор перехода имеет дискретный спектр и корреляции вдоль цепи убывают экспоненциально,—это доказывает закон экспоненциального убывания ориентационных корреляций вдоль цепи.*

Рассмотрим случай, когда оператор перехода имеет дискретный спектр. Из теории случайных блужданий известно, что этот случай реализуется, если «блуждание» происходит на ограниченном множестве и не может «уходить на бесконечность». Например, при описании гибкости  $\alpha$  есть единичный вектор направления или точка на сфере—блуждания по сфере всегда ограничены (поверхностью сферы) и характеризуются дискретным спектром; это же касается цепи, «блуждающей» между спирализованным и деспирализованым состояниями (гл. 7), цепи, сжатой в полости ограниченного объема (§ 7), и ряда других случаев.

Если спектр дискретный, то наибольшее собственное значение  $\Lambda_0$  отделено от следующего щелью и при  $t \rightarrow \infty$  соответствующий член ряда в (6.13) оказывается гораздо больше всех остальных:

$$G \begin{pmatrix} 1 & t \\ \alpha_1 & \alpha_t \end{pmatrix} \cong \Lambda_0^t \psi_0^+(\alpha_1) \psi_0(\alpha_t). \quad (6.14)$$

В формуле (6.14) мы перешли от стандартной гауссовой модели к общему случаю, когда состояние звена характеризуется совокупностью переменных  $\alpha$ . Запись (6.14) отвечает так называемому приближению доминирования основного состояния. Результат (6.14) означает прежде всего, что между концами цепочки нет корреляции—старшие собственные функции  $\psi_0^+(\alpha)$  и  $\psi_0(\alpha)$  можно, следовательно, интерпретировать как плотности вероятности соответственно для начального и конечного звеньев, и они перемножаются просто как вероятности независимых событий.

Чтобы проанализировать корреляции вдоль цепи, нужно в би-

линейном ряде (6.13) сохранить следующий член:

$$G \left( \begin{matrix} 1 \\ \alpha_1 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} t \\ \alpha_t \end{matrix} \right) \cong \Lambda_0^t \psi_0^+ (\alpha_1) \psi_0 (\alpha_t) + \Lambda_1^t \psi_1^+ (\alpha_1) \psi_1 (\alpha_t).$$

В этом приближении корреляции уже не расцепляются, но отношение поправочного члена к основному с ростом  $t$  экспоненциально убывает как

$$(\Lambda_1/\Lambda_0)^t = \exp [-t \ln (\Lambda_0/\Lambda_1)]. \quad (6.15)$$

Другими словами, вдоль цепи существует конечный радиус корреляции

$$t_c = 1/\ln (\Lambda_0/\Lambda_1). \quad (6.16)$$

Наличие экспоненциального убывания корреляций (6.15) в том случае, когда переходной оператор имеет дискретный спектр, доказывает высказанное в п. 2.2 утверждение, что на достаточно больших расстояниях по цепи убывание ориентационных корреляций происходит по экспоненте, т. е. справедлива формула (2.2). Действительно, как мы уже отмечали, при описании гибкости  $\alpha$  есть единичный вектор направления цепи в данной точке  $\mathbf{u}$ ; в силу ограниченности множества ориентаций соответствующий переходной оператор  $\hat{g}$  (с ядром  $g(\mathbf{u}', \mathbf{u})$ ) заведомо имеет дискретный спектр.

Обратим внимание, что ситуация дискретного спектра типична для обычных одномерных моделей статистической физики, например для модели Изинга. Поэтому изложенный метод оператора перехода (называемый в этой связи также методом Крамерса — Ванье) в работах по физике полимеров часто фигурирует со ссылкой на аналогию с моделью Изинга (см., например, книги [2—4]).

*Пример.* Для иллюстрации общего метода рассмотрим с его помощью модель цепочки из сегментов длины  $b$  со свободным внутренним вращением и фиксированным валентным углом. В этом случае  $\alpha \equiv \mathbf{u}$  — единичный вектор направления сегмента;

$$g(\alpha', \alpha) \equiv g(\mathbf{u}', \mathbf{u}) = g(\cos \theta) = \delta(\cos \theta - \cos \gamma)/2\pi,$$

где  $\gamma$  — «валентный» угол соседних сегментов (см. п. 2.4). Уравнение на собственные функции (6.8) имеет вид

$$\int g(\cos \theta) \psi_l(\mathbf{u}') d\Omega_{\mathbf{u}'} = \Lambda_l \psi_l(\mathbf{u}).$$

Наибольшее собственное значение равно  $\Lambda_0 = 1$ , соответствующая собственная функция есть константа (это вообще всегда верно при  $\varphi = 0$ , как ясно из факта стохастичности оператора  $\hat{g}$  (4.3)). Используя теорему сложения полиномов Лежандра, легко показать, что  $\psi_l = P_l(\cos \vartheta)$  и

$$\Lambda_l = 2\pi \int g(\cos \theta) P_l(\cos \theta) d \cos \theta = P_l(\cos \gamma).$$

Согласно (6.16) персистентная длина рассматриваемой модели равна  $b/|\ln \cos \gamma|$  — в полном соответствии с формулой (2.5), полученной выше более простым способом.

Таким образом, в теории гибкости макромолекул метод переходного оператора позволяет вычислять персистентные длины модельных цепей. В действительности, однако, эти вычисления довольно сложны и на практике часто ограничиваются более простым расчетом статистического сегмента (§ 3).

6.6. При дискретном спектре свободная энергия и распределение звеньев по состояниям определяются наибольшим собственным значением и соответствующей собственной функцией переходного оператора.

Статистическая сумма цепочки получается из функции Грина суммированием по состояниям концов, т. е. в приближении доминирования основного состояния (6.14) для  $N$ -звенной цепочки

$$Z_N = \text{const} \cdot \Lambda^N,$$

а соответствующая свободная энергия

$$\mathcal{F}_N = -T \ln Z_N = -TN \ln \Lambda \quad (6.17)$$

(для удобства наибольшее собственное значение мы обозначаем здесь  $\Lambda$  вместо  $\Lambda_0$ ; обозначим также соответствующие собственные функции  $\psi$  и  $\psi^+$  вместо  $\psi_0$  и  $\psi_0^+$ ). В (6.17) оставлен лишь главный, термодинамически аддитивный член, пропорциональный  $N$ .

Напомним, что функции распределения начального и конечного звеньев в приближении доминирования основного состояния равны просто  $\psi^+(\alpha)$  и  $\psi(\alpha)$ . Найдем функцию распределения любого звена, далекого от обоих концов, — «типичного» звена цепи. Рассмотрим для этого «трехточечную» функцию Грина, которая получается, если в интеграле типа (6.7) зафиксировать состояние промежуточного звена  $t$ . Из (6.7) непосредственно видно, что

$$G \left( \begin{matrix} 0 & t & N \\ \alpha_0 & \alpha & \alpha_N \end{matrix} \right) = G \left( \begin{matrix} 0 & t \\ \alpha_0 & \alpha \end{matrix} \right) G \left( \begin{matrix} t & N \\ \alpha & \alpha_N \end{matrix} \right). \quad (6.18)$$

Если обе части цепи — до выделенного звена и после — длинные, то для них обеих справедлива формула (6.14), поэтому

$$\begin{aligned} G \left( \begin{matrix} 0 & t & N \\ \alpha_0 & \alpha & \alpha_N \end{matrix} \right) &\cong [\Lambda^t \psi^+(\alpha_0) \psi(\alpha)] [\Lambda^{N-t} \psi^+(\alpha) \psi(\alpha_N)] = \\ &= \Lambda^N \psi^+(\alpha_0) \psi(\alpha) \psi^+(\alpha) \psi(\alpha_N). \end{aligned} \quad (6.19)$$

Как и следовало ожидать, этот результат не зависит от  $t$ , т. е. распределения одинаковы для всех «внутренних» звеньев цепи. Поскольку для достаточно длинной цепи большинство звеньев «внутренние», т. е. для них корреляции с концевыми звеньями расцепляются, распределение  $n(\alpha)$  числа звеньев в том или ином состоянии в силу (6.19) пропорционально  $\psi^+(\alpha) \psi(\alpha)$ . Выбирая надлежащую нормировку функции  $\psi$  (которую легко изменить без изменения основных формул и качественных выводов данного параграфа), можно обеспечить равенство этих величин:

$$n(\alpha) = \psi^+(\alpha) \psi(\alpha). \quad (6.20)$$

Формулы (6.17) и (6.20) являются результатами приближения доминирования основного состояния. Условие его применимости



состоит в том, что длина цепи  $N$  должна быть гораздо больше радиуса корреляции  $t_c$ , чтобы расцепились корреляции между концами. Согласно (6.16) для этого должно быть выполнено неравенство

$$N \ln(\Lambda_0/\Lambda_1) \gg 1, \quad (6.21)$$

т. е. должна быть достаточно велика щель в спектре.

**6.7. Пространственная форма цепи в гауссовом клубке описывается переходным оператором с непрерывным спектром; при непрерывном спектре корреляции вдоль цепи простираются на всю ее длину.**

В двух предыдущих пунктах мы рассматривали ситуацию дискретного спектра переходного оператора  $\hat{Q}$ ; полученные результаты мы многократно будем использовать ниже. В качестве примера противоположной ситуации непрерывного спектра вернемся еще раз к рассмотренной выше задаче о пространственной форме свободного идеального клубка для стандартной гауссовой модели полимерной цепи. В этой задаче  $\varphi=0$ ,  $\alpha=\mathbf{x}$ : оператор  $\hat{Q}$  сводится к оператору  $\hat{g}$ , определенному согласно

$$\hat{g}\psi(\mathbf{x}) = \int g(\mathbf{x}, \mathbf{x}')\psi(\mathbf{x}')d^3x', \quad (6.22)$$

где функция  $g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = g(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|)$  задается соотношением (4.14). Легко убедиться, что этот оператор имеет только непрерывный спектр и что его собственные функции — это просто плоские волны  $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x})$ . Действительно, запишем равенство

$$\int g(|\mathbf{x}' - \mathbf{x}|)\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}')d^3x' = g_{\mathbf{k}}\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}), \quad (6.23)$$

которое, по сути дела, определяет преобразование Фурье от функции  $g(\mathbf{y})$  ( $\mathbf{y} \equiv \mathbf{x} - \mathbf{x}'$ ); достаточно умножить обе стороны (6.23) на  $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{x})$ , чтобы увидеть это совершенно ясно (ср. (4.10)). С другой стороны, (6.23) можно рассматривать как уравнение на собственные значения типа (6.8), при этом величина  $g_{\mathbf{k}}$  играет роль собственного значения и спектр этих собственных значений непрерывный.

Таким образом, чтобы использовать общее соотношение (6.13), нужно проделать следующие переобозначения:

$$m \rightarrow \mathbf{k}, \quad \sum_m \dots \rightarrow (2\pi)^{-3} \int d^3k \dots, \quad \Lambda_m \rightarrow g_{\mathbf{k}}, \\ \psi_m \rightarrow \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}), \quad \psi_m^+ \rightarrow \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}).$$

Следовательно, функция Грина (6.13) равна

$$G\left(\begin{matrix} 1 \\ \mathbf{x}_1 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} N \\ \mathbf{x}_N \end{matrix}\right) = (2\pi)^{-3} \int g_{\mathbf{k}}^N \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{x}_N - \mathbf{x}_1)] d^3k. \quad (6.24)$$

Поскольку ядро оператора  $\hat{g}$  имеет смысл вероятности, то и функция Грина (6.24) есть по сути дела распределение вероятностей для вектора  $\mathbf{R} \equiv \mathbf{x}_N - \mathbf{x}_0$ , соединяющего концы цепи.

Естественно поэтому, что результат (6.24) точно совпадает с формулами (4.8), (4.9), полученными выше другим путем.

Как мы знаем, в результате вычисления интеграла в соотношении (6.24) получается распределение (4.1) (или (4.2)). Поскольку его нельзя представить в виде произведения факторов, зависящих по отдельности от  $x_1$  и  $x_N$ , можно заключить, что в данном случае даже для длинной цепи концы цепи не независимы, т. е. корреляции простираются на всю длину цепи. На основании изложенного выше легко понять, что это есть общий вывод для ситуаций с непрерывным спектром переходного оператора.

6.8. *Представление цепочки стандартной гауссовой моделью эквивалентно представлению статистической суммы по конформации в виде интеграла по траекториям с мерой Винера.*

В п. 4.5 мы определили стандартную «бусиновую» модель полимерной цепи и отмечали уже ее пригодность для любой цепи, если только нас интересует масштаб, заметно больший персистентной длины. Сейчас мы постараемся объяснить, что универсальный характер стандартной гауссовой модели имеет глубокий смысл. Дело в том, что использование этой модели выявляет в наиболее полной мере аналогию между конформацией полимера и траекторией обычного диффузионного броуновского блуждания. Чтобы пояснить это, будем задавать конформацию цепи радиусами-векторами  $x(t)$ , как и в § 4. Если номера выбранных точек цепи  $t$ , т. е. координату вдоль цепи, уподобить времени, то векторную функцию  $x(t)$  можно рассматривать как уравнение траектории. Вернемся теперь к выражению (6.7) для функции Грина в виде интеграла по траекториям. Для стандартной гауссовой модели полимерной цепи с учетом определения (6.3) и с точностью до нормирующего множителя  $\mathcal{N}$  выражение (6.7) можно переписать в виде

$$G \left( \begin{matrix} 0 \\ x \end{matrix} \middle| \begin{matrix} t \\ x(t) \end{matrix} \right) = \mathcal{N} \int \exp \left[ - \sum_{\tau=1}^t \frac{\varphi(x(\tau))}{T} \right] \times \\ \times \exp \left[ - \frac{3}{2a^2} \sum_{\tau=1}^t (x(\tau) - x(\tau-1))^2 \right] \prod_{\tau=1}^{t-1} d^3x(\tau). \quad (6.25)$$

Если внешнее поле мало меняется на длине одного звена, а только в этом случае и можно ожидать применимости стандартной модели, то в выражении (6.25) можно формально перейти к непрерывному (континуальному) пределу. Для этого напомним  $x(\tau+1) - x(\tau) \approx \dot{x}(\tau)$  (точкой обозначаем дифференцирование по «времени»  $t$ ) и получим

$$G \left( \begin{matrix} 0 \\ x \end{matrix} \middle| \begin{matrix} t \\ x(t) \end{matrix} \right) = \mathcal{N} \int \exp \left\{ - \int_0^t d\tau \left[ \frac{\varphi(x(\tau))}{T} + \frac{3\dot{x}^2(\tau)}{2a^2} \right] \right\} D\mathbf{x}(\tau), \quad (6.26)$$

где интеграл понимается как континуальный, т. е. как интеграл

по всем непрерывным траекториям  $x(\tau)$ . Множитель

$$\exp\left[-\int \text{const} \cdot \dot{x}^2(\tau) d\tau\right]$$

(возникший из  $\prod g_j$ ) определяет статистический вес той или иной траектории и дает как раз то, что в математике известно как мера Винера. Выражение (6.26) также хорошо известно в теории диффузионных процессов, оно определяет вероятность прохождения броуновской частицы из  $x$  в  $x(t)$  за время  $t$ . Эта же формула (только с дополнительным множителем  $i$  в показателе экспоненты) определяет функцию Грина (или амплитуду перехода) квантовой частицы и лежит в основе фейнмановской формулировки квантовой механики (см. книгу [20]).

Таким образом, математический смысл стандартной модели состоит в том, что для нее статистическая сумма имеет вид стандартного континуального интеграла (6.26). Соответствующие диффузионные и квантовые аналогии, да и само выражение (6.26), обогащают нашу физическую интуицию. Но практически для расчетов обычно наиболее эффективны методы, связанные с применением рекуррентного «диффузионного» уравнения (6.6). Необходимо понять, какому виду этого уравнения отвечает непрерывный (континуальный) вариант стандартной модели, т. е. формула (6.26).

**6.9. Непрерывная стандартная гауссова модель описывается обычным уравнением диффузии (или уравнением Шредингера).**

Чтобы получить искомое уравнение, т. е. так называемую формулу Каца—Фейнмана, нужно сделать два предварительных замечания.

Во-первых, оператор  $\hat{g}$  (6.22) с гауссовым ядром (4.14) равен

$$\hat{g} = \exp\left[\frac{a^2}{6} \Delta\right], \quad (6.27)$$

где  $\Delta$ —обычный оператор Лапласа. Проще всего доказать формулу (6.27) с помощью преобразования Фурье; возьмем для этого произвольную функцию  $\psi(x)$  и напишем

$$\begin{aligned} (\hat{g}\psi)_k &= \int \exp(ikx) g(x-x') \psi(x') d^3x d^3x' = g_k \psi_k = \\ &= \exp\left(-k^2 \frac{a^2}{6}\right) \psi_k = \left[\exp\left(\frac{a^2}{6} \Delta\right)\right]_k \psi_k. \end{aligned}$$

Результат как раз и означает справедливость равенства (6.27).

Во-вторых, непрерывный вариант стандартной модели отвечает формально очень часто насаженным на нить бусинам, т. е. оператор  $\hat{Q}$  должен быть близок к единице (это ясно из формулы (6.6.)), так как  $G_{t+1}$  мало отличается от  $G_t$ ; согласно (6.27) имеем

$$\hat{Q} = \exp(-\varphi/T) \hat{g} = \exp\left[-\varphi/T + \frac{a^2}{6} \Delta\right] \cong 1 - \varphi/T + \frac{a^2}{6} \Delta.$$

Написав теперь в формуле (6.6)  $G_{t+1} \cong G_t + \partial G_t / \partial t$ , получим окончательно

$$\frac{\partial G_t}{\partial t} = \frac{a^2}{6} \Delta G_t - \frac{\varphi(x)}{T} G_t. \quad (6.28)$$

Это уравнение совпадает (с точностью до множителя  $i$ ) с временным уравнением Шредингера для частицы во внешнем поле  $\varphi(x)$ . Конечно, этого и следовало ожидать, потому что из квантовой механики известно, что фейнмановская амплитуда (6.26) удовлетворяет уравнению Шредингера.

6.10. Во многих задачах удобен метод производящих функций.

Кратко излагаемый в данном пункте еще один общий метод равносильен методу переходного оператора, но в некоторых случаях технически более удобен и часто встречается в литературе по статистической физике макромолекул. Основным понятием этого метода является производящая функция

$$\mathcal{Z}(p) = \sum_{N=1}^{\infty} Z_N p^N, \quad (6.29)$$

где  $Z_N$  — статистическая сумма цепи из  $N$  звеньев (получается из функции Грина (6.2) суммированием по состояниям концов). Производящую функцию можно трактовать как большую статистическую сумму; в этом случае  $p \equiv \exp(\mu/T)$ , где  $\mu$  — химический потенциал звена;  $p$  при этом называется активностью звена. Удобно, однако, считать  $p$  комплексной переменной. Тогда  $Z_N$  будут коэффициентами разложения аналитической функции  $\mathcal{Z}(p)$  в степенной ряд; если  $\mathcal{Z}(p)$  удастся как-нибудь найти, то  $Z_N$  после этого можно будет определить по формуле Коши:

$$Z_N = \frac{1}{2\pi i} \oint \mathcal{Z}(p) p^{-N-1} dp, \quad (6.30)$$

где контур интегрирования, охватывая начало координат, не должен окружать ни одной из особенностей функции  $\mathcal{Z}(p)$ . Из теории функций комплексного переменного известно, что интеграл (6.30) определяется особенностями  $\mathcal{Z}(p)$ ; при  $N \gg 1$  за счет убывания множителя  $p^{-N-1}$  существенна только ближайшая к нулю особенность. В частности, если эта ближайшая особенность  $p_0$  — простой полюс, то

$$Z_N \cong p_0^{-N-1} \text{Выч } \mathcal{Z}(p_0),$$

что для свободной энергии дает

$$\mathcal{F}_N = -T \ln Z_N = TN \ln p_0. \quad (6.31)$$

Таким образом, все, что нужно в простейшем случае знать о производящей функции, — это положение ближайшего к нулю полюса  $p_0$ .

Используя билинейное разложение функции Грина (6.13), можно формально написать производящую функцию в виде

$$\mathcal{Z}(p) = \sum_m C_m \Lambda_m p / (1 - \Lambda_m p), \quad (6.32)$$

где коэффициенты  $C_m$  зависят от нормировки  $\psi$ -функций. Как видим, дискретные собственные значения доставляют производящей функции простые полюса; в частности, ближайший полюс

отвечает наибольшему собственному значению, благодаря чему формулы (6.17) и (6.31) тождественны. На участках же непрерывного спектра полюса  $\mathcal{Z}(p)$  сливаются и возникают более сложные особенности — ветвления, разрезы и т. п.

Примеры применения метода производящих функций будут приведены ниже, в п. 40.9.

## § 7. Полимерная цепь в сжимающем внешнем поле. Адсорбция идеальной цепи; простейший фазовый переход типа клубок — глобула

7.1. Сдавленная в полости ограниченного объема, идеальная макромолекула состоит из эффективно нескоррелированных участков, или субцепей, и оказывает давление на стенки как идеальный газ субцепей.

Рассмотрим идеальную макромолекулу, находящуюся в сферической полости диаметра  $D$  с непроницаемыми стенками (рис. 1.10 и 1.9а). Допустим, что размер полости значительно больше персистентной длины, поэтому можно использовать стандартную гауссову модель макромолекулы.

Будем рассуждать в терминах случайных блужданий. Блуждание начинается из какой-то точки и происходит совершенно свободно до первого столкновения со стенкой; после отражения снова, независимо от предыдущего, начинается отрезок свободного случайного блуждания — до следующего столкновения и т. д. Длину  $K$  того участка, который свободно проходит между двумя контактами со стенкой, легко оценить:

$$aK^{1/2} \sim D, \quad K \sim (D/a)^2.$$

Соответственно в цепи есть  $(N/K) \sim N(a/D)^2$  таких участков, или субцепей.

Описанная картина радикально отличается от картины свободного гауссова клубка. Например, расстояние между концами макромолекулы, поскольку они (при  $N \gg K$ ) принадлежат разным субцепям, порядка  $D$  и не зависит от  $N$ ; радиус корреляции вдоль цепи порядка  $K$  и не зависит от  $N$  и т. д. Мы столкнулись

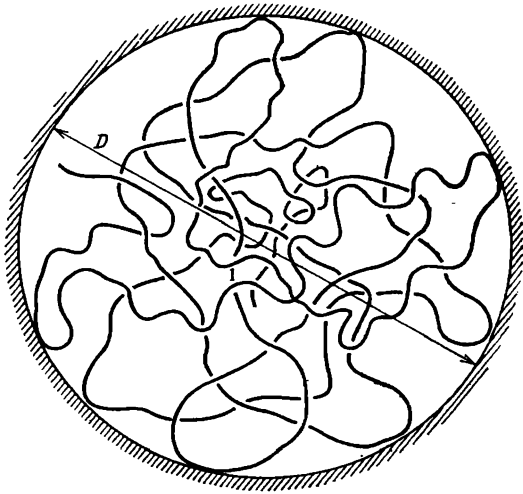


Рис. 1.10. Полимерная цепь в полости диаметра  $D$

здесь с так называемым глобулярным состоянием полимерной цепи; точное определение этого термина будет дано ниже.

Нетрудно оценить свободную энергию цепи в полости — другими словами, потерю энтропии от ограничения цепи в полости. Сделаем это с помощью следующего простейшего рассуждения. Свободный клубок характеризуется единственным макроскопическим размером, который мы здесь обозначим  $R_{id} \sim aN^{1/2}$ , а полость — размером  $D$ . Из величин размерности энергии в задаче есть только температура, поэтому свободную энергию можно написать только в виде

$$\mathcal{F} = T f(aN^{1/2}/D), \quad (7.1)$$

где функция  $f$  пока неизвестна. Но свободная энергия должна быть термодинамически аддитивна, пропорциональна  $N$ , поэтому  $f(x) \sim x^2$  и

$$\mathcal{F} \sim TN (a/D)^2. \quad (7.2)$$

Другими словами, потеря энтропии ( $S = -\mathcal{F}/T$ , потому что «энергии» в данной задаче нет,  $E = 0$ ) составляет порядка единицы на каждые  $K$  звеньев, т. е. на каждую субцепь, каждое «отражение» от стенки отнимает у цепи порядка одной степени свободы.

Давление цепи на стенки равно

$$p = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} \sim -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial D^3} \sim TN a^2 D^{-5} \sim \frac{T(N/K)}{D^3}. \quad (7.3)$$

Поскольку  $D^3$  — это объем, то в (7.3) легко узнать выражение давления идеального газа с числом частиц, равным  $N/K$ , т. е. числу субцепей.

**7.2. Клубок и глобула — два макроскопических фазовых состояния полимерной цепи с разным флуктуационным режимом.**

Из разобранного примера ясно, что всестороннее сжатие макромолекулы приводит ее к глобулярному состоянию, которое сильно отличается от состояния свободного гауссова клубка. Конденсированные глобулярные состояния макромолекул широко распространены в живой и неживой природе. Подробнее мы расскажем о них в ходе дальнейшего изложения (§ 21—23). Чаще всего они стабилизируются объемными взаимодействиями — силами притяжения звеньев друг к другу. Здесь же мы обсудим простейший случай глобулизации идеальной цепи под действием сжимающего внешнего поля. Такая задача имеет непосредственный физический интерес, например, в связи с явлением адсорбции макромолекул. Кроме того, эффект межзвенного притяжения обычно можно описать как действие эффективного самосогласованного сжимающего поля.

Однако прежде чем переходить к теории глобулы, нам необходимо уточнить сами понятия глобулы и клубка. До сих пор мы употребляли термин «полимерный клубок», не придавая ему точного смысла, — при этом мы имели в виду только то обстоятельство, что достаточно длинная цепь принимает не прямоли-

нейную, а сильно запутанную в пространстве конформацию. В действительности этим свойством длинная цепь обладает и в глобулярном состоянии. Различие же между клубком и глобулой определяется, как было показано И. М. Лифшицем в 1968 г., характером флуктуаций или флуктуационным режимом. Именно, глобулярным называется малофлуктуирующее состояние полимерной цепи, в котором радиус корреляции флуктуаций концентрации звеньев гораздо меньше размера макромолекулы. Напротив, клубковым называется любое сильнофлуктуирующее состояние, в котором радиус корреляции порядка размера макромолекулы.

Физически очевидно, что глобулярное состояние реализуется, если сжатие макромолекулы достаточно сильно—иначе говоря, если яма достаточно глубока. С другой стороны, мы уже объяснили выше, что математический механизм ограниченных корреляций—это дискретный спектр оператора перехода. Оказывается, что эти два взгляда идентичны.

Действительно, в интересующем нас здесь случае пространственной структуры макромолекулы и ее флуктуаций в качестве обобщенной переменной  $\alpha$  в уравнениях § 6 мы должны выбрать пространственные координаты звеньев  $\alpha \rightarrow \mathbf{x}$ . В этом случае уравнение (6.8) на собственные значения переходного оператора запишется в виде

$$\exp[-\varphi(\mathbf{x})/T] \hat{g}\psi - \Lambda\psi = 0. \quad (7.4)$$

Прежде всего видно, что понижение температуры эквивалентно, как и должно быть, углублению ямы. Далее, можно убедиться, что щель между наибольшим и следующим собственными значениями у этого уравнения появляется тогда, когда температура понижается ниже некоторого критического значения (т. е. когда эффективно яма становится достаточно глубокой). Ниже мы продемонстрируем это сначала на предельных случаях, во-первых, протяженного и плавного и, во-вторых, локализованного потенциалов, а затем в общем виде. Появление дискретного спектра у уравнения (7.4) означает расщепление корреляций, т. е. согласно сформулированному определению—образование глобулярного состояния.

Отметим здесь, что если наибольшее собственное значение принадлежит дискретному спектру, т. е. состояние глобулярное, то свободная энергия дается соотношением (6.17), а распределение средней концентрации звеньев в пространстве определяется формулой (6.20):

$$n(\mathbf{x}) = \psi^2(\mathbf{x}) \exp(\varphi(\mathbf{x})/T), \quad (7.5)$$

$$N = \int n(\mathbf{x}) d^3x. \quad (7.6)$$

Итак, для исследования поведения идеальной макромолекулы во внешнем сжимающем поле необходимо найти решение уравнения (7.4), соответствующее его максимальному собственному значению  $\Lambda$ . При наличии дискретного спектра (глобулярного

состояния) распределение локальной концентрации звеньев в глобуле определяется с помощью соотношения (7.5); условие (7.6) задает нормировку функций  $n(\mathbf{x})$  и  $\psi(\mathbf{x})$ , свободная энергия глобулы определяется формулой (6.17).

Поскольку нас в данном параграфе будут, как правило, интересовать свойства полимерной цепи во внешнем сжимающем поле лишь на масштабах, намного превышающих персистентную длину, мы будем далее без ограничения общности вести рассмотрение в рамках стандартной гауссовой модели полимерной цепи.

**7.3. Состояние цепочки в плавно меняющемся внешнем поле описывается уравнением шредингеровского вида.**

Рассмотрим практически наиболее важный случай, когда характерный масштаб изменения внешнего поля  $\varphi(\mathbf{x})$  намного превышает расстояние между соседними мономерными звеньями. В этом случае интегральное уравнение (7.4) существенно упрощается—его можно свести к дифференциальному уравнению второго порядка. Действительно, с учетом сферической симметрии функции  $g(\mathbf{y})$  ( $\mathbf{y} = \mathbf{x} - \mathbf{x}'$ ) имеем

$$\begin{aligned} \hat{g}\psi &= \int g(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}') d^3x' = \int g(\mathbf{y}) \psi(\mathbf{x} + \mathbf{y}) d^3y = \\ &= \int g(\mathbf{y}) \{ \psi(\mathbf{x}) + (\mathbf{y}\nabla) \psi + (1/2) (\mathbf{y}\nabla)^2 \psi + \dots \} d^3y \cong \\ &\cong \psi(\mathbf{x}) + (a^2/6) \Delta\psi \quad (7.7) \end{aligned}$$

(ср. (6.27)). В соотношениях (7.7) мы разложили функцию  $\psi(\mathbf{x} + \mathbf{y})$  вблизи точки  $\mathbf{x}$  по степеням  $\mathbf{y}$  и ограничились только первыми тремя членами разложения. Это допустимо, потому что при плавном изменении внешнего поля функция  $\psi$  меняется тоже плавно—следовательно, для определения изменения  $\psi$  на масштабах порядка  $a$  (из-за убывания ядра  $g$  только такие изменения и существенны для вычисления интеграла  $\hat{g}\psi$ ) можно воспользоваться разложением в ряд Тейлора.

Из равенства (7.7) видно, что в случае, когда характерный масштаб изменения поля  $\varphi(\mathbf{x})$  намного превышает  $a$ , в уравнении (7.4) можно сделать замену

$$\hat{g} \rightarrow 1 + (a^2/6) \Delta \quad (7.8)$$

и при этом  $(a^2/6) \Delta\psi \ll \psi$ , потому что  $\psi(\mathbf{x})$  меняется на том же масштабе, что и  $\varphi(\mathbf{x})$ . Следовательно, если уравнение (7.4) переписать в форме  $\varphi/T + \ln \Lambda = \ln(\hat{g}\psi/\psi)$ , то в нем можно сделать дальнейшее упрощение:

$$\ln(\hat{g}\psi/\psi) \cong \ln[1 + (a^2/6) \Delta\psi/\psi] \cong (a^2/6) \Delta\psi/\psi,$$

и в итоге получить

$$(a^2/6) \Delta\psi = [(\varphi - \lambda)/T] \psi, \quad (7.9)$$

где введено дополнительное обозначение  $\lambda = -T \ln \Lambda$ ; согласно (6.17)  $\lambda$  есть приходящаяся на одну частицу свободная энергия.



Уравнение (7.9) совпадает по виду со стационарным уравнением Шредингера для квантовой частицы, движущейся во внешнем потенциальном поле  $\varphi(\mathbf{x})$ . Эта аналогия простирается очень далеко. Так, свободная энергия глобулы равна (в расчете на частицу) энергетическому уровню основного дискретного состояния (наименьшее  $\lambda$  отвечает наибольшему  $\Lambda$ ). Плотность глобулы в приближении (7.8) равна

$$n(\mathbf{x}) = \text{const} \cdot \psi^2(\mathbf{x}), \quad (7.10)$$

т. е. аналогична квантово-механической плотности вероятности. Аналогия задач теории полимерных глобул и стандартной квантовой механики полезна как для решения конкретных задач, так и для обогащения наших интуитивных представлений о физике глобулярного состояния.

В качестве примера применим уравнение (7.9) к задаче о полимерной цепи в сферической полости с непроницаемыми стенками. Поучительно при этом проследить связь качественных рассуждений п. 7.1 с формальной теорией. Полость можно описать как потенциальную яму с бесконечно высокими стенками:  $\varphi(\mathbf{x}) = 0$  при  $|\mathbf{x}| < D/2$  и  $\varphi(\mathbf{x}) = +\infty$  при  $|\mathbf{x}| > D/2$  (см. рис. 1.9а). Волновая функция основного состояния в такой яме легко находится:

$$\psi \sim \begin{cases} \frac{\sin(2\pi x/D)}{2\pi x/D}, & x = |\mathbf{x}| \leq D/2, \\ 0, & x \geq D/2, \end{cases} \quad (7.11)$$

а соответствующий «энергетический уровень» есть

$$\lambda = 2\pi^2 a^2 / 3D^2. \quad (7.12)$$

Последний результат находится в точном соответствии с оценкой (7.2).

Из соотношения (7.11) можно заключить (с учетом (7.10)), что распределение локальной концентрации звеньев внутри полости имеет вид

$$n(\mathbf{x}) = (N/\pi D x^2) \sin^2(2\pi x/D), \quad (7.13)$$

где константа пропорциональности была определена нами из условия нормировки (7.6). Профиль локальной концентрации звеньев вдоль радиуса полости изображен на рис. 1.11. Видно, что в случае идеальной цепи концентрация звеньев распределяется внутри полости резко неравномерно: в центре полости плотность существенно выше, чем на ее периферии. Это есть, конечно, прямое следствие отсутствия исключенного объема у звеньев идеальной макромолекулы: звеньям выгодно скапливаться в центре полости, так как их энтропия при этом повышается — отсутствуют ограничения свободы движения как за счет наличия непроницаемых стенок, так и за счет присутствия других звеньев (поскольку звенья не взаимодействуют).

Остановимся еще на условиях применимости полученных соотношений (7.11)—(7.13). Мы уже отмечали, что аналогия с урав-

нением Шредингера справедлива только в случае плавно меняющейся  $\psi$ -функции. Согласно (7.11) внутри ямы  $a^2\Delta\psi/\psi \sim (a/D)^2$ , т. е. условие плавности выполнено при  $D \gg a$  (для большой ямы). Более тонкий вопрос касается области вблизи стенки: функция (7.11) при  $|x| = D/2$  имеет излом. Анализ показывает, что в слое толщиной порядка  $a$  вблизи стенки формулы (7.11) и (7.13) действительно нуждаются в поправках, но в остальном результаты (7.11) — (7.13) остаются справедливыми.

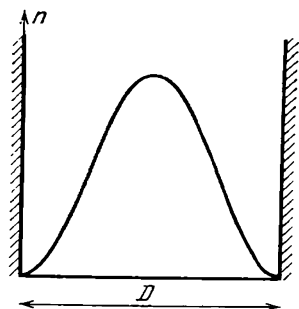


Рис. 1.11. Распределение концентрации звеньев идеальной полимерной цепи, сжатой в полости диаметра  $D$

Далее, мы должны проверить, что в нашем случае можно использовать соотношения для глобул, т. е. что основное состояние дискретного спектра уравнения (7.9) доминирует в статистической сумме. Неравенство (6.21) можно переписать в виде

$$N\delta\lambda/T \gg 1. \quad (7.14)$$

В случае уравнения Шредингера (7.9) для частицы в бесконечно глубокой сферической потенциальной яме, как известно,  $\delta\lambda \sim Ta^2/D^2$ . Отсюда получаем следующее условие применимости наших соотношений:  $Na^2/D^2 \gg 1$ , или  $R_{id} \gg D$ . Итак, макромолекула образует глобулярное состояние только внутри такой полости, размер которой намного меньше размера свободного клубка  $R_{id}$ . Это условие вполне понятно: если  $D \gtrsim aN^{1/2}$ , идеальный клубок практически свободно перемещается внутри полости и его конформация, очевидно, остается клубковой.

В физике полимеров очень часто встречаются ситуации, когда полимерные цепи находятся не в ограниченной со всех сторон полости, а в плоской щели толщины  $D$  или же в цилиндрической трубке (поре) диаметра  $D$ . Проблема вычисления конформационных характеристик таких цепей возникает при рассмотрении транспорта макромолекул через мембраны, пористые тела, в теории хроматографии и т. д. Если при этом полимерную цепь можно считать идеальной (например, в случае  $\theta$ -растворителя), то конформацию макромолекулы в плоской щели или цилиндрической поре можно описать полностью аналогично тому, как это сделано выше (получающееся уравнение Шредингера в этих случаях будет одномерным или двумерным цилиндрически симметричным). В частности, для разности свободных энергий цепи в щели или поре и в неограниченном пространстве и в том и в другом случае справедливо соотношение (ср. (7.2) и (7.12))

$$\mathcal{F} \sim TNa^2/D^2. \quad (7.15)$$

Это соотношение можно, в частности, легко получить с помощью «скейлинговых» рассуждений, полностью аналогичных тем, которые были приведены при выводе равенства (7.2).

7.4\*. Точное решение задачи о взаимодействии идеальной цепи с точечной потенциальной ямой позволяет проанализировать структуру петель, окружающих ядро глобулы.

Обратимся к противоположному предельному случаю такой потенциальной ямы, которая сосредоточена в малом объеме, а вне этого объема  $\varphi = 0$  или  $\exp(-\varphi/T) = 1$ . Если нас не интересует ситуация внутри области ямы, то можно просто считать яму точечной, т. е. положить

$$\exp(-\varphi(\mathbf{x})/T) = 1 + \beta\delta(\mathbf{x}), \quad (7.16)$$

$$\beta = \int [\exp(-\varphi(\mathbf{x})/T) - 1] d^3x. \quad (7.17)$$

Конечно, значение  $\varphi$  внутри ямы должно быть довольно большим (по модулю), чтобы такая яма могла оказать заметное влияние на конформацию цепи.

На первый взгляд модель точечной ямы может показаться нефизичной—ведь у реальных звеньев есть исключенный объем и они в точечной яме не поместятся. Но в действительности при слабой адсорбции полимерной цепи на какой-либо малой инородной частице прилипают лишь довольно редкие звенья, участки цепи между ними образуют длинные петли. Если размер частицы (вместе с адсорбционным слоем) много меньше размера петли, то частицу можно моделировать точечной ямой. Следовательно, модель точечной ямы на самом деле является достаточно общей для анализа перехода между глобулярным и клубковым состояниями.

Итак, рассмотрим уравнение (7.4) для точечного поля (7.16):

$$(1 + \beta\delta(\mathbf{x}))\hat{g}\psi = \Lambda\psi(\mathbf{x}). \quad (7.18)$$

Подвергнув его преобразованию Фурье, получим для

$$\psi_k = \int \psi(\mathbf{x}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}) d^3x$$

алгебраическое уравнение, которое легко разрешить:

$$\psi_k = \beta \cdot \text{const}/(\Lambda - g_k); \quad \text{const} = (2\pi)^{-3} \int g_k \cdot \psi_k \cdot d^3k'. \quad (7.19)$$

где величины  $g_k$  определяются формулой (4.10). Если умножить равенство (7.19) на  $g_k$  и проинтегрировать по  $k$ , то в левой части получится тот же интеграл, который в правой части стоит в числителе—следовательно, для  $\Lambda$  получается замкнутое уравнение:

$$1/\beta = (2\pi)^{-3} \int [g_k/(\Lambda - g_k)] d^3k. \quad (7.20)$$

Таким образом, зная температуру, мы можем найти число  $\beta$  по формуле (7.17), а затем из (7.20) вычисляется  $\Lambda$ , т. е. свободная энергия глобулы (6.17). Тем самым мы получаем решение задачи в замкнутой форме. Проанализируем его.

Напомним, что величина  $\psi(\mathbf{x})$  пропорциональна плотности вероятности найти конец цепи в точке  $\mathbf{x}$ . Отнормируем ее так, чтобы она равнялась этой вероятности (как уже отмечалось, нор-

мирующее условие на функцию  $\psi$  можно изменять без изменения основных формул § 6); для этого должно быть

$$1 = \int \psi(x) d^3x = \psi_{k=0},$$

поэтому

$$\psi(x) = (2\pi)^{-3} \int [\exp(-ikx) \cdot (\Lambda - 1)/(\Lambda - g_k)] d^3k. \quad (7.21)$$

Подынтегральное выражение здесь можно понимать как сумму геометрической прогрессии по степеням  $g_k/\Lambda$ ; это приводит к следующему простому результату:

$$\psi(x) = \sum_{m=0}^{\infty} [(\Lambda - 1)/\Lambda^{m+1}] P_m(x). \quad (7.22)$$

Здесь  $P_m(x)$  — функция распределения конца  $m$ -звенного гауссова клубка (4.1). Формула (7.22) имеет очень ясный физический смысл. Действительно, будем рассуждать в терминах случайных блужданий.

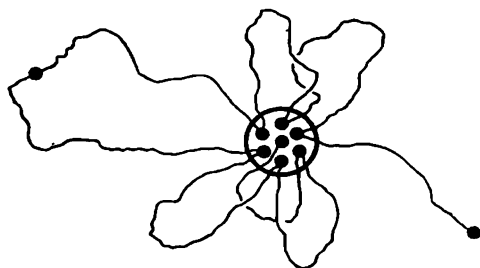


Рис. 1.12. Конформация малой глобулы: цепочка, глобулизованная притяжением звеньев к локальной потенциальной яме (обведена жирной линией)

Вышедшая из точки  $O$  траектория оказывается в свободном пространстве и блуждает в нем, как гауссов клубок, до случайного попадания в точку  $O$ . Такой участок в определенном смысле аналогичен введенной нами в п. 7.1 субцепи для идеальной макромолекулы в полости. Таким образом, вокруг точки  $O$ , где находится ядро глобулы, имеется опушка, состоящая из гауссовых петель и гауссова «хвоста»

вблизи конца цепи. Если в данной конформации в «хвосте»  $m$  звеньев, то функция распределения его кончика равна  $P_m(x)$ . Следовательно, квадратные скобки в (7.22) есть не что иное, как вероятность  $\omega_m$  того, что в «хвосте»  $m$  звеньев:

$$\omega_m = (\Lambda - 1) \Lambda^{-m-1}.$$

Средняя длина «хвоста» равна

$$\langle m \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} m \omega_m = (\Lambda - 1)^{-1}. \quad (7.23)$$

Можно показать, что такова же и средняя длина петель.

Обратим внимание, что обсуждаемые здесь петли, которые образуют «опушку» вокруг малого (точечного) ядра глобулы (рис. 1.12), совершенно аналогичны субцепям, о которых шла речь выше (в п. 7.1). Из этой аналогии можно заключить, а можно и проверить вычислением, что средняя длина петли  $\langle m \rangle$  есть радиус корреляции вдоль цепи.

Обобщая, можно сказать, что типичная картина глобулярного состояния включает участки (петли, субцепи и т. п.) конечной (не зависящей от  $N$  при  $N \rightarrow \infty$ ) длины, в пределах каждого из участков цепь остается гауссовой, разные же участки относительно независимо располагаются в одном и том же объеме.

Мы уже говорили, что модель точечной ямы представляет особый интерес в той ситуации, когда петли и хвост длинные. Как видно, это реализуется при значениях  $\Lambda$ , близких к единице. Свободная энергия глобулы  $\mathcal{F} = -NT \ln \Lambda$  при этом мала, а длина корреляции вдоль цепи велика.

**7.5\*.** *Переход глобулы в клубок предваряется постепенным увеличением толщины опушки глобулы и является фазовым переходом второго рода.*

Итак, можно ожидать особенности в поведении рассмотренной в предыдущем пункте глобулы в области температур, при которой  $(\Lambda - 1) \ll 1$ . Легко понять, что это есть предпереходная область для перехода из глобулярного в клубковое состояние. Действительно, свободная энергия (6.17) есть по своему смыслу разность свободных энергий глобулы и свободного идеального клубка, поэтому переходу соответствует значение  $\Lambda = 1$ . При  $(\Lambda - 1) \ll 1$  у  $\psi_k \sim (\Lambda - g_k)^{-1}$  (см. (7.21)) появляется вблизи  $k = 0$  острый пик (поскольку  $g_{k=0} = 1$  — см. (4.10)). Это значит, что функция  $\psi(x)$  «расплывается»; при  $|x| \gg a$  она равна

$$\psi(x) |_{|x| \gg a} \cong \text{const} \cdot \int \exp(ikx) \cdot \left( \Lambda - 1 + \frac{k^2 a^2}{6} \right)^{-1} d^3k = \\ = \frac{\text{const}}{x} \exp \left\{ -\frac{x}{a} [6(\Lambda - 1)]^{1/2} \right\}. \quad (7.24)$$

Как видим, характерный размер опушки  $\sim a(\Lambda - 1)^{-1/2}$  (то же самое мы получили бы, исследуя плотность, потому что вне ямы  $n(x) \sim \psi^2(x)$ ). Этот результат понятным образом согласуется с (7.23): поскольку петли и хвост в опушке гауссовы, то толщина опушки порядка  $a \langle m \rangle^{1/2}$ .

Как же определить температуру перехода глобулы в клубок и как ведет себя вблизи перехода свободная энергия глобулы? Обратимся к формуле (7.20). Отвечающее температуре перехода число  $\beta = \beta_{tr}$  мы можем найти из этой формулы непосредственно, полагая  $\Lambda = 1$ :

$$1/\beta_{tr} = (2\pi)^{-3} \int [g_k/(1 - g_k)] d^3k. \quad (7.25)$$

Например, для стандартной гауссовой модели бусинок  $g_k = \exp(-k^2 a^2/6)$  (см. (4.14)), поэтому  $\beta_{tr} = a^3 \cdot 3,52$ . При какой именно температуре число  $\beta$  становится равным  $\beta_{tr}$  — это уже целиком и полностью зависит от вида потенциала  $\phi(x)$ . Но мы можем придать своим рассуждениям черты универсальности, формулируя их прямо в терминах  $\beta$ . Ведь зависимость  $\beta$  от температуры — гладкая; поэтому вблизи критической температуры  $(T - T_{tr}) \sim (\beta - \beta_{tr})$  и мы для простоты будем говорить об отклонении от критического значения не температуры, а числа  $\beta$ .

Сопоставляя (7.20) и (7.25), имеем

$$\frac{1}{\beta_{tr}} - \frac{1}{\beta} = (2\pi)^{-3} \int \frac{(\Lambda - 1) g_k}{(\Lambda - g_k)(1 - g_k)} d^3k.$$

Основной вклад в этот интеграл дает область малых значений  $|k|$  (потому что при  $\Lambda = 1$  интеграл вообще расходится при  $k = 0$ ). Следовательно,

$$\frac{a^3}{\beta_{tr}} - \frac{a^3}{\beta} \cong (2\pi)^{-3} \int_0^\infty \frac{a^3(\Lambda - 1) \cdot 4\pi k^2 dk}{[\Lambda - 1 + (ka)^2/6] (ka)^2/6} = (3V\sqrt{3}/V\sqrt{2}\pi) (\Lambda - 1)^{1/2}.$$

Таким образом, свободная энергия глобулы (6.17) вблизи точки перехода в клубок равна

$$\mathcal{F}/(NT) \cong -(\Lambda - 1) \cong (2\pi^2 a^6/27) \beta_{tr}^{-4} (\beta - \beta_{tr})^2 = \text{const} \cdot \tau^2, \quad (7.26)$$

$$\tau = (T - T_{tr})/T_{tr}. \quad (7.27)$$

Из этого соотношения можно сделать важный вывод: захват длинной полимерной цепи потенциальной ямой является фазовым переходом второго рода. Вблизи перехода глобула постепенно разбухает, толщина ее опушки согласно (7.24) порядка

$$D \sim a(\Lambda - 1)^{-1/2} \sim a/\tau. \quad (7.28)$$

Длина корреляции вдоль цепи при этом растет как  $1/\tau^2$  (6.16), а доля частиц в ядре глобулы убывает как  $\tau^2$  (читателю предоставляется проверить это самостоятельно).

Хотя эти результаты получены нами для случая точечной ямы, они имеют на самом деле вполне общий характер, о чем пойдет речь в следующем пункте.

**7.6\*.** Потенциальная яма произвольных конечных размеров вблизи температуры захвата (т. е. перехода клубок — глобула) действует на полимерную цепь как точечная.

Предметом данного пункта является формальное доказательство того, что в потенциальном поле произвольной формы, удовлетворяющем единственному условию быстрого убывания (или обращения в нуль) на бесконечности, так же как и в точечной яме, глобула превращается в клубок путем фазового перехода второго рода.

Центральный пункт доказательства заключается в замечании, что характер «расплывания» волновых функций вблизи точки перехода (7.24) одинаков для любой потенциальной ямы. Действительно, вдали от потенциальной ямы, где  $\varphi(\mathbf{x}) \approx 0$ , функция  $\psi(\mathbf{x})$  меняется медленно, интегральный оператор  $\hat{g}$  в (7.4) можно заменить дифференциальным (7.8), так что (7.4) в этой области сводится к

$$(a^2/6) \Delta \psi = (\Lambda - 1) \psi(\mathbf{x}). \quad (7.29)$$

Решение этого уравнения есть

$$\psi(\mathbf{x}) = \frac{\text{const}}{x} \exp \left[ -\frac{x}{a} (6(\Lambda - 1))^{1/2} \right] \quad (7.30)$$

в точном соответствии с (7.24). Таким образом, вблизи точки перехода ( $\Lambda \rightarrow 1$ ) структура глобулы и в общем случае напоминает рис. 1.12—вокруг области локализации поля  $\varphi(\mathbf{x})$  флуктуируют длинные гауссовы петли.

Характерный размер петель, согласно (7.30), порядка  $a(\Lambda - 1)^{-1/2}$ , т. е. поскольку петли гауссовы, их характерная длина  $m \sim (\Lambda - 1)^{-1}$ , а число петель в цепи порядка  $N/m \sim N(\Lambda - 1)$ . Свободная энергия глобулы (6.17)  $\mathcal{F} \cong -NT(\Lambda - 1)$ , т. е., как всегда (ср. п. 7.1), порядка  $T$  на каждую петлю.

Нам остается только доказать, что величина  $(\Lambda - 1)$  при приближении глобулы к точке перехода зависит от температуры как  $(\Lambda - 1) \sim \tau^2$  в соответствии с (7.26).

Для доказательства рассмотрим сначала изменение  $\Lambda$  при малом изменении температуры  $\delta T$  в глобулярной области ( $\Lambda > 1$ ). Это изменение можно определить с помощью следующей теории возмущений: если температура изменилась от  $T$  до  $T + \delta T$ , то в уравнении (7.4) мы должны сделать замены

$$\begin{aligned} \exp(-\varphi(\mathbf{x})/T) &\rightarrow \exp[-\varphi(\mathbf{x})/(T + \delta T)] \equiv \exp(-\varphi(\mathbf{x})/T) + \rho(\mathbf{x}), \\ \rho(\mathbf{x}) &\cong \exp(-\varphi(\mathbf{x})/T) \varphi(\mathbf{x}) \delta T/T^2, \\ \psi(\mathbf{x}) &\rightarrow \psi(\mathbf{x}) + \delta\psi(\mathbf{x}), \quad \Lambda \rightarrow \Lambda + \delta\Lambda. \end{aligned}$$

Подставляя все это в (7.4) и сохраняя только линейные члены по всем возмущениям, получим следующее неоднородное уравнение для  $\delta\psi(\mathbf{x})$ :

$$\exp(-\varphi(\mathbf{x})/T) \hat{g} \delta\psi - \Lambda \delta\psi = -\rho(\mathbf{x}) \hat{g}\psi + \delta\Lambda \psi(\mathbf{x}). \quad (7.31)$$

В левой части (7.31) на  $\delta\psi$  действует тот же оператор, который фигурирует в (7.4). Следовательно, согласно известной теореме Фредгольма неоднородное уравнение (7.31) имеет решение не при произвольном  $\delta\Lambda$ , а лишь при таком, когда правая часть с весом  $\exp(\varphi(\mathbf{x})/T)$  ортогональна собственной функции однородного уравнения (7.4), т. е.  $\psi(\mathbf{x})^*$ :

$$\int \exp(\varphi(\mathbf{x})/T) \psi(\mathbf{x}) [-\rho(\mathbf{x}) \hat{g}\psi + \delta\Lambda \psi(\mathbf{x})] d^3x = 0.$$

\*) Доказательство этой теоремы элементарно, потому что левая часть (7.31) согласно (7.4) ортогональна  $\psi$  при любом  $\delta\psi$ :

$$\int \exp(\varphi/T) \psi [\exp(-\varphi/T) \hat{g}[\delta\psi - \Lambda \delta\psi]] d^3x = \int [\hat{g}\psi - \Lambda \psi \exp(\varphi/T)] \delta\psi d^3x = 0.$$

Что касается весового множителя  $\exp(\varphi/T)$ , то его появление обусловлено тем, что оператор перехода в наших обозначениях (6.5) неэрмитов. Чтобы симметризовать его, следовало бы потенциальную энергию звена  $\varphi$  разбить поровну между предыдущей и последующей связями, т. е. определить

$$\tilde{Q} = \exp(-\varphi/2T) \hat{g} \exp(-\varphi/2T),$$

что свелось бы к переобозначению  $\psi \rightarrow \tilde{\psi} \exp(-\varphi/2T)$ , т. е. как раз к появлению весового множителя в скалярных произведениях.

Согласно определению  $\rho(\mathbf{x})$  получаем

$$\frac{1}{\Lambda} \frac{d\Lambda}{dT} = \frac{\int \exp(\varphi(\mathbf{x})/T) \psi^2(\mathbf{x}) \varphi(\mathbf{x}) d^3x T^{-2}}{\int \exp(\varphi(\mathbf{x})/T) \psi^2(\mathbf{x}) d^3x}.$$

Вблизи точки перехода, при  $\Lambda \rightarrow 1$ , интеграл в знаменателе неограниченно растет, потому что  $\psi$ -функция (7.30) расплывается, а  $\exp(\varphi/T) \cong 1$  при  $|\mathbf{x}| \rightarrow \infty$ ; интеграл же в числителе остается конечным, потому что  $\varphi(\mathbf{x}) \cong 0$  при больших  $|\mathbf{x}|$ . Используя (7.30), легко оценить знаменатель и получить

$$d\Lambda/dT = \text{const} \cdot (\Lambda - 1)^{1/2}.$$

Решение этого дифференциального уравнения имеет искомый вид (7.27), чем и завершается наше доказательство.

Остановимся на условиях применимости полученных результатов. Мы исходили из приближения доминирования основного состояния и должны проверить условие (6.21). Дискретное собственное значение вблизи точки перехода одно, поэтому  $\Lambda_1$  — это край непрерывного спектра,  $\Lambda_1 = 1$  и условие получается такое:

$$N \ln \Lambda \gg 1. \quad (7.32)$$

Его можно переписать и в виде  $|\mathcal{F}| \gg T$ . Физический смысл такого условия ясен: если разность свободных энергий на все  $N$  частиц сравняется с температурой, то станет порядка единицы вероятность флуктуационного появления термодинамически невыгодного состояния и тогда будет вообще бессмысленно говорить о клубке и глобуле как о разных фазовых состояниях (подробнее см. п. 21.3). Отметим также, что согласно (7.23) условие (7.32) можно переписать еще в виде  $\langle m \rangle \ll N$  или  $D \ll aN^{1/2}$ ; смысл этих неравенств ясен: чтобы быть глобулой, цепь должна содержать много петель (или субцепей) и быть компактнее идеального клубка.

Однако в небольшом интервале температур  $\tau \lesssim N^{-1/2}$  дискретный уровень так близок к границе непрерывного спектра, что говорить о глобуле нельзя. Ширина этого интервала при росте  $N$  быстро убывает:  $\Delta T/T \sim N^{-1/2}$ . Конечность температурного интервала перехода связана исключительно с конечностью  $N$ . Поскольку  $\Delta T \rightarrow 0$  при  $N \rightarrow \infty$ , захват полимерной цепи потенциальной ямой является фазовым переходом (см. также п. 21.3). Учитывая, что этот переход осуществляется плавно и непрерывно, без метастабильных состояний по другую сторону от точки перехода, его можно с полным основанием считать фазовым переходом второго рода (п. 21.4).

*7.7. Адсорбция идеальной макромолекулы на притягивающей поверхности имеет характер фазового перехода.*

Как мы уже отмечали, одна из наиболее важных задач, связанных с поведением макромолекулы при наличии внешнего притягивающего потенциала  $\varphi(\mathbf{x})$ , состоит в изучении адсорбции



макромолекул на плоской притягивающей поверхности. Потенциальная яма для этого случая изображена на рис. 1.9. Толщина этой ямы обычно очень мала—порядка размеров одного мономерного звена.

Для потенциальной ямы такого вида можно применить все общие результаты данного параграфа. В частности, и в случае адсорбции существует критическая температура захвата  $T_{tr}$  такая, что при  $T < T_{tr}$  макромолекула адсорбируется на притягивающей поверхности, а при  $T > T_{tr}$  остается свободной.

Различают случаи сильной адсорбции ( $\tau \sim 1$ , см. (7.27))—при этом силы притяжения к поверхности настолько велики, что цепь «распластывается» на поверхности—и слабой адсорбции ( $\tau \ll 1$ ). В последнем случае, в соответствии с полученным выше выводом, профиль локальной концентрации звеньев сильно расплывается, так что лишь очень небольшая доля звеньев находится непосредственно вблизи поверхности. Функцию  $n(x)$  вне ямы для этого случая легко найти. Действительно, введем координату  $z$  в направлении, перпендикулярном притягивающей плоскости. При  $\phi(x) = 0$  уравнение (7.4) и его решение с учетом симметрии задачи запишутся в виде

$$(a^2/6) d^2\psi/dz^2 = (\Lambda - 1) \psi, \\ n(z) \sim \psi^2(z) \sim \exp[-2(z/a)(6(\Lambda - 1))^{1/2}]$$

(см. (7.29), (7.30)). Мы получили экспоненциальное убывание концентрации звеньев при удалении от поверхности. Характерный масштаб этого убывания есть ширина адсорбционного слоя  $D$ , она дается формулой (7.28).

При приближении к температуре захвата ( $\tau \rightarrow 0$ ) адсорбционный слой все более и более набухает. Как показано в предыдущем пункте, захват идеальной макромолекулы адсорбирующей поверхностью является фазовым переходом второго рода.

## § 8. Растяжение идеального полимера внешней силой и действие на него ориентирующего внешнего поля

8.1. При слабом растяжении идеальной цепи она проявляет линейную упругость энтропийной природы; соответствующий модуль упругости обратно пропорционален длине цепи.

Вернемся к гауссову распределению (4.1)—(4.2). Его можно истолковать еще следующим образом. Статистическая сумма, отвечающая данному значению радиуса-вектора  $\mathbf{R}$  есть  $Z_N(\mathbf{R}) = \mathcal{N} P_N(\mathbf{R})$ , где  $\mathcal{N}$ —нормирующий множитель, имеющий смысл статистической суммы цепи со свободными концами. Существенно, что этот множитель не зависит от  $\mathbf{R}$ . Поэтому свободная энергия идеальной полимерной цепи с данным значением  $\mathbf{R}$  есть (см. (4.1))

$$\mathcal{F}(\mathbf{R}) = -T \ln Z_N(\mathbf{R}) = \text{const} + \frac{3TR^2}{2NI^2} = \text{const} + \frac{3TR^2}{2LI}, \quad (8.1)$$

где  $\text{const}$  — константа, не зависящая от  $R$ . Итак, мы видим, что увеличение расстояния между концами цепи (например, при растяжении макромолекулы) приводит к увеличению свободной энергии. Это означает, что при растяжении полимерной цепочки должна возникать сила упругости, препятствующая растяжению. Эта сила имеет энтропийную природу (выражение (8.1) справедливо для любой идеальной макромолекулы, в том числе в отсутствие любых энергетических взаимодействий — например, для свободно-сочлененной модели); она возникает за счет того, что при растяжении уменьшается число возможных конформаций, соответствующих данному расстоянию  $R$  между концами цепи (предельному растяжению  $R=L=NI$  отвечает всего одна полностью вытянутая конформация).

Интересно отметить различие между потерями свободной энергии при фиксации расстояния между концами (8.1) и при всестороннем сжатии цепочки в полости (7.2): числитель и знаменатель просто меняются местами.

Рассмотрим теперь такую задачу. Пусть идеальная полимерная цепь находится под действием внешней растягивающей силы  $f$ , приложенной к концевым звеньям. В равновесии сила  $f$  компенсируется силой  $f_{el}$  упругости цепочки  $f = -f_{el}$ . Пусть в результате растяжения средний радиус-вектор расстояния между концами цепи оказался равным  $R$ , тогда для силы  $f_{el}$  имеем  $f_{el} = -\partial\mathcal{F}(R)/\partial R$  и, следовательно,

$$f = \partial\mathcal{F}(R)/\partial R = (3T/Ll) R. \quad (8.2)$$

Эта формула определяет силу, которая должна быть приложена к концам идеального полимера для того, чтобы средний радиус-вектор расстояния между концами его цепи был равен  $R$ . Равенство (8.2) — векторное: цепочка вытягивается, конечно, в том направлении, в котором действует сила. Как видим, сила пропорциональна смещению: можно сказать, что идеальная полимерная цепочка подчиняется закону Гука.

Впрочем, этот способ выражения довольно условен: среднее значение вектора  $R$  в недеформированной цепи равно нулю, поэтому мы не можем ввести ничего, что играло бы роль относительной деформации, которая фигурирует в обычном законе Гука.

Модуль упругости идеальной цепи оказался равным  $3T/(Ll)$ . Отметим, во-первых, что он пропорционален  $1/L$ , т. е. для длинных цепей мал. Это означает, что полимерные цепи очень податливы к внешним воздействиям; в конечном счете это обстоятельство и определяет свойство высокоэластичности резины и подобных ей полимерных материалов (§ 29). Во-вторых, модуль упругости пропорционален температуре  $T$  (при  $l = \text{const}$ ) — нетрудно понять, что это есть прямое следствие энтропийной природы сил упругости.

При выводе соотношения (8.2) мы использовали выражения (4.1), (4.2) для распределения вероятностей вектора расстояния между концами цепи. В п. 4.3 мы уже отмечали, что гауссов

закон для  $P_N(\mathbf{R})$  справедлив при не слишком больших значениях  $|\mathbf{R}|$ ; соответственно вблизи предела полного растяжения «закон Гука» (8.2) должен быть модифицирован (точнее см. п. 8.3).

8.2. *Растяжение цепочки за концы силой можно трактовать как действие на нее ориентирующего внешнего поля.*

Пусть под воздействием силы  $\mathbf{f}$  радиус-вектор  $\mathbf{R}$  изменился на величину  $d\mathbf{R}$ . При этом внешняя сила совершила работу

$$\delta A = \mathbf{f} d\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \mathbf{f} dr_i, \quad (8.3)$$

где  $dr_i$  — изменение вектора  $\mathbf{r}_i = \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_{i-1}$  при данном процессе. С другой стороны, поскольку сила  $\mathbf{f}$  передается вдоль по цепи и действует на каждое звено, полимерную цепь можно себе представить как находящуюся в некотором эффективном растягивающем потенциальном поле  $\Phi(\mathbf{f})$ , которое стремится ориентировать каждое звено. В этом случае можно записать  $\delta A = \sum d\varphi_i$ , где  $d\varphi_i$  — приращение потенциальной энергии каждого звена. Отсюда и из равенства (8.3) заключаем, что

$$\varphi_i = \mathbf{f} \mathbf{r}_i = fl \cos \vartheta_i, \quad (8.4)$$

где  $\vartheta_i$  — угол, который составляет данное звено с направлением действия силы  $\mathbf{f}$ .

8.3. *Упругость свободно-сочлененной цепи можно проанализировать точно при любом растяжении.*

С учетом сказанного статистическую сумму свободно-сочлененной полимерной цепи, которая растягивается за концы с силой  $\mathbf{f}$ , можно записать в виде

$$Z = \int \exp \left[ - \sum_{i=1}^N (fl/T) \cos \vartheta_i \right] \prod_{i=1}^N \sin \vartheta_i d\vartheta_i d\varphi_i, \quad (8.5)$$

где  $\varphi_i$  — азимутальный угол  $i$ -го звена. Переменные интегрирования в равенстве (8.5) разделяются, результат после вычисления интегралов имеет вид

$$Z = ((4\pi \operatorname{sh} \beta)/\beta)^N, \quad \beta \equiv fl/T. \quad (8.6)$$

Отсюда легко находим свободную энергию  $\mathcal{F} = -T \ln Z$  и средний радиус-вектор  $\mathbf{R}$ , соответствующий данной силе  $\mathbf{f}$ :  $\mathbf{R} = -\partial \mathcal{F} / \partial \mathbf{f}$ . Окончательно имеем

$$R \equiv |\mathbf{R}| = Nl (\operatorname{cth} \beta - 1/\beta). \quad (8.7)$$

График зависимости величины  $R/(Nl)$  от  $\beta = fl/T$  изображен на рис. 1.13. Функция  $(R/Nl)(\beta)$  называется функцией Ланжевена;

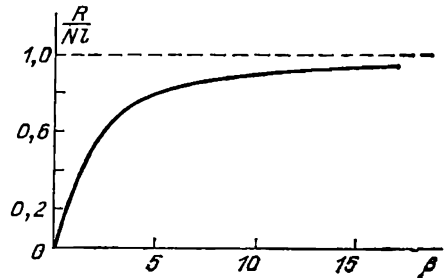


Рис. 1.13. Зависимость расстояния между концами свободно-сочлененной цепи от растягивающей силы

она была впервые введена в теории парамагнетизма как зависимость намагниченности образца от магнитного поля; конечно, эта аналогия не случайна—в обоих случаях речь идет об ориентирующем поле одинаковой дипольной симметрии. При малых  $\beta$  ( $\beta \ll 1$  или  $fl \ll T$ )  $\text{cth } \beta \cong 1/\beta + \beta/3$ , и мы возвращаемся к соотношению  $f = 3TR/(Nl^2)$ , которое справедливо в гауссовой области. Если же  $\beta \gg 1$  (или  $fl \gg T$ ), асимптотическая зависимость  $f(R)$  имеет вид  $f = (T/l)(1 - R/Nl)^{-1}$ , т. е. величина  $R$  выходит на насыщение, что соответствует предельному растяжению цепи.

Итак, условие применимости выписанных выше формул (8.1), (8.2) можно записать в виде  $fl \ll T$ . С учетом (8.2) это условие эквивалентно тому, что  $R \ll Nl$ , т. е. что цепь далека от полного растяжения.

## § 9. Понятие макросостояния для полимерной цепи и формула Лифшица для конформационной энтропии

**9.1. Макросостояние полимерной системы задается распределением звеньев по состояниям (координатам, ориентациям и т. д.), а свойства системы в данном макросостоянии определяются линейной памятью, т. е. фактом связанности звеньев в цепь.**

Все модели идеальных цепей дают, конечно, лишь весьма приблизительное представление о реальных свойствах макромолекул и полимерных систем. В последующих главах мы будем говорить о различных явлениях, обусловленных объемными взаимодействиями. Эффекты объемных взаимодействий в такой же мере сложнее и разнообразнее свойств идеальных цепей, в какой явления в веществе многообразнее, чем в идеальном газе. Тем не менее модели идеальных цепей, как и идеального газа, важны не только потому, что в ряде условий реальные системы более или менее близки к идеальным. Прежде всего, гибкость, приводящая к запутыванию в пространстве, свойственна, конечно, и любым реальным макромолекулам, а не только идеальным. Все же остальные разобранные нами примеры свойств идеальных макромолекул, в частности представление об их реакциях на воздействия различных внешних полей, можно рассматривать как ответ на следующий вопрос: как влияет линейная память, т. е. сам факт соединения звеньев в цепь, на все свойства статистической системы? Конкретно в применении к идеальному полимеру—как меняются свойства идеального газа от соединения его молекул в цепь? Ответ ясен—меняются сильно. Например, распределение плотности в полости для идеального газа равномерное, а для идеального полимера—нет (рис. 1.13), т. е. для идеального полимера не имеет места закон Паскаля; восприимчивость идеального газа диполей к ориентирующему полю—константа, а для идеального полимера она пропорциональна числу частиц (см. (8.2)). Список примеров легко продолжить, но и этих достаточно для главного вывода: статистическая физика макромолекул нуждается в таком подходе, при котором линейная

память или факт цепного строения молекул, другими словами — «полимерная специфика», были бы с самого начала поставлены «во главу угла».

Вообще, в основе статистической физики лежит редукция от механического описания системы в терминах обобщенных координат всех частиц, т. е. в терминах многомерного фазового пространства микропеременных, к сокращенному (огрубленному) описанию в терминах относительно небольшого числа тех или иных макропараметров. «Плата» за такую редукцию — появление энтропии  $S$ : статистический вес  $\exp S$  есть не что иное, как число микросостояний (конформаций), отвечающих данным значениям макропараметров. В разобранных выше примерах роль макропараметра играл, в частности, соединяющий концы цепи вектор  $R$ ; соответственно появилась и энтропия  $S(R)$  — энтропия макросостояния с данным значением  $R$ . В общем случае выбор конкретного набора макропараметров для содержательного описания того или иного физического явления — процедура не вычислительная и не формальная, а иногда и не простая. В большинстве явлений физики полимеров естественным макропараметром является плотность, точнее — распределение обобщенной плотности звеньев по их состояниям. Например, это может быть просто локальная концентрация — если речь идет об однородном растворе; пространственное распределение локальной концентрации описывает как флуктуации в однородном растворе, так и межфазные границы, надмолекулярные и внутримолекулярные структуры и т. п.; функция распределения сегментов по ориентациям характеризует жидкокристаллический порядок и т. д. — список примеров легко продолжить.

Чтобы быть макропараметром, распределение плотности  $n(\alpha)$  должно быть, конечно, сглаженным. Например, задание микроскопической плотности (концентрации частиц) в виде  $n_{\Gamma} = \sum \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$  эквивалентно фиксации всех микропеременных  $x_i$ . Реально распределение  $n(\mathbf{x})$  должно быть сглажено («огрублено») по физически бесконечно малым объемам (или элементам телесного угла и т. п.); если каждый такой элемент объема (телесного угла) содержит много (хотя бы несколько) частиц (звеньев), то фиксация сглаженной плотности не накладывает никаких ограничений на перемещения, вращения и другие локальные движения частиц внутри элементарных объемов, и поэтому сглаженная плотность дает действительно огрубленное описание системы и отвечает фиксации сравнительно небольшого числа переменных. Конкретно, нужно всегда следить за тем, чтобы распределение  $n(\mathbf{x})$  и т. п. не имело быстроосциллирующего характера.

Таким путем мы приходим к следующему вопросу, одному из центральных в статистической физике макромолекул: чему равна энтропия макромолекулы, т. е. цепи с линейной памятью, в макросостоянии с заданным распределением плотности? Подчеркнем еще раз, что именно конформационная энтропия опре-

деляет все наиболее специфические свойства полимеров — как синтетических, так и биологических.

9.2. *Конформационная энтропия полимерной системы не зависит от природы тех сил, которые формируют ее состояние; поэтому энтропию можно найти, рассматривая идеальную цепь в таком фиктивном внешнем поле, в котором заданное макросостояние было бы равновесным.*

Вернемся к абстрактным обозначениям § 6, пригодным в равной мере для трансляционных и ориентационных степеней свободы. Допустим, что нам задано распределение плотности звеньев  $n(\alpha)$  и что макромолекула находится в макросостоянии с заданным распределением плотности. Нас интересует энтропия системы в этом макросостоянии.

Для решения подобных задач в статистической физике существует следующий общий метод (предложенный М. А. Леонтовичем в 1938 г.). Постараемся чисто формально найти такое внешнее поле  $\varphi(\alpha)$ , при действии которого распределение  $n(\alpha)$  стало бы равновесным для идеальной цепи. (При этом, конечно, совершенно нет необходимости думать о том, как такое поле можно было бы создать экспериментально.) Но изложенная выше теория идеальной макромолекулы позволяет легко вычислить энтропию цепи в поле  $\varphi(\alpha)$ , что и решает задачу.

Для описания идеальной цепи во внешнем поле у нас имеется система уравнений (6.8), (6.10), (6.17), (6.20). Раньше мы считали поле  $\varphi(\alpha)$  известным и искали  $\psi(\alpha)$ ,  $n(\alpha)$  и свободную энергию цепи  $\mathcal{F}$ . Теперь постановка другая: известно распределение  $n(\alpha)$  и очевидно, что  $\psi(\alpha)$  и  $\varphi(\alpha)$  мы можем найти из уравнений (6.20) и (6.8). Чтобы найти теперь энтропию, запишем свободную энергию (6.17) в виде

$$\mathcal{F}\{n\} = -T \ln \Lambda = E\{n\} - T S\{n\}.$$

Здесь  $E\{n\}$  — энергия, которую имели бы звенья в поле  $\varphi(\alpha)$ . Очевидно, что

$$E = \sum_{\alpha} \varphi(\alpha) n(\alpha),$$

где обозначение  $\sum_{\alpha}$  должно быть заменено на интеграл в том случае, если переменная  $\alpha$  принимает континуальный набор значений. Поэтому  $S\{n\} = \sum_{\alpha} n(\alpha) [\ln \Lambda + \varphi(\alpha)/T]$ . Удобно исключить из этого соотношения фиктивную величину  $\varphi(\alpha)$  (использовав равенства (6.5) и (6.8)), чтобы энтропия  $S$  выражалась непосредственно как функционал от сглаженной плотности:

$$S\{n\} = \sum_{\alpha} n(\alpha) \ln(\hat{g}\psi/\psi). \quad (9.1)$$

Этот результат был получен И. М. Лифшицем в 1968 г.

Функция  $\psi(\alpha)$  может быть выражена непосредственно через  $n(\alpha)$  согласно равенству

$$\Lambda n(\alpha) = \psi^+(\alpha) \hat{g}\psi, \quad (9.2)$$

которое следует из (6.20) и (6.8). Конкретный выбор числа  $\Lambda$  в (9.2) совершенно не важен, поскольку он определяет только нормировку  $\psi$ -функции и на значение  $S\{n\}$  не влияет.

По смыслу  $\psi^+(\alpha)$  и  $\psi(\alpha)$ —это функции распределения начала и конца цепи. Поэтому физический смысл выражения (9.2) очень прозрачен: чтобы в «точке»  $\alpha$  было звено цепи, концы двух частей цепи должны подойти к ней с двух сторон. Но поскольку звено одно, мы его приписываем к одной (любой) стороне цепи, это дает множитель  $\psi^+(\alpha)$ , с другой же стороны должна при-  
мыкать связь, и это дает множитель  $\hat{g}\psi$ .

Отметим здесь, что в литературе по статистической физике макромолекул часто в качестве макропараметра выбирают не  $n(\alpha)$ , а функции распределения концов  $\psi(\alpha)$ , тогда  $n(\alpha)$  и энтропия определяются все равно соотношениями (9.1), (9.2).

**9.3. Энтропийные потери от пространственной неоднородности концентрации полимерной системы определяются градиентом концентрации.**

Конкретизируем полученные общие результаты для такой практически важной проблемы, как пространственная неоднородность полимерной системы. Речь может идти как о флуктуации локальной концентрации, так и о равновесной неоднородности—межфазной границе и т. п. Так или иначе, но пространственная неоднородность энтропийно невыгодна именно для цепи: чтобы создать градиент концентрации, цепь должна в одних направлениях поворачивать чаще, чем в других; это обедняет конформационный набор всех связей, т. е. уменьшает энтропию.

Итак, пусть есть пространственное распределение локальной концентрации  $n(\mathbf{x})$ . Ограничимся рассмотрением стандартной гауссовой цепи бусинок. Тогда если  $n(\mathbf{x})$  меняется плавно, то применима замена  $\hat{g} \rightarrow 1 + (a^2/6)\Delta$  (см. (7.7)) и  $\ln \hat{g}\psi/\psi \cong \cong (a^2/6)\Delta\psi/\psi$ . Поэтому получается  $n(\mathbf{x}) \cong \text{const} \cdot \psi^2(\mathbf{x})$ , или  $\psi(\mathbf{x}) \sim n^{1/2}(\mathbf{x})$ , т. е.

$$S\{n\} = (a^2/6) \int n^{1/2}(\mathbf{x}) \Lambda n^{1/2}(\mathbf{x}) d^3x = \\ = \text{const} - (a^2/6) \int (\nabla n^{1/2}(\mathbf{x}))^2 d^3x. \quad (9.3)$$

Как мы и ожидали, градиент локальной концентрации энтропийно невыгоден. Эффект этот обусловлен именно соединением звеньев в цепи, что формально проявляется в том, что  $S\{n\}$  пропорционально  $a^2$ —величине, характеризующей как раз цепные связи.

Для иллюстрации отметим, что результат (9.3) позволяет еще с одной точки зрения оценить потери энтропии при помещении идеальной цепи в полость: в этой ситуации  $\Delta \sim 1/D^2$ , и мы сразу приходим к оценке (7.2).

Выражение (9.3) характеризует одну цепь; если цепей много (раствор), то их конформационные энтропии складываются, т. е. под  $n(\mathbf{x})$  в формуле (9.3) нужно понимать суммарную локальную

концентрацию звеньев всех цепей. Кроме того, в этом случае следует добавить обычную больцмановскую энтропию  $\delta S$  относительного трансляционного движения цепей. Поскольку концентрация цепей равна  $n(\mathbf{x})/N$ , то

$$\delta S = (1/N) \int n(\mathbf{x}) \ln(n(\mathbf{x})/Ne) d^3x. \quad (9.4)$$

Важно понимать, что эта величина стремится к нулю с ростом  $N$ , и это обстоятельство вполне естественно: при заданной концентрации раствора  $n$  число независимо перемешивающихся «частиц», т. е. цепей, уменьшается с ростом степени полимеризации. Именно по этой причине конформационная энтропия, обычно не очень существенная на фоне трансляционной для низкомолекулярных веществ, становится определяющей для многих свойств полимеров и биополимеров.

*9.4. Энтропийные потери от ориентационного упорядочения макромолекул можно трактовать как обусловленные «неоднородностью по ориентациям».*

Мы уже говорили, что общая формула И. М. Лифшица (9.1) позволяет определить энтропию, связанную не только с трансляционными, но и с ориентационными степенями свободы. Покажем, как это делается конкретно на примере персистентной модели макромолекулы. Допустим, что функция распределения участков цепи по ориентациям есть  $f(\mathbf{u})$ ; она нормирована, т. е.

$$\int f(\mathbf{u}) d\Omega = 1. \quad (9.5)$$

В изотропном состоянии  $f(\mathbf{u}) = 1/4\pi$ , любая анизотропия энтропийно невыгодна и нас интересует потеря энтропии в макросостоянии с распределением  $f(\mathbf{u})$ .

Будем рассматривать персистентную цепь путем предельного перехода: возьмем цепь стержней длины  $b$  с валентным углом  $\gamma$  и затем устремим  $b$  к нулю и  $\gamma$  к нулю, так чтобы длина куновского сегмента цепи оставалась константой  $l = 4b/\gamma^2 = \text{const}$  (подробнее см. п.3.4). При таком подходе ясно, что анизотропию распределения  $f(\mathbf{u})$  или  $\psi(\mathbf{u})$  следует рассматривать как плавную— $\psi$  мало меняется при повороте  $\mathbf{u}$  на угол  $\gamma$  (потому, что  $\gamma \rightarrow 0$ ). В полной аналогии с пространственным случаем (7.7), легко показать, что в этой ситуации

$$\hat{g}\psi \cong \psi + (\pi\gamma^2/2) \Delta_{\mathbf{u}}\psi, \quad (9.6)$$

где  $\Delta_{\mathbf{u}}$  — угловая часть оператора Лапласа, причем второе слагаемое (9.6)—малая поправка. Обобщенная плотность для цепи стержней нормирована условием  $\int n(\mathbf{u}) d\Omega = N \equiv L/b$ ; поэтому ясно, что  $n(\mathbf{u}) = (L/b) f(\mathbf{u})$ . Соответственно из (9.2) находим

$$f(\mathbf{u}) = \text{const} \cdot \psi^2(\mathbf{u}) \quad \text{или} \quad \psi(\mathbf{u}) \sim f^{1/2}(\mathbf{u})$$



и для энтропии имеем

$$S\{f(\mathbf{u})\} = \int \frac{L}{b} f(\mathbf{u}) \frac{\pi\gamma^2}{2} \left( \frac{\Delta_{\mathbf{u}} f^{1/2}(\mathbf{u})}{f^{1/2}(\mathbf{u})} \right) d\Omega = \frac{2\pi L}{l} \int f^{1/2}(\mathbf{u}) \Delta_{\mathbf{u}} f^{1/2}(\mathbf{u}) d\Omega. \quad (9.7)$$

Как и должно быть, из результата выпали вспомогательные параметры  $b$  и  $\gamma$  и осталась только длина статистического сегмента  $l$ .

Для сравнения приведем также выражение ориентационной энтропии свободно-сочлененной цепи. Для этой модели  $\hat{g}\psi = \int \psi(\mathbf{u}) d\Omega$  не зависит от  $\mathbf{u}$  (предыдущий стержень не навязывает следующему никакой ориентации), поэтому  $n(\mathbf{u}) = N f(\mathbf{u}) = \text{const} \cdot \psi(\mathbf{u})$  и

$$S\{f(\mathbf{u})\} = -N \int f(\mathbf{u}) \ln[4\pi f(\mathbf{u})] d\Omega. \quad (9.8)$$

Как и следовало ожидать, этот результат совпадает с ориентационной энтропией идеального газа стержней, потому что ориентации свободно-сочлененных сегментов независимы.

## § 10. Кольцевые и разветвленные макромолекулы

**10.1. Радиус инерции идеальной самопересекаемой (фантомной) кольцевой макромолекулы в  $\sqrt{2}$  раз меньше, чем у линейной цепи той же длины.**

Наряду с линейными цепями в природе встречаются также кольцевые макромолекулы. Наиболее интересные свойства таких макромолекул определяются возможностью образования ими узлов; это обстоятельство мы подробно обсудим в следующем параграфе. Здесь же мы рассмотрим представляющий принципиальный интерес вопрос о размерах идеальной фантомной (т. е. свободно пересекающей себя) кольцевой цепи.

Обозначим через  $P_N^{\text{ring}}(\mathbf{R}_{mn})$  распределение вероятностей вектора, соединяющего звенья  $m$  и  $n$  в  $N$ -звенной кольцевой макромолекуле. Очевидно, что эта величина равна  $P_N(\mathbf{R}_{mn} | \mathbf{R} = 0)$  — условной вероятности того, что в линейной цепи из  $N$  звеньев вектор между  $n$ -м и  $m$ -м звеньями есть  $\mathbf{R}_{mn}$  при условии, что расстояние между концами цепи равно нулю. Согласно определению условной вероятности имеем

$$P_N^{\text{ring}}(\mathbf{R}_{mn}) = P_N(\mathbf{R}_{mn} | \mathbf{R} = 0) = \frac{P_N(\mathbf{R}_{mn}, \mathbf{R} = 0)}{P_N(\mathbf{R} = 0)}, \quad (10.1)$$

где  $P_N(\mathbf{R}_{mn}, \mathbf{R} = 0)$  — соответствующая совместная вероятность. Поскольку рассматриваемая кольцевая цепь предполагается идеальной и фантомной, то ее участки  $m-n$  и  $n-N-0-m$  независимы друг от друга; следовательно,

$$P_N(\mathbf{R}_{mn}, \mathbf{R} = 0) = P_{n-m}(\mathbf{R}_{mn}) P_{N-n+m}(\mathbf{R}_{mn}). \quad (10.2)$$

Объединяя выражения (10.1) и (10.2) и используя формулу

гауссова распределения (4.1), получим окончательно

$$P_N^{\text{ring}}(R_{mn}) = (3/2\pi\mu l^2)^{3/2} \exp(-3R_{mn}^2/2\mu l^2),$$

$$\mu = (m-n)(N-m+n)/N. \quad (10.3)$$

Итак, распределение расстояний между звеньями фантомного кольца гауссово, но не такое, как в линейной цепи (где было бы  $\mu = |m-n|$ ).

Результат (10.3) позволяет легко вычислить и радиус инерции фантомного кольца. Поскольку  $\langle R_{mn}^2 \rangle_{\text{ring}} = \mu l^2$ , то из определения радиуса инерции (5.2) получаем

$$\langle s^2 \rangle_{\text{ring}} = Nl^2/12 = \langle s^2 \rangle_{\text{lin}}/2. \quad (10.4)$$

Таким образом, идеальная фантомная кольцевая макромолекула несколько (точнее, ровно в  $\sqrt{2}$  раз) компактнее соответствующей линейной цепи, но в смысле зависимости от  $N$  размер такой макромолекулы, как и линейной цепи, пропорционален  $N^{1/2}$ .

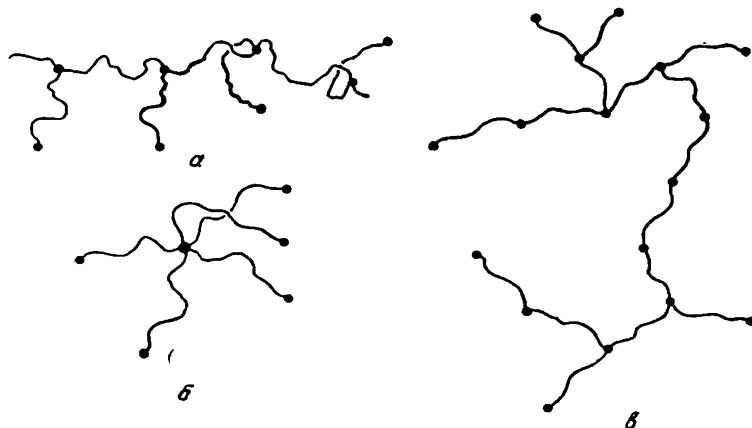


Рис. 1.14. Разветвленные макромолекулы: а — гребнеобразная; б — звездообразная; в — случайно-разветвленная

**10.2. Размеры идеальных разветвленных макромолекул меньше, чем для линейных цепей, содержащих то же число звеньев; объемные эффекты для них более существенны.**

Как уже отмечалось во введении, помимо линейных полимеров существует большой класс разветвленных макромолекул, которые получаются при сшивке отрезков линейных цепей, а также в том случае, если в синтезе полимерных цепей участвуют мономерные звенья с тремя и большим числом свободных валентностей. Наиболее известными типами разветвленных макромолекул являются звездообразные, гребнеобразные, а также случайно-разветвленные (рис. 1.14).

Если считать все цепи, составляющие разветвленную макромолекулу, идеальными, то задача определения ее средних размеров не представляет принципиальных трудностей. Разумеется,

размеры таких макромолекул следует характеризовать среднеквадратичным радиусом инерции  $\langle s^2 \rangle$ , а не средним расстоянием между концами  $\langle R^2 \rangle$ , поскольку разветвленная макромолекула имеет множество концов. Обычно для величины  $\langle s^2 \rangle$  разветвленной макромолекулы, содержащей  $N$  звеньев, записывают

$$\langle s^2 \rangle = g \langle s^2 \rangle_{\text{lin}} = gNa^2/6, \quad (10.5)$$

где  $\langle s^2 \rangle_{\text{lin}}$  — среднеквадратичный радиус инерции линейной цепи, включающей то же число звеньев (см. (5.5)). Фактор  $g$  всегда меньше единицы, он задает уменьшение средних размеров идеальной разветвленной макромолекулы по сравнению с линейным аналогом.

Например, для  $g$ -фактора звездообразно разветвленной макромолекулы с числом ветвей  $f$  (рис. 1.14а), каждая из которых содержит  $N/f$  звеньев, легко получить

$$\langle s^2 \rangle = [(3f-2)/6f^2] Na^2, \quad g \equiv 6 \langle s^2 \rangle / Na^2 = (3f-2)/f^2. \quad (10.6)$$

Видно, что при  $f \geq 3$ , как и должно быть,  $g < 1$ .

Уменьшение средних размеров идеальной разветвленной макромолекулы по сравнению с линейным аналогом приводит к соответствующему росту средней концентрации звеньев в пределах макромолекулы. Поэтому можно ожидать, и так это и оказывается в действительности, что объемные эффекты, в первую очередь — факт наличия собственного объема у звеньев, как правило, для разветвленных макромолекул более существенны, чем для линейных. Особенно важно это обстоятельство для случайно-разветвленных макромолекул, которые рассматриваются в следующем пункте.

**10.3. Размер идеальной случайно-разветвленной макромолекулы без циклов изменяется с числом звеньев  $N$  как  $N^{1/4}$ ; концентрация звеньев в такой системе неограниченно растет с ростом  $N$ , так что приближение идеальных цепей при большом  $N$  заведомо не пригодно.**

Случайно-разветвленные макромолекулы синтезируются, например, из неупорядоченной смеси би- и мультивалентных мономеров, если одинаковы вероятности присоединения мультивалентного звена к любой свободной валентности уже синтезированной части макромолекулы. Существует широкий круг условий, когда синтезируемые таким путем макромолекулы практически не содержат циклов (цикл — это совокупность участков макромолекулы, образующих замкнутый контур).

В данном пункте мы рассмотрим случайно-разветвленную макромолекулу без циклов. Очевидно, что размер такой системы порядка среднего размера линейной цепочки между двумя произвольно выбранными концами случайно-разветвленной макромолекулы. Если среднее число звеньев между ветвлениями есть  $n$ , а среднее число ветвлений на пути между двумя концами (рис. 1.15а)  $\nu$ , то имеем

$$\langle s^2 \rangle \sim \nu na^2. \quad (10.7)$$

Наиболее сложным вопросом здесь является определение числа  $\nu$ . Для его оценки сопоставим случайно-разветвленную макромолекулу фигуру с тем же способом связности на специального вида решетке (или, точнее говоря, на графе), которая называется «дерево Кэли» (или «кактус Бете»)\*); при этом каждое ребро

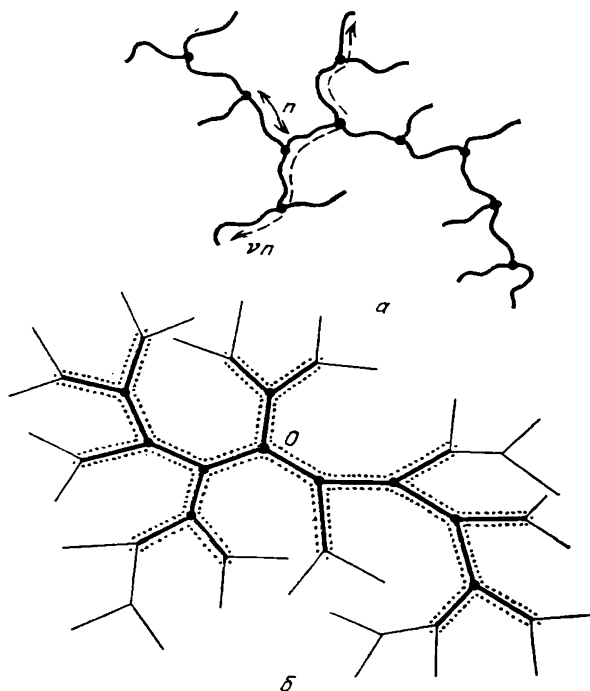


Рис. 1.15. Случайно-разветвленная макромолекула (а) и ее размещение на дереве Кэли (б). Участок между разветвлениями включает  $n$  звеньев, между произвольными концами — в среднем  $\nu n$  звеньев. Точками изображен окружающий контур длины  $2P$

фигуры отвечает участку между разветвлениями (рис. 1.15), а число ребер  $P \sim N/n$ . Искомое число  $\nu$  есть среднее число ребер фигуры между двумя произвольно выбранными концевыми точками. Для его вычисления прибегнем к следующему искусственному приему: окружим расположенную на дереве Кэли фигуру замкнутым контуром длины  $2P$  (рис. 1.15б) и будем рассматривать этот контур как замкнутую траекторию случайного блуждания или как фантомную  $2P$ -звенную кольцевую макромолекулу. Если выбрать на дереве Кэли произвольную точку  $O$  в качестве

\*) Дерево Кэли строится следующим образом. Берем произвольную вершину  $O$  и выводим из нее  $z \geq 3$  ребер (единичных отрезков); на рис. 1.15 для примера взято  $z=3$ . Из каждой из полученных  $z$  новых вершин выводим  $z-1$  ребер, из новых  $z(z-1)$  вершин снова выводим по  $z-1$  ребру и т. д. до бесконечности. Все вершины получаемого таким образом дерева Кэли равноправны, так как из каждой исходит  $z$  ребер. Особенность структуры дерева Кэли в том, что на «расстоянии»  $n$  шагов от любой вершины находится  $(z-1)^n$  других вершин — число это экспоненциально растет с  $n$ ; поэтому дерево Кэли нельзя с конечной плотностью расположить в обычном трехмерном (и вообще конечномерном) евклидовом пространстве.

начала координат, то такая макромолекула, поскольку она замкнута, будет содержать одинаковое число шагов в направлениях к точке  $O$  и от нее. Это последнее обстоятельство позволяет представить нашу искусственно построенную кольцевую цепочку как случайное блуждание уже на прямой, сопоставляя шаги в положительном и отрицательном направлениях соответственно шагам к точке  $O$  и от нее. Размер такого контура на прямой и будет равен  $\nu$ ; оценить же его можно так же, как размер фантомной замкнутой макромолекулы в трехмерном пространстве, т. е. ответ дается формулой (10.4):

$$\nu \sim (2P)^{1/2}. \quad (10.8)$$

Сопоставляя (10.7) и (10.8) и вспоминая, что  $P \sim N/n$ , получаем окончательно

$$\langle s^2 \rangle \sim N^{1/2} n^{1/2} a^2 \quad (10.9)$$

(Б. Зимм и П. Штокмайер, 1949). Как видим, размеры идеальной случайно-разветвленной макромолекулы без циклов растут с ростом  $N$  как  $N^{1/4}$  — гораздо медленнее, чем для линейной цепи, где  $s \sim N^{1/2}$ . Это означает, что такая макромолекула при  $N \gg n$  должна пребывать в весьма компактной конформации.

Действительно, объем идеальной случайно-разветвленной макромолекулы согласно (10.9)  $\langle s^2 \rangle^{3/2} \sim N^{3/4}$ , так что средняя концентрация звеньев в ней порядка  $N^{1/4} n^{-3/4} a^{-3}$  и неограниченно растет с ростом  $N$  (в противоположность гауссову клубку, где концентрация стремится к нулю с ростом  $N$ ). Этот нефизический результат показывает, что в свойствах случайно-разветвленных макромолекул с большим числом звеньев всегда существенны объемные взаимодействия, т. е. приближение идеальной макромолекулы для таких макромолекул неприменимо.

## § 11. Топологические ограничения в полимерных системах

**11.1. Невозможность прохождения одного участка цепи сквозь другой приводит к тому, что система кольцевых полимеров «помнит» свою топологию и не может менять ее.**

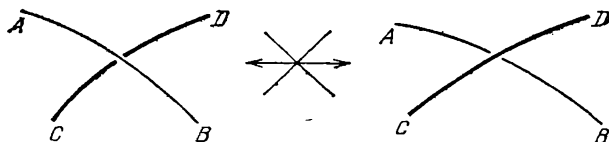


Рис. 1.16. Взаимопересечение участков цепей невозможно

Фундаментальная особенность цепных полимерных систем связана с запретом на проход друг сквозь друга пересекающихся участков макромолекул (рис. 1.16). Конечно, физически этот запрет обусловлен объемными взаимодействиями, но важно, что он не исчезает, даже если представить себе цепочки сколь угодно

малой, а в пределе и нулевой, толщины. По этой причине самопересечения следует запретить даже в модели бестелесного, или идеального, полимера.

Очевидно, что невозможность самопересечений совершенно не проявляется в равновесных свойствах линейных цепей: для них все конформации достижимы и вопрос состоит только во времени их получения. Поэтому в теории равновесных свойств линейные цепи можно считать фантомными—такими, для которых любые пересечения совершаются беспрепятственно. Нефантомность

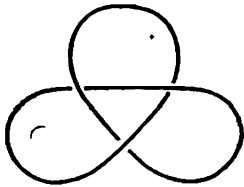


Рис. 1.17. Простейший нетривиальный узел— трилистник

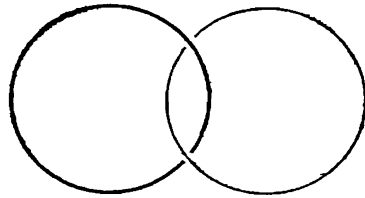


Рис. 1.18. Простейшее топологическое зацепление двух кольцевых полимерных цепей

принципиальна для динамических свойств линейных цепей; их мы обсудим в гл. 6.

Принципиально иначе обстоит дело с кольцевыми макромолекулами. Для нефантомной кольцевой полимерной цепи или системы кольцевых цепей доступны лишь те конформации, которые топологически эквивалентны друг другу, т. е. могут быть получены путем одних только непрерывных деформаций цепей, без разрывов. Таким образом, запрет пересечений в системе кольцевых цепей приводит к топологическим ограничениям набора возможных конформаций. Топологическое состояние такой системы формируется в момент ее приготовления и в дальнейшем не меняется— другими словами, наряду с линейной памятью кольцевые полимеры обладают также топологической памятью.

Одна кольцевая макромолекула представляет собой с точки зрения топологии узел (рис. 1.17); незаузленное кольцо называется при этом тривиальным узлом.

Аналогично два или большее число колец образуют зацепление (рис. 1.18), и о независимых кольцах говорят как о тривиальном зацеплении. Мы не останавливаемся здесь на математических вопросах классификации узлов и зацеплений; интересующемуся читателю рекомендуем книги [21, 22] и обзор [23].

*11.2. Простейшая полимерная система с нетривиальной топологией— идеальная цепь с зафиксированными концами на плоскости, пронизанная поперечной непроницаемой для цепи прямой.*

Эта система изображена схематически на рис. 1.19. Через точку  $O$  проходит перпендикулярная плоскости чертежа прямая линия; цепочка не может пересекать ее, и это обстоятельство создает топологическое ограничение. Именно: число оборотов  $n$

цепочки вокруг точки  $O$  (на рис. 1.19  $n=1$ ) является топологическим инвариантом—после приготовления системы, т. е. закрепления концов цепи, оно меняться не может. Анализ этой схематической модели хорошо проясняет суть топологических проблем в физике полимеров (С. Ф. Эдвардс, 1968).

Геометрия системы ясна из рис. 1.19:  $R_1$  и  $R_2$  суть радиусы-векторы концов цепи, они проведены из точки  $O$ , угол между ними есть  $\theta$ . Заранее ясно, что топологическое ограничение, обедняя набор допустимых конформаций, уменьшает энтропию.

Для величины  $W_n(R_1, R_2, \theta, N)$ —вероятности того, что  $N$ -звенная цепь пройдет из  $R_1$  в  $R_2$ , совершив по дороге  $n$  оборотов вокруг препятствия, вычисление (см. ниже) показывает, что

$$W_n(R_1, R_2, \theta, N) = P_N(R_1 - R_2) \varphi_n(\theta, z), \quad (11.1)$$

где  $z \equiv 2R_1R_2/(Na^2)$ ,  $P_N(R_1 - R_2)$ —гауссово распределение (4.1) для цепи без всяких ограничений и

$$\varphi_n(\theta, z) = \exp(-z \cos \theta) \int_{-\infty}^{+\infty} I_{|v|} \exp[i(2\pi n - \theta)v] dv; \quad (11.2)$$

$I$ —модифицированная функция Бесселя. Поясим вывод соотношений (11.1), (11.2), а затем проанализируем их.

Для простоты будем рассматривать континуальную стандартную гауссову модель макромолекулы (см. п. 6.3 и 6.4) и будем задавать ее конформацию векторной функцией  $r(s) = \{x(s), y(s)\}$ , где  $s$ —длина вдоль цепи ( $r(0) = R_1$  и  $r(s) = R_N$ ). Прежде всего встает чисто геометрический вопрос о способе определения числа оборотов  $n$  для заданной конформации. Обозначим через  $\theta(s) = \arctg [y(s)/x(s)]$  угол между текущим радиусом-вектором  $r(s)$  и фиксированной осью  $x$ . Тогда  $\dot{\theta}(s) \equiv d\theta(s)/ds$  есть элементарный поворот бесконечно малого участка  $ds$  вокруг препятствия, поэтому

$$\int \dot{\theta}(s) ds = \int \frac{xy - yx}{x^2 + y^2} ds = 2\pi n + \theta, \quad (11.3)$$

где точкой над буквой мы обозначаем дифференцирование по  $s$ . Это выражение полезно переписать в виде

$$\int_{r(s)} A(r) dr = 2\pi n + \theta,$$

где интеграл берется вдоль контура цепи в заданной конформации  $r(s)$ , а векторное поле  $A(r)$  определено своими компонен-

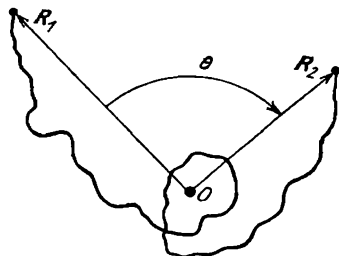


Рис. 1.19. Зацепление полимерной цепи с закрепленными концами за препятствие (точка  $O$ )

тами:

$$A_x = -y/(x^2 + y^2), \quad A_y = x/(x^2 + y^2).$$

Теперь мы можем легко выписать исходное выражение для вероятности  $W_n$ : для этого достаточно в обычном выражении для функции Грина (6.4) ограничить интегрирование только траекториями с заданным числом оборотов  $n$ , т. е. ввести в подынтегральное выражение в (6.4) надлежащую  $\delta$ -функцию:

$$W_n = \int \delta \left( \int A dr - \theta - 2\pi n \right) \exp \left[ - \int \dot{r}^2(s) ds \right] D\mathbf{r}(s).$$

Используем для  $\delta$ -функции интегральное представление

$$\delta(\xi) = (2\pi)^{-1} \int \exp(iv\xi) dv;$$

тогда

$$\begin{aligned} W_n &= (2\pi)^{-1} \int W_v \exp [iv(2\pi n + \theta)] dv, \\ W_v &= \int \exp \left\{ - \int [\dot{r}^2(s) + iv A(\mathbf{r}(s)) \dot{\mathbf{r}}(s)] ds \right\} D\mathbf{r}(s). \end{aligned} \quad (11.4)$$

Напомним о неоднократно обсуждавшейся выше аналогии функций Грина полимерной цепи и квантовой частицы. В рамках этой аналогии выражение (11.4) имеет совершенно ясный смысл — это есть функция Грина заряженной частицы, движущейся в магнитном поле с векторным потенциалом  $A(\mathbf{r})$ . Как функция координат конечной точки она удовлетворяет уравнению Шредингера

$$\partial W_v / \partial N - (a^2/6) (\nabla_r - ivA(\mathbf{r}))^2 W_v = \delta(N) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1). \quad (11.5)$$

Конечно, это уравнение легко получить из континуального интеграла (11.4) и без обращения к квантовой аналогии — так, как это было сделано с формулами (6.26) и (6.28). Решение уравнения (11.5) имеет вид (11.1), (11.2) — в этом можно убедиться просто подстановкой. Обсудим теперь само решение.

Используя различные свойства бесселевых функций, легко установить следующее:

а)  $\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \varphi_n(\theta, z) = 1$ ; если число обходов \*) препятствия произвольно, то это эквивалентно отсутствию топологического ограничения;

б)  $1 > \varphi_n(\theta, z) > 0$ ; это означает, что  $W_n < P_N$ , т. е. введение топологического ограничения уменьшает число допустимых конформаций цепи;

в)  $\varphi_{n=0}(\theta, z) \rightarrow 1$  при  $z \gg 1$ ; это значит, что незацепленная ( $n=0$ ) цепочка становится свободной при удалении ( $z \rightarrow \infty$ ) от препятствия на расстояние больше гауссова размера;

---

\*) Разные знаки  $n$  отвечают обходам в разных направлениях — по ходу и против хода часовой стрелки.



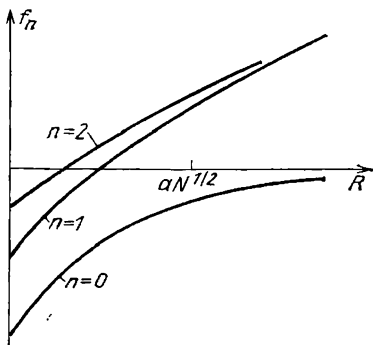
г)  $\varphi_{n \neq 0}(\theta, z) \rightarrow 0$  при  $z \gg 1$  — зацепление ( $n \neq 0$ ) за удаленное препятствие приводит к сильному уменьшению числа возможных конформаций цепи;

д)  $\varphi_n(\theta, z) \rightarrow 0$  при  $n \rightarrow \pm \infty$  — зацепления высокого порядка сильно ограничивают конформационный набор цепи, т. е. энтропийно невыгодны.

Для иллюстрации на рис. 1.20 приведен примерный график зависимости силы, действующей на препятствие со стороны замкнутой полимерной цепи ( $R_1 = R_2$ ,  $\theta = 0$ ), от расстояния  $R$  между препятствием и выделенным звеном цепи. Вычислить эту силу можно по аналогии с (8.1), (8.2). Действительно,

$$-T \ln W_n(R_1 = R_2 = R, \theta = 0, N) = \mathcal{F}_n(R^2/Na^2)$$

есть свободная энергия данного состояния, а величина  $\partial \mathcal{F}_n / \partial R$  равна искомой силе  $f_n$ . Как видно из рис. 1.20, при малых расстояниях сила отрицательна — т. е. находящееся в середине клубка препятствие выталкивается. Более того, незацепленное препятствие ( $f_0 < 0$ ) на любом расстоянии; лишь при  $R \gg aN^{1/2}$  взаимодействие становится исчезающе малым. Напротив, зацепленное кольцо втягивает удаленное препятствие ( $f_n \neq 0 > 0$ ), причем для удаленного препятствия сила слабо зависит от порядка зацепления.



**11.3\*.** Разработка аналитической теории полимерных узлов и зацеплений с использованием известных топологических инвариантов сталкивается с серьезными трудностями.

Из разобранный примера ясно, что исследование узлов и зацеплений требует прежде всего отыскания эффективного топологического инварианта — величины или набора величин, которые достаточно легко было бы определить для любой заданной конформации и которые имели бы совпадающие значения для конформаций одного топологического типа и по возможности различные значения для конформаций разных типов.

Для задачи о зацеплении двух замкнутых полимерных цепей наиболее известен так называемый топологический инвариант Гаусса  $G$ : если два контура  $C_1$  и  $C_2$  задаются функциями  $r_1(s)$  и  $r_2(s)$ , то

$$G(C_1, C_2) = \frac{1}{4\pi} \oint_{C_1} \oint_{C_2} \frac{[dr_1 \times dr_2] \cdot r_{12}}{|r_{12}|^3}, \quad r_{12} \equiv r_1 - r_2. \quad (11.6)$$

Как известно,  $G$  есть алгебраическое (т. е. взятое с учетом направления) число пересечений одного из контуров с поверхностью, натянутой на второй контур. Ясно, что это топологиче-

Рис. 1.20. Сила, действующая на препятствие со стороны полимерного кольца, окружающего препятствие  $n$  раз, как функция расстояния между препятствием и выделенным звеном цепи

ский инвариант. В сущности, именно этот инвариант был использован в предыдущем пункте. (В качестве упражнения читатель может убедиться, что интеграл Гаусса (11.6) действительно дает выражение (11.3) в том частном случае, когда размер одного из контуров стремится к бесконечности.) По аналогии с подходом предыдущего пункта мы могли бы использовать инвариант Гаусса для анализа статистической суммы цепочки с топологическим ограничением в виде произвольного контура  $C_2$ ; это свелось бы снова к уравнению Шредингера (11.5), но с магнитным полем более сложной конфигурации. Истинная трудность состоит, однако, не только (и не столько) в сложном виде уравнения, но и в следующем принципиальном обстоятельстве: существуют разные зацепления с одинаковым значением интеграла Гаусса, поэтому

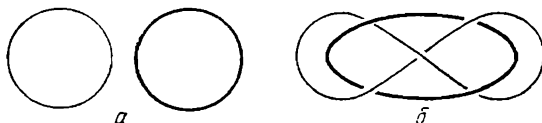


Рис. 1.21. Пример двух зацеплений с одинаковым (нулевым) значением инварианта Гаусса:  $a$ —тривиального;  $b$ —нетривиального

решение уравнения типа (11.5) в общем случае отвечает смеси многих топологически различных зацеплений. Лишь для прямолинейного препятствия число оборотов—полный топологический инвариант, и трудностей не возникает. Простейший пример двух разных (тривиального и нетривиального) зацеплений с одинаковым (нулевым) значением интеграла Гаусса приведен на рис. 1.21.

Надо сказать, что полный топологический инвариант, тем более пригодный в качестве основы аналитической теории, не известен ни для узлов, ни для зацеплений. В машинных экспериментах наиболее эффективным оказалось использование алгебраических (а не интегральных, как  $G$ ) инвариантов, а именно так называемых полиномов Александера; они совпадают лишь для сложных и редко реализующихся узлов (подробнее см. [23]). Приведем некоторые результаты этих расчетов.

**11.4.** Доля незаузленных среди кольцевых макромолекул быстро убывает при увеличении длины цепей сверх нескольких сотен сегментов.

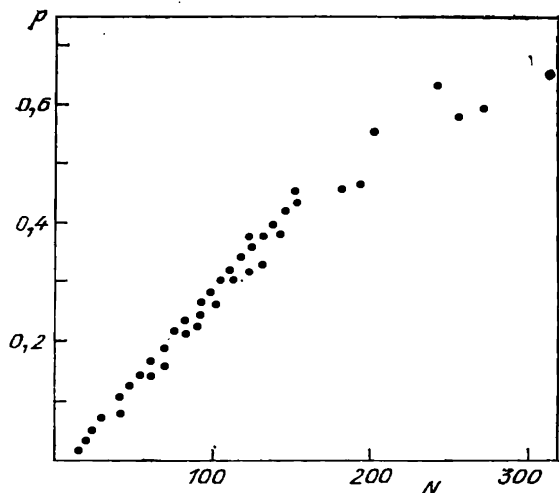
Для короткой замкнутой цепочки вероятность  $p$  заузленного состояния ничтожна, но она растет и стремится к единице при  $N \rightarrow \infty$ . Это проиллюстрировано на рис. 1.22, заимствованном из работы [23]. Очевидно также, что с ростом длины цепи растет доля все более сложных узлов.

Отвлекаясь от модели идеальной цепи, отметим, что вероятность заузления очень резко, как  $\exp(-23d/l)$ , падает с увеличением толщины цепочки  $d$ .

**11.5.** Между кольцевыми цепями существует топологическое взаимодействие; вириальный коэффициент взаимодействия двух незацепленных колец порядка куба радиуса инерции.

Вернемся еще раз к рис. 1.20. Он показывает, что незацепленная за препятствие полимерная цепь сильно отталкивает его; вириальный коэффициент их взаимодействия (в двумерном случае) порядка квадрата гауссова размера цепи  $Na^2$ .

Рис. 1.22. Вероятность получения заузленного состояния при случайном замыкании свободно-сочлененной цепочки нулевой толщины как функция числа сегментов  $N$  (данные машинных экспериментов из обзора [23])



Совершенно аналогичное взаимодействие топологической природы существует между замкнутыми цепями в трехмерном пространстве (М. Д. Франк-Каменецкий и др., 1974). Действительно, рассмотрим две замкнутые не зацепленные друг за друга коль-

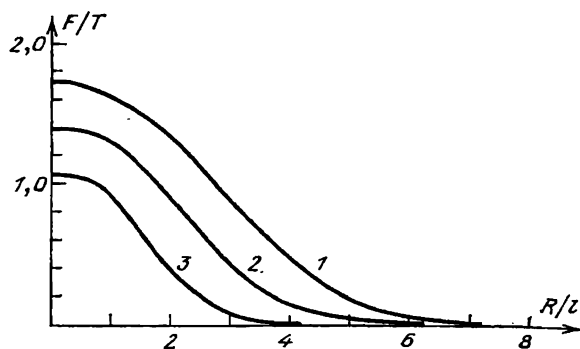


Рис. 1.23. Свободная энергия топологического отталкивания двух замкнутых незаузленных и не зацепленных друг за друга кольцевых свободно-сочлененных цепочек нулевой толщины как функция расстояния между их центрами масс; кривые 1, 2 и 3 отвечают цепочкам из 60, 40 и 20 сегментов.  $l$  — длина сегмента (данные машинных экспериментов из обзора [23])

цевые макромолекулы  $C_1$  и  $C_2$ . Если расстояние между ними велико, то цепи не чувствуют присутствия друг друга и каждая из них реализует полный набор допустимых конформаций. Если же цепи сближаются, то часть конформаций — те, которые отвечают

зацеплению кольцевых макромолекул,— оказываются запрещенными, количество возможных конформаций уменьшается, в результате чего между макромолекулами возникает отталкивание энтропийной природы. На рис. 1.23 изображен полученный в машинном эксперименте [23] «потенциал» отталкивания (т. е. свободная энергия) двух незацепленных кольцевых макромолекул как функция расстояния между их центрами масс. Оказалось, что второй вириальный коэффициент взаимодействия таких макромолекул, который может быть определен при осмотических измерениях разбавленного раствора незацепленных кольцевых полимеров, имеет порядок куба радиуса инерции клубка, т. е. ситуация качественно та же, как если бы кольцевые цепочки взаимодействовали как непроницаемые шары с радиусом порядка размера клубка. Подчеркнем, что описанное взаимодействие имеет топологическую природу и сохраняется даже для бесконечно тонкой идеальной цепи, когда собственный объем макромолекулы равен нулю.

Аналогично можно показать, что при наличии зацепления между замкнутыми макромолекулами возникает эффективное притяжение.

11.6. Для исследования топологических ограничений в концентрированных полимерных системах используется модель «полимерная цепь в решетке препятствий»; кольцевая, не зацепленная за препятствия макромолекула принимает в решетке препятствий сколлапсированную конформацию.

Итак, уже для задачи о топологическом взаимодействии двух замкнутых макромолекул аналитический подход оказывается прак-

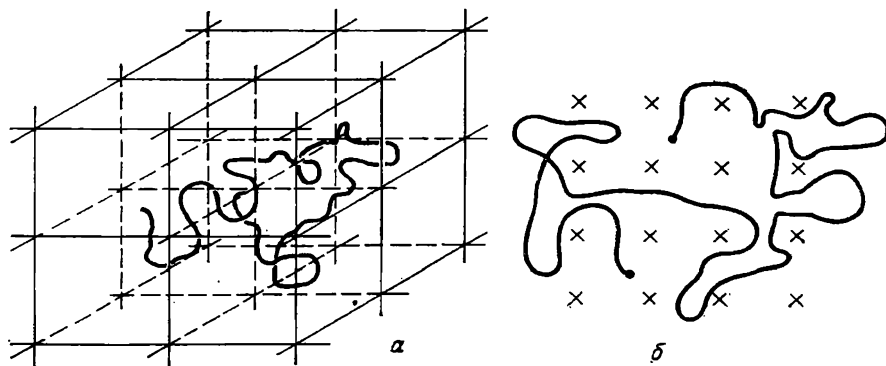


Рис. 1.24. Полимерная цепь в трехмерной (а) и в двумерной (б) решетке препятствий

тически невозможным. Ситуация еще больше усложняется для наиболее интересных случаев, когда в системе имеется много сильно перепутанных друг с другом полимерных цепей, например в концентрированных полимерных растворах или расплавах. Ясно, что для эффективного описания топологических ограниче-

ний в таких системах необходимо использовать приближенные модельные представления.

Одно из таких представлений — модель «полимерная цепь в решетке препятствий». В этой модели предполагается, что полимерная цепь, сильно перепутанная с другими цепями, находится в некоторой эффективной «решетке препятствий» — каркасе прямых, составляющих ребра простой кубической решетки (рис. 1.24); топологические ограничения при этом моделируются тем, что цепь не может пересекать препятствий. На рис. 1.24б изображен двумерный вариант этой модели, когда вместо каркаса прямых мы имеем совокупность точек на плоскости, непересекаемых для полимерной цепи.

Математическое описание модели «полимерная цепь в решетке препятствий» облегчается ее связью с блужданиями или цепочками, размещенными на дереве Кэли (п. 10.3). Эту связь проще всего понять для ломаных линий с вершинами в центрах ячеек решетки препятствий. Действительно, при блуждании как вдоль этих ломаных, так и по дереву Кэли в каждой вершине можно пойти либо назад, либо в некотором фиксированном числе  $z-1$  направлений вперед. При этом каждой ячейке исходной решетки отвечает бесконечное множество вершин дерева Кэли, что соответствует бесконечному множеству топологически различных путей из начальной ячейки в данную.

Конечная точка изображающего блуждания на дереве Кэли играет роль топологического инварианта для цепи в решетке препятствий; другими эквивалентными словами можно сказать, что топологическим инвариантом является так называемый примитивный путь — кратчайшая из топологически эквивалентных цепи ломаных с вершинами в центрах ячеек и с концами в точках концов цепи.

В качестве примера обсудим кратко конформацию кольцевой цепи, находящейся в решетке препятствий, но не зацепленной ни за одно из препятствий. В этом случае длина примитивного пути равна нулю, т. е. цепь изображается замкнутым блужданием на дереве Кэли (точки на рис. 1.15б). Физически это значит, что замкнутая цепь в решетке препятствий оказывается как бы сложенной вдвое, а такая двойная цепь — аналогичной случайно разветвленной. Следовательно, ее размер можно оценить по формуле (10.9). При этом характерное расстояние между ветвлениями порядка  $n \sim (c/a)^2$  — это длина гауссовой цепочки в ячейке размером  $c$ . Поэтому для радиуса инерции не зацепленной за препятствия кольцевой макромолекулы имеем

$$s^2 \sim N^{1/2} ca. \quad (11.7)$$

Как видим, решетка препятствий очень сильно сжимает кольцевую цепь: в решетке  $s \sim N^{1/2}$  (11.7), а без решетки  $s \sim N^{1/2}$  (10.4).

## Глава 2

### ПОЛИМЕРНЫЕ ЦЕПИ С ОБЪЕМНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ: ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И МЕТОДЫ

По сравнению с идеальной макромолекулой свойства реальных полимерных систем с объемными взаимодействиями несравненно богаче и разнообразнее. Именно они представляют наибольший интерес и с теоретической, и с практической точки зрения. Однако, как правило, прямому теоретическому исследованию из первых принципов объемные эффекты не поддаются. В этой ситуации, как всегда в теоретической физике, решающую роль приобретает выбор удачных моделей исследуемого объекта и разработка соответствующих модельных представлений — по существу того языка, которым следует потом описывать сам объект.

#### § 12. Модели полимерных цепей для описания систем с объемными взаимодействиями

*12.1. Многие типичные объемные эффекты разыгрываются на больших пространственных масштабах и потому универсальны — не зависят от деталей конкретного строения цепей.*

Выше мы использовали целый ряд моделей идеальных цепей — свободно-сочлененную, с фиксированным валентным углом, персистентную и т. д. В рамках любой из этих моделей можно ввести и объемные взаимодействия.

При рассмотрении моделей полимерных цепей всегда возникают вопросы: как соотносятся эти модели между собой и с реальными цепями; насколько чувствительны теоретические результаты к выбору конкретной модели цепи? Ясно, что реальные полимеры имеют лишь ограниченное сходство с любой схематической моделью. К ответам на эти вопросы мы будем много раз возвращаться в ходе дальнейшего изложения. Но уже сейчас скажем, что имеется широкий круг условий, когда поведение макромолекул универсально, т. е. не зависит от их локальной химической структуры — а следовательно, не зависит и от выбора модели. При таких условиях, выбирая модель, можно исходить из удобства ее математического описания. Как правило, наилучшими с этой точки зрения оказываются стандартная гауссова и решеточная модели.

**12.2. Объемные взаимодействия в стандартной модели бусинок** характеризуются сильным отталкиванием на малых расстояниях и притяжением на больших расстояниях.

Стандартная гауссова модель бусинок, изображенная на рис. 1.6б, представляет собой цепочку взаимодействующих сферически-симметричных бусинок, нанизанных на бестелесную нить с гауссовыми корреляциями положений соседних звеньев (4.14). С точки зрения объемных взаимодействий каждая бусинка является как бы представителем отрезка цепи длиной порядка  $a$ . Хотя центральный, т. е. зависящий только от расстояния между центрами, потенциал взаимодействия между такими бусинками имеет лишь условный смысл, но тем не менее качественно вполне ясно, что потенциал этот должен грубо соответствовать рис. 2.1: малым масштабам за счет наличия у звеньев собственного объема должно соответствовать отталкивание ( $du/dr < 0$ ), на больших расстояниях бусинки должны притягиваться ван-дер-ваальсовыми силами ( $du/dr > 0$ ).

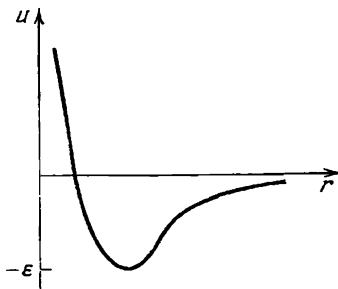


Рис. 2.1. Типичный потенциал взаимодействия между звеньями стандартной модели

Здесь необходимо оговорить еще следующее. В полимерных растворах, помимо взаимодействия между звеньями полимерных цепей, имеется также взаимодействие между звеньями и молекулами растворителя. Однако в большинстве случаев, когда речь идет о полимерных растворах, мы будем говорить о взаимодействии звеньев, как бы игнорируя присутствие молекул растворителя. При этом мы будем иметь в виду, что это эффективное взаимодействие, перенормированное присутствием растворителя. Соответственно потенциал  $u(r)$  на рис. 2.1 есть потенциал эффективного взаимодействия с учетом молекул растворителя.

Конечно, существуют эффекты, которые в принципе не улавливаются стандартной моделью бусинок, например ориентационное жидкокристаллическое упорядочение сегментов полимерных цепей. Некоторые такие явления мы обсудим ниже, но в основном, как это и принято в современной литературе по физике полимеров, теорию равновесных объемных эффектов мы будем обсуждать в терминах стандартной модели. Для области универсального поведения полимерных систем будет указан способ построения (т. е. отыскания параметров) стандартной гауссовой модели, эквивалентной любой другой модели полимерной цепи.

**12.3. Макроскопическое описание объемных взаимодействий** дается термодинамическими характеристиками системы разорванных звеньев.

Хорошо известно, что прямое вычисление термодинамических величин системы взаимодействующих частиц, как правило, неосу-

ществимо даже для простейшего потенциала взаимодействия типа рис. 2.1. Ясно, что попытка такого вычисления бесперспективна и для полимерных систем. Выход из этого затруднения может быть основан на представлении о системе разорванных звеньев—статистической системе частиц, не связанных в полимерную цепь, но взаимодействующих объемными взаимодействиями. Для стандартной гауссовой модели система разорванных звеньев—это просто система бусинок, взаимодействующих с потенциалом  $u(r)$ .

Формально сказанное можно выразить так. Распределение Гиббса для полимерной системы есть

$$\rho(\Gamma) = \exp(-E(\Gamma)/T) \text{P}g_j, \quad (12.1)$$

где  $g_j$ —«связи» (см. (4.4)), а  $E(\Gamma)$ —«взаимодействия», т. е. энергия объемных взаимодействий в микроконфигурации  $\Gamma$  (например, для стандартной гауссовой модели  $E(\Gamma) = \sum u(x_i - x_j)$ ). Системой разорванных звеньев называется система с распределением Гиббса вида

$$\rho'(\Gamma) = \exp(-E(\Gamma)/T). \quad (12.2)$$

В статистической физике макромолекул описание объемных взаимодействий часто производится в терминах термодинамических характеристик системы разорванных звеньев, которые считаются известными. Нахождение таких характеристик есть задача статистической физики обычных (неполимерных) газов и жидкостей.

*12.4. В полимерных системах умеренной концентрации объемные взаимодействия сводятся к относительно редким столкновениям звеньев и описываются вириальными коэффициентами системы разорванных звеньев.*

Оценка (5.8) плотности гауссова клубка говорит о том, что разреженность характерна для многих полимерных систем. Но для разреженных систем, как известно из физики реальных газов или разбавленных растворов (см., например, [24]), можно разложить термодинамические функции в ряд по степеням числа частиц в единице объема  $n$  (так называемое вириальное разложение). Например, для свободной энергии  $F$  и давления реального газа  $p$  это разложение имеет вид

$$\begin{aligned} F &= F_{\text{id}} + F_{\text{int}}, & F_{\text{int}} &= NT(nB + n^2C + \dots), \\ p &= nT(1 + nB + 2n^2C + \dots), \end{aligned} \quad (12.3)$$

где  $N$ —число частиц в системе,  $F_{\text{id}}$ —часть свободной энергии, соответствующая идеальному газу  $N$  частиц,  $F_{\text{int}}$ —вклад взаимодействий в свободную энергию, а  $B$  и  $C$ —коэффициенты разложения, называемые вириальными коэффициентами ( $B$ —второй вириальный коэффициент,  $C$ —третий и т. д.). Эти коэффициенты полностью определяются видом потенциала взаимодействия частиц  $u(r)$ . Например, для второго вириального коэффициента взаимодействия точечных частиц справедливо соотношение

$$B(T) = (1/2) \int \{1 - \exp[-u(r)/T]\} d^3r. \quad (12.4)$$



Аналогичными, более громоздкими формулами даются также третий и последующие вириальные коэффициенты. Слагаемые, пропорциональные коэффициенту  $B$  в равенствах (12.3), описывают вклад парных столкновений (с участием двух частиц) в термодинамические характеристики системы, слагаемые, пропорциональные  $C$ , — вклад тройных столкновений и т. д.

В соответствии с рассмотрением п. 12.3 описание полимерных систем с относительно небольшими значениями  $n$  (в силу оценки (5.8) к этому классу относится широкий круг систем) может быть проведено в терминах вириальных коэффициентов системы разорванных звеньев.

При рассмотрении концентрированных полимерных систем используются и другие характеристики системы разорванных звеньев (§ 15).

Для дальнейшего полезно привести оценки величины  $B$  (12.4) при различных температурах для потенциала взаимодействия, показанного на рис. 2.1. При высокой температуре ( $T \gg \epsilon$ ) притягивательная (отрицательная) часть потенциала  $u(r)$  не существенна, и соотношение (12.4) дает  $B \sim v$ , где  $v$  — так называемый исключенный объем частицы\*). С понижением температуры второе слагаемое в подынтегральном выражении в равенстве (12.4) становится все более существенным, значение  $B$  уменьшается, и при некоторой температуре, которую принято обозначать  $\theta$ , величина  $B$  линейно по  $T - \theta$  обращается в нуль и становится отрицательной при  $T < \theta$ :

$$B \sim \begin{cases} v\tau & \text{при } \tau \leq 1, \\ v & \text{при } \tau \geq 1, \end{cases} \quad \tau \equiv (T - \theta)/\theta. \quad (12.5)$$

12.5. Решеточная модель бывает удобна как при некоторых аналитических расчетах, так и при моделировании полимерных систем на ЭВМ.

Особенно широко решеточные модели использовались на начальном этапе развития теории объемных взаимодействий в полимерных системах, в частности, в работах П. Флори. И сейчас многие теоретические и экспериментальные результаты формулируются в терминах решеточных моделей типа Флори. В этих моделях полимерная цепь представляется в виде траектории случайного блуждания по ребрам какой-либо пространственной решетки (рис. 2.2). Объемные взаимодействия в простейшем слу-

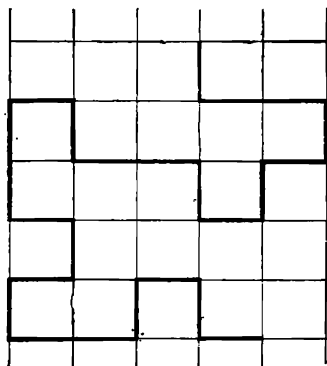


Рис. 2.2. Решеточная модель полимерной цепи

\*) Величина  $v$  совпадает с обычным объемом для изотропных бусинок стандартной гауссовой модели; для резко анизотропных молекул, например для стержневидных, значения  $v$  сильно отличаются от геометрического объема (п. 13.8).

чае задаются условием самонепересекаемости блуждания, т. е. запретом двукратного посещения цепью одного и того же узла решетки (отталкивание) и приписыванием энергии  $-\varepsilon < 0$  каждой паре несоседних по цепи звеньев, разделенных одним ребром решетки (притяжение).

### § 13. Основные понятия теории объемных взаимодействий в полимерных системах

*13.1. Простейшее проявление объемных взаимодействий — набухание или сжатие одиночного полимерного клубка.*

Изложение физики объемных эффектов нам будет удобно начать с обсуждения элементарных теоретических соображений, предложенных П. Флори еще в 1949 г. и относящихся к простейшей в принципе проблеме одной полимерной цепи. Следует сразу же подчеркнуть, что теория Флори далеко не строгая; для многих величин предсказания этой теории неточны. Тем не менее многие основные качественные эффекты теория Флори улавливает правильно, она очень проста и допускает много содержательных обобщений — предварительное знакомство с ней позволит нам в данной главе просто и наглядно ввести основные понятия и охарактеризовать методы теории объемных взаимодействий. После этого в гл. 3 мы вернемся к проблеме одной цепи и изложим соответствующую последовательную теорию.

Основной характеристикой объемного состояния одиночной полимерной цепи является ее пространственный размер, например среднеквадратичный радиус инерции  $s^2$ ; удобно отнести эту величину к аналогичному размеру идеального гауссова клубка:

$$\alpha^2 = s^2/s_0^2. \quad (13.1)$$

Величина  $\alpha$  непосредственно характеризует роль объемных взаимодействий. Клубок с  $\alpha > 1$  является набухшим относительно гауссова размера, с  $\alpha < 1$  — сжатым. Тем не менее по традиции во всех случаях величина  $\alpha$  называется параметром набухания полимерной цепи.

*13.2. Согласно Флори, равновесная степень набухания полимерного клубка определяется балансом эффектов объемных взаимодействий и полимерной энтропийной упругости.*

Следуя Флори, запишем свободную энергию  $F(\alpha)$  полимерного клубка, набухшего в  $\alpha$  раз, в виде суммы двух слагаемых

$$F(\alpha) = F_{e1}(\alpha) + F_{int}(\alpha), \quad (13.2)$$

соответствующих энтропийной упругости цепочки ( $F_{e1}$ ) и объемным взаимодействиям звеньев ( $F_{int}$ ).

Свободная энергия упругой деформации клубка  $F_{e1}(\alpha)$  была нами уже вычислена в п. 8.1 для растяжения и в п. 7.1 — для сжатия. Согласно (8.1) и (7.2), опуская константы и числовые

множители, имеем

$$F_{e1}(\alpha)/T \sim \begin{cases} s^2/N\alpha^2 \sim \alpha^2, & \alpha > 1, \\ N\alpha^2/s^3 \sim \alpha^{-2}, & \alpha < 1. \end{cases}$$

Естественно объединить эти результаты простейшей интерполяционной формулой

$$F_{e1}(\alpha)/T \sim \alpha^3 + 1/\alpha^2, \quad (13.3)$$

имеющей правильные асимптотики в обоих предельных случаях,  $\alpha \gg 1$  и  $\alpha \ll 1$ .

Поскольку средняя концентрация звеньев в клубке невелика (п. 5.2), вклад объемных взаимодействий в свободную энергию цепочки  $F_{int}$  естественно оценить с помощью вириального разложения по степеням концентрации (12.3). Представляя себе клубок как размазанное облако звеньев, распределенных в объеме  $\sim s^3 \sim \alpha^3 N^{3/2} \alpha^3$  с концентрацией  $\sim N/s^3$ , получим согласно (12.3)

$$F_{int}(\alpha)/T \sim s^3 B (N/s^3)^2 + s^3 C (N/s^3)^3 + \dots \sim \\ \sim (BN^{1/2}/\alpha^3) \alpha^{-3} + (C/\alpha^6) \alpha^{-6} + \dots \quad (13.4)$$

Равновесное значение параметра набухания клубка  $\alpha$  должно определяться из условия минимума по  $\alpha$  суммарной свободной энергии (13.2) со слагаемыми (13.3) и (13.4). Минимизируя, получим

$$\alpha^5 - \alpha = (BN^{1/2}/\alpha^3) + (C/\alpha^6) \alpha^{-3}. \quad (13.5)$$

Уравнение (13.5) легко проанализировать во всех интересных предельных случаях.

**13.3.** Клубок набухает, если между звеньями превалирует отталкивание, в этом случае размер клубка  $s$  зависит от длины цепи  $N$  как  $s \sim N^{3/5}$ ; клубок сжимается, если превалирует притяжение, при этом  $s \sim N^{1/3}$ ; вблизи  $\theta$ -точки притяжение и отталкивание компенсируются, клубок гауссов,  $s \sim N^{1/2}$ .

Рассмотрим сначала режим сильного набухания клубка  $\alpha \gg 1$ , он реализуется при  $B > 0$  и  $N \gg 1$ . В этом случае можно пренебречь вторыми слагаемыми в обеих частях равенства (13.5) и, учитывая оценку (12.5) для  $B$ , получить

$$\alpha \sim (BN^{1/2}/\alpha^3)^{1/5} \sim N^{1/10} \tau^{1/5} (v/\alpha^3)^{1/5}. \quad (13.6)$$

Соответственно для размера клубка  $s \sim \alpha a N^{1/2}$  имеем

$$s \sim a N^{3/5} \tau^{1/5} (v/\alpha^3)^{1/5}. \quad (13.7)$$

Существенно, что при  $N \gg 1$  размер набухшего клубка оказывается намного больше гауссова размера  $s_0 \sim a N^{1/2}$ :  $N^{3/5} \gg N^{1/2}$  при  $N \gg 1$ . Соответственно если  $B > 0$ , т. е. если между звеньями имеется хотя бы слабое отталкивание (или отталкивание слабо превалирует над притяжением), то достаточно длинная цепочка обязательно формирует сильно набухший клубок—это есть следствие податливости клубка, его модуль упругости порядка  $1/N$

(п. 8.1), т. е. очень мал. Последовательная теория набухших клубков будет предметом обсуждения § 17—19.

Обратимся теперь к противоположному предельному режиму \*) сильно сжатой цепочки ( $\alpha \ll 1$ ); этот режим реализуется при  $B < 0$  и  $N \gg 1$ . В таком случае можно пренебречь обоими слагаемыми в левой части равенства (13.5) и получить для параметра набухания

$$\alpha \sim (-BN^{1/2}a^3/C)^{-1/3} \quad (13.8)$$

или для размера цепочки

$$s \sim N^{1/3} (-B/C)^{-1/3}. \quad (13.9)$$

Отсюда, поскольку  $N^{1/3} \ll N^{1/2}$  при  $N \gg 1$ , можно сделать вывод, что длинная цепочка с притягивающимися звеньями очень сильно сжимается или, как говорят, коллапсирует. На самом деле это означает (подробнее см. § 20—22), что цепочка оказывается в состоянии не клубка, а глобулы. Физический смысл результата  $s \sim N^{1/3}$  (13.9) очень прост: он означает, что концентрация звеньев в глобуле  $N/s^3 \sim -B/C$  не зависит от  $N$ , т. е. глобула представляет собой, грубо говоря, однородный шар.

Для наглядности на рис. 2.3 приведены полученные моделированием на ЭВМ одна типично клубковая (рис. 2.3, левый, см. также рис. 1.7) и одна типично глобулярная (справа) конформации свободно-сочлененной цепочки из 626 звеньев.

Наконец, из формулы (13.5) легко найти условие, при котором размеры реального и идеального клубков совпадают: очевидно, что  $\alpha = 1$  при

$$B \sim -(C/a^3)N^{-1/2}, \quad (13.10)$$

т. е. согласно (12.5) при  $|\tau| \sim N^{-1/2} \ll 1$ . Напомним, что  $\tau$ —это относительное отклонение от той температуры  $\theta$ , при которой  $B$  обращается в нуль. Таким образом, для длинной цепочки ( $N \gg 1$ ) размеры реального и идеального клубков совпадают в непосредственной близости к  $\theta$ -температуре (см. также п. 14.4).

Согласно представлениям, которые были впервые введены в теорию полимерных растворов П. Флори, последний результат справедлив не только для общих размеров, но и для других характеристик клубка: вблизи  $\theta$ -температуры реальная полимерная цепь с взаимодействующими звеньями ведет себя как идеальный гауссов клубок. Этот вывод выглядит довольно неожиданно. Действительно, для обычного реального газа или реального раствора тоже существует такая температура, при которой обращается в нуль второй вириальный коэффициент взаимодействия молекул; эта температура называется точкой Бойля. В точке Бойля парные столкновения молекул не дают никакого вклада в термо-

\*) П. Флори в 1949 г. была построена изложенная выше теория набухания клубка, обобщение теории Флори на случай сжатия впервые исследовалось О. Б. Птицыным и Ю. Е. Эйзнером (1965), к окончательной форме это обобщение приведено Т. М. Бирштейн и В. А. Прямыцыным (1987).

динамические функции газа, скажем, в давление (12.3). Однако газ (или раствор) в точке Бойля отнюдь не оказывается идеальным, потому что тройные (и большей кратности) столкновения остаются существенными.

Почему же полимерный клубок в  $\theta$ -условиях выглядит как идеальный? Оказывается, что возможность почти полной компенсации притяжения и отталкивания при определенном значении температуры  $T = \theta$  (как говорят, в  $\theta$ -точке) обусловлена самим фактом связанности мономерных звеньев в линейную цепь.

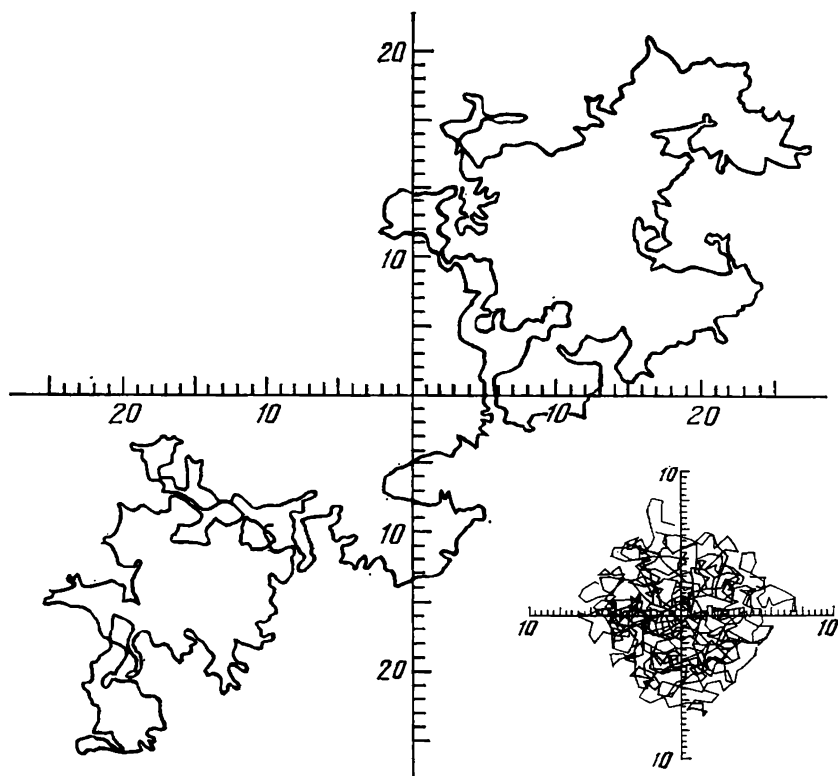


Рис. 2.3. Типичные конформации свободно-сочлененной цепи из 626 звеньев единичной длины в клубковом и глобулярном состояниях. Иллюстрация получена при моделировании на ЭВМ; любезно предоставлена Н. К. Балабаевым

**13.4. Возможность идеального поведения реальной полимерной цепи при определенных  $\theta$ -условиях обусловлена тем, что в полимерном клубке объемные взаимодействия сводятся к парным столкновениям звеньев.**

Чтобы получить наглядное качественное понимание природы идеальности полимерного клубка в  $\theta$ -условиях, оказывается полез-

ным оценить числа происходящих в клубке столкновений между звеньями.

Мы знаем, что размер гауссова клубка (п. 5.1) порядка среднего расстояния между концами идеальной цепи, т. е. согласно (4.15)  $R \sim aN^{1/2}$ . Соответственно объем клубка  $V \sim R^3 \sim a^3 N^{3/2}$ . Но, как уже говорилось и как видно из рис. 2.3, полимерная цепь далеко не заполняет объем клубка. Если собственный объем звена обозначить через  $v$ , то для доли объема, занятого звеньями внутри клубка, легко получить

$$\Phi \sim Nv/V \sim Nv/(N^{3/2}a^3) \sim N^{-1/2}(v/a^3) \ll 1.$$

Таким образом, для длинной полимерной цепи ( $N \gg 1$ ) объемная доля полимера в клубке очень мала.

Чтобы оценить число одновременно происходящих столкновений звеньев в объеме полимерного клубка, будем представлять себе клубок облаком независимых частиц—звеньев, распределенных по объему  $V$ . Сделаем мгновенную фотографию (конечно, пространственную) такого облака и посмотрим, сколько частиц участвовало в этот момент в столкновениях по две, по три и т. д. Число двойных (т. е. бинарных) столкновений можно оценить так: имеется  $N$  частиц, возле каждой с вероятностью  $\Phi$  имеется партнер; следовательно, число двойных столкновений порядка  $N\Phi$ . Аналогично число тройных столкновений порядка  $N\Phi^2$  и т. д. Число  $p$ -кратных столкновений равно

$$N_p^0 \sim N\Phi^{p-1} \sim N^{(3-p)/2}(v/a^3)^{p-1}. \quad \text{[(13.11)]}$$

Как видим, число одновременно происходящих бинарных столкновений звеньев в гауссовом клубке оказывается порядка  $N^{1/2}$ : хотя оно и мало по сравнению с  $N$ , т. е. каждое отдельное звено сталкивается редко, но очень велико по сравнению с единицей. Число тройных столкновений порядка единицы на весь клубок. Число же столкновений всех больших кратностей очень мало ( $\sim N^{-1/2}$ ), т. е. такие столкновения редки и несущественны не только для любого звена, но и для всего клубка.

После сказанного становится понятно, что в набухшем полимерном клубке, в котором концентрация звеньев еще меньше, чем в гауссовом, существенны только парные столкновения—и именно поэтому параметр набухания клубка (13.6) определяется одним только вторым вириальным коэффициентом взаимодействия звеньев. Отсюда же ясна и причина того, почему режим набухания реализуется именно при  $B > 0$ , т. е. при превалировании отталкивания над притяжением в парных взаимодействиях.

Если же притяжение и отталкивание компенсируют друг друга в парных столкновениях, т. е.  $B \approx 0$  (ср. (13.10)), то бесконечная цепочка оказывается идеальной—несколько (порядка единицы) тройных столкновений не могут существенно повлиять на очень длинную цепь.

Наконец, если клубок сжимается относительно гауссовых  $\theta$ -размеров, то число тройных столкновений возрастает, они ста-

новятся существенными — и соответственно свойства умеренно сжатой (глобулярной) цепочки определяются не одним, а двумя вириальными коэффициентами взаимодействия звеньев — вторым и третьим (ср. (13.9)).

Если притяжение звеньев велико, сжатие макромолекулы может быть столь значительным, что вириальное разложение (12.3) для  $F_{\text{int}}$  окажется неприменимым; в этих случаях для описания глобулярного состояния необходимо знать более сложные термодинамические характеристики системы разорванных звеньев (п. 12.3), а не только вириальные коэффициенты.

**13.5.**  $\theta$ -точка разделяет режимы хорошего и плохого растворителей.

Фундаментальное понятие  $\theta$ -точки мы пояснили выше для случая одиночной полимерной цепи. В системе многих цепей при не слишком большой концентрации (когда доля занятого звеньями объема намного меньше единицы,  $\Phi \ll 1$ ) объемные взаимодействия тоже сводятся к столкновениям звеньев и потому описываются в терминах соответствующих вириальных коэффициентов. Такая система реализуется обычно в среде низкомолекулярного растворителя; при этом весь характер объемных взаимодействий звеньев полимера, в частности значения вириальных коэффициентов, определяется, естественно, не только температурой, но еще составом и состоянием растворителя.

Если в данных условиях  $B > 0$ , т. е. звенья в основном отталкиваются друг от друга, то не только отдельный клубок набухает, но и разные клубки не стремятся контактировать друг с другом, так что полимер растворяется. Такая ситуация называется режимом хорошего растворителя.

Напротив, если в рассматриваемых условиях  $B < 0$ , т. е. превалирует притяжение звеньев, то не только отдельная цепочка сжимается, но и разные цепи склонны слипаться друг с другом, т. е. в полимерном растворе достаточной концентрации выпадает осадок. Такая ситуация называется режимом плохого растворителя или осадителя.

В простых случаях режиму хорошего растворителя отвечают температуры выше  $\theta$  ( $T > \theta$ ), плохому — ниже  $\theta$  ( $T < \theta$ ). Однако из-за зависимости свойств самого растворителя от температуры возможны более сложные случаи, с обратной последовательностью смены качества растворителя с температурой, с несколькими  $\theta$ -точками и т. д. Качество растворителя можно изменять, проходя в том числе и  $\theta$ -условия, изменением не только его температуры, но также и состава.

Для конкретности и краткости ниже мы будем говорить о  $\theta$ -точке как о  $\theta$ -температуре, а об условиях хорошего или плохого растворителя — как о случаях соответственно высокой ( $T > \theta$ ) или низкой ( $T < \theta$ ) температур.

**13.6.** *Свойства полимерного клубка в хорошем растворителе универсальны: кроме длины цепи и жесткости (куновского сегмента) они зависят только от одной интегральной характеристики*

*объемных взаимодействий—второго вириального коэффициента взаимодействия звеньев.*

Из приведенного выше рассмотрения следует, что конформационные характеристики макромолекул при  $T \geq \theta$  не зависят от детального вида эффективного потенциала объемных взаимодействий  $u(r)$ , в том числе и от деталей структуры растворителя, а определяются лишь одним параметром  $B$ . Таким образом, мы ожидаем, что в режиме хорошего растворителя объемные эффекты в клубке универсальным образом определяются величиной  $B$  независимо от конкретного характера тех сил, которые формируют этот вириальный коэффициент. С другой стороны, согласно п. 4.5 свойства клубка, не связанные с объемными взаимодействиями, универсальным образом зависят лишь от двух величин—контурной длины и эффективного сегмента или, в терминах стандартной гауссовой модели, от числа звеньев  $N$  и расстояния между соседними по цепи звеньями  $a$ .

Таким образом, все свойства клубка определяются лишь тремя параметрами  $N$ ,  $a$ ,  $B$ . Более того, из соображений размерности следует, что влияние объемных взаимодействий на свойства клубка может выражаться только через единственную безразмерную комбинацию параметров  $B/a^3$ . Сопоставляя это заключение с оценкой (13.11) (см. также (12.5)), естественно предположить, что свойства клубка, связанные с объемными взаимодействиями, должны универсальным образом зависеть от параметра  $z \sim \mathcal{N}_2 \sim \sim N^{1/2}B/a^3$ , характеризующего число бинарных столкновений в клубке и приписывающего каждому столкновению статистический вес  $B$ . Именно так получается в теории Флори (см. формулы (13.5) и (13.6)). Строгое доказательство указанного предположения содержится в § 14.

Итак, любая конформационная характеристика клубка, связанная с влиянием объемных эффектов, например параметр набухания (13.1), зависит только от комбинации параметров  $z$ :

$$\alpha^2 = \alpha^2(z), \quad z \equiv 2(3/2\pi)^{3/2} N^{1/2}B/a^3 \quad (13.12)$$

(удобство выбранного числового коэффициента в определении  $z$  станет ясно ниже). Аналогично через  $z$  выражается любая другая аналогичная характеристика, например  $\langle R^p \rangle / \langle R^p \rangle_0$ , с  $p \neq 2$ .

С другой стороны, характеристики клубка, не связанные с объемными взаимодействиями, зависят от параметров  $N$  и  $a$  в комбинации  $Na^2$  (п. 4.5).

В силу сказанного, о теории разбавленных полимерных растворов в хорошем растворителе часто говорят как о двухпараметрической теории: все макроскопические конформационные характеристики суть функции двух комбинаций параметров  $Na^2$  и  $z \sim N^{1/2}B/a^3$ . В частности, экспериментально можно измерить только эти комбинации, а не сами параметры  $N$ ,  $a$  и  $B$  (см. ниже п. 13.8).

13.7. *Свойства полимерной цепи в плохом растворителе при умеренном удалении от  $\theta$ -точки сохраняют многие черты универ-*



сальности: кроме длины цепи и жесткости (куновского сегмента) они зависят от двух интегральных характеристик объемных взаимодействий — второго и третьего вириальных коэффициентов взаимодействия звеньев.

При переходе через  $\theta$ -точку в область плохого растворителя, как мы видели, становятся существенными тройные столкновения, и, соответственно, наряду с параметрами  $N$ ,  $a$ ,  $B$  конформационные характеристики макромолекулы начинают зависеть еще от третьего вириального коэффициента  $C$ . Тем самым свойства полимера становятся менее универсальными, чем в хорошем или  $\theta$ -растворителе, но все же из всех характеристик объемных взаимодействий (потенциала  $u(r)$ , свойств растворителя и т. д.) существенными остаются только две интегральные величины  $B$  и  $C$  (если мы находимся вблизи  $\theta$ -температуры, т. е. притяжение звеньев не слишком сильное).

Коль скоро зависимость конформационных характеристик полимера от  $B$  определяется только комбинацией параметров  $z$  (13.12), пропорциональной числу парных столкновений и приписывающей каждому из них статистический вес  $B$ , то третий вириальный коэффициент  $C$  должен входить в аналогичной комбинации  $C/a^6$ , пропорциональной числу тройных столкновений с весом  $C$ .

Соответственно теория полимерного раствора в плохом растворителе недалеко от  $\theta$ -точки может быть названа трехпараметрической: все макроскопические конформационные характеристики суть функции трех комбинаций параметров  $Na^2$ ,  $z \sim N^{1/2}B/a^3$  и  $C/a^6$ . В частности, и экспериментально могут быть измерены только эти комбинации параметров.

**13.8.** *В области универсальности для каждого полимера можно подобрать стандартную модель «бусинок на нити» с надлежащими параметрами.*

Свойство универсальности означает, что в соответствующих условиях поведение всех полимеров одинаково и, в частности, такое же, как у простейшей стандартной модели бусинок. Например, размер любой полимерной цепочки в хорошем, плохом и  $\theta$ -растворителе пропорционален молекулярной массе в степенях соответственно  $3/5$  (13.7),  $1/3$  (13.9) и  $1/2$  (4.12).

С теоретической точки зрения это означает, что в области универсальности можно изучать одну только простейшую модель полимерной цепи, стандартную модель бусинок, и это не является ограничением общности. Однако здесь необходимо поставить вопрос: как выбирать значения параметров стандартной модели?

В принципе ответ на этот вопрос ясен: параметры должны быть таковы, чтобы значения любых наблюдаемых макроскопических характеристик стандартной модели бусинок совпадали со значениями соответствующих величин для исходного реального или сложного модельного полимера. Как ясно из сказанного в предыдущих пунктах, все макроскопические конформационные характеристики модели бусинок определяются тремя величинами —  $Na^2$ ,  $N^{1/2}B/a^3$  и  $C/a^6$ , поэтому достаточно потребовать совпаде-

ния именно этих величин, если, конечно, их удастся так или иначе найти для исходного полимера.

В некоторых случаях может оказаться проще определить для исходного полимера какие-либо три макроскопические характеристики, например размер одиночной цепи в хорошем, плохом и  $\theta$ -растворителе; параметры  $Na^2$ ,  $N^{1/2}B/a^3$  и  $C/a^6$  можно найти тогда из условия совпадения этих макроскопических характеристик для модели бусинок и для исходного полимера.

Следует подчеркнуть, что, определив так или иначе основные величины  $Na^2$ ,  $N^{1/2}B/a^3$  и  $C/a^6$ , мы наложим только три условия на те четыре параметра,  $N$ ,  $a$ ,  $B$ ,  $C$ , которые нужны для полного задания стандартной модели бусинок. Следовательно, один из параметров можно задать произвольно. Это соответствует произволу в разбиении исходной цепи на элементарные звенья, т. е. в выборе  $N$ . Но после определенного выбора  $N$  параметры  $a$ ,  $B$ ,  $C$  определяются уже однозначно.

Проиллюстрируем сказанное решением следующей простой, но важной задачи. Пусть у нас имеется персистентная (т. е. однородно-упругая, п. 3.4) модель макромолекулы с параметрами  $L$  (полная контурная длина),  $l$  (длина эффективного куновского сегмента),  $d$  (толщина или диаметр) и  $\tau$  (относительное отклонение от  $\theta$ -точки). Требуется построить соответствующую стандартную модель бусинок, т. е. определить ее параметры.

Начнем с разбиения цепи на звенья, т. е. с выбора  $N$ . В большинстве приложений наиболее удобно считать звеном участок цепи длиной порядка  $d$ —в этом случае число звеньев в цепи  $L/d$  и число звеньев в единице объема раствора связаны соответственно с молекулярной массой и весовой концентрацией полимера (т. е. с легко измеряемыми величинами) множителями, определяемыми только свойствами мономерных звеньев, но не цепи. Назовем такое разбиение первым. Второе естественное разбиение, удобное в некоторых теоретических расчетах, соответствует звеньям длиной порядка  $l$ . Таким образом,

$$N_1 = L/d, \quad N_2 = L/l. \quad (13.13)$$

Поскольку средний квадрат расстояния между концами персистентной цепи равен (3.3)  $Ll$ , а цепи бусинок (4.12)  $Na^2$ , то должно быть

$$Ll = N_1 a_1^2 = N_2 a_2^2,$$

т. е.

$$a_1 = (ld)^{1/2}, \quad a_2 = l. \quad (13.14)$$

Рассмотрим сначала первое разбиение. Поскольку у звеньев в этом случае все размеры порядка  $d$ , то для вириальных коэффициентов очевидны оценки

$$B_1 \sim d^3 \tau, \quad C_1 \sim d^6. \quad (13.15)$$

Соответственно

$$z \sim N_1^{1/2} B_1 / a_1^3 \sim (L/d)^{1/2} \tau (d/l)^{3/2}, \quad C_1 / a_1^6 \sim (d/l)^3. \quad (13.16)$$

Если в соответствии с (12.5) написать  $B_1 \sim \nu\tau$ ,  $C_1 \sim \nu^2$ , то получится

$$\nu/a^3 \sim \rho^{-3/2}, \quad \rho \equiv l/d. \quad (13.17)$$

Отсюда видно, что в модели бусинок параметр  $\nu/a^3$  характеризует жесткость полимерной цепи:  $\nu/a^3 \sim 1$  (рис. 2.4а) отвечает  $\rho \sim 1$  и  $l \sim d$ , т. е. гибким цепям;  $\nu/a^3 \ll 1$  (рис. 2.4б) отвечает  $\rho \gg 1$  и  $l \gg d$ , т. е. жестким цепям. Разумеется, сведение полимера с жесткой цепью к стандартной модели бусинок возможно только в отсутствие всяких эффектов, связанных с ориентационным упорядочением или жидкокристаллической фазой (§ 28).

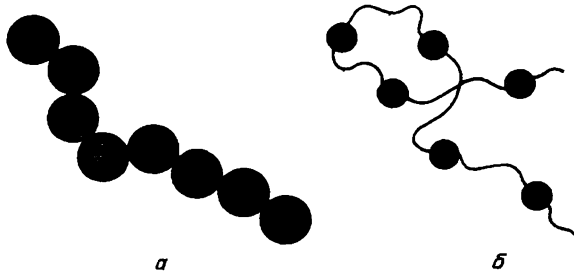


Рис. 2.4. Эквивалентная стандартная модель бусинок для гибкой  $\nu/a^3 \sim 1$  (а) и жесткой  $\nu/a^3 \ll 1$  (б) макромолекул

Обратимся ко второму способу разбиения цепи. Так как параметры  $N^{1/2}B/a^3$  и  $C/a^6$  должны иметь те же значения, что и при первом способе, то можно найти  $B_2$  и  $C_2$ :

$$B_2 \sim l^2 \nu\tau, \quad C_2 \sim l^3 d^3. \quad (13.18)$$

Поскольку на длине меньше  $l$  гибкость персистентной цепи проявляется мало, то можно ожидать, что  $B_2$  и  $C_2$  по порядку величин должны совпадать с соответствующими вириальными коэффициентами стержневидных макромолекул. Это действительно так, в чем мы убедимся в § 28.

**13.9.** *Параметр жесткости полимерной цепи всегда заметно превышает единицу, или  $\nu/a^3 \ll 1$ .*

Остановимся коротко на вопросе о числовых значениях важнейших параметров  $\rho$  или  $\nu/a^3$  (13.17) для реальных полимеров. Следует понимать, что это феноменологические параметры, так как, например, эффективная толщина полимера  $d$ , входящая в определение  $\rho = l/d$ , эффективно учитывает роль боковых групп и растворителя в гибкости цепи. Тем не менее ясно, что гибкость не может проявляться на участке цепи с длиной меньше толщины. Поэтому всегда  $\rho > 1$ . Фактически экспериментальные исследования показывают, что даже для самых гибких полимерных цепей  $\rho \approx 3 \div 4$ , т. е.  $\nu/a^3 \approx 0,2$ . В жестких же цепях параметр  $\rho$  значительно больше. Например, для двойной спирали ДНК  $\rho \approx 50$ , т. е.  $\nu/a^3 \approx 0,003$ . Таким образом, величина  $\rho$  всегда заметно больше, а  $\nu/a^3$  — заметно меньше единицы.

**13.10\*.** Более строгое обоснование сказанного выше требует рассмотрения столкновений не звеньев (мономеров), а участков цепи или квазимономеров.

До сих пор мы не учитывали того существенного обстоятельства, что мономерные звенья не распределены в пределах клубка независимо, а связаны в цепь. Поэтому, несмотря на то, что средняя концентрация звеньев в клубке при больших  $N$  действительно очень мала, локальная концентрация других звеньев вокруг данного звена, как правило, вовсе не мала и не уменьшается с ростом  $N$ . Эта высокая локальная концентрация создается близкими по цепи звеньями. Казалось бы, в силу этого недостаточно учитывать лишь второй или второй и третий вириальные коэффициенты взаимодействия звеньев, и изложенные выше результаты ставятся под сомнение.

Интуитивно, однако, ясно, что малость средней концентрации звеньев в клубке должна приводить к некоторой универсальности свойств клубка. Так в действительности и оказывается. Если рассматривать в полимерном клубке не взаимодействие звеньев самих по себе, как мы это делали раньше, а взаимодействие удаленных друг от друга по цепи участков цепи, то малость средней концентрации звеньев в клубке будет означать превалирование бинарных взаимодействий таких участков цепи над их взаимодействиями высших порядков. Аналогично тому, как это получилось выше, такое превалирование приводит к универсальности поведения, но выражаться эта универсальность будет в терминах универсальной зависимости не от второго вириального коэффициента взаимодействия звеньев  $B$  (или  $B$  и  $C$ ), а от эффективного перенормированного второго вириального коэффициента взаимодействия участков цепи  $B^*$  (или  $B^*$  и  $C^*$ ).

Мы видели, что подобная универсальность связана с представлением полимерного клубка в виде облака несвязанных независимо сталкивающихся частиц (аналогичных частицам разреженного газа). Поэтому естественно предположить, что при определении влияния объемных взаимодействий на конформационные характеристики полимерного клубка макромолекулу можно представить в виде разреженного облака  $N$  несвязанных частиц — «квазимономеров». Квазимомеры отличаются от мономерных звеньев тем, что их взаимодействия характеризуются перенормированными величинами, эффективно учитывающими связь звеньев в цепь.

Представление полимерного клубка в виде облака квазимономеров оказывается возможным потому, что каждое звено цепи находится в «стандартном окружении» других звеньев, в основном ближайших по цепи. Это «стандартное окружение» и перенормирует свойства каждого звена так, что оно выступает в теории объемных взаимодействий в макромолекуле как квазичастица, характеристики которой не совпадают с характеристиками исходного звена.

Таким образом, все предшествовавшие этому пункту рассуждения остаются в силе с той разницей, что вместо  $B$  и  $C$  следует иметь в виду перенормированные коэффициенты  $B^*$  и  $C^*$ . В дальнейшем мы будем неявно подразумевать, что эта перенормировка уже произведена, и опускать индекс \* при записи второго и третьего вириальных коэффициентов.

**13.11.** Иногда встречаются такие объемные взаимодействия, что переход клубок — глобула или выпадение в осадок происходит выше  $\theta$ -температуры.

Так получается, если силы притяжения, будучи слабее сил отталкивания при парном столкновении (что отвечает  $B > 0$  или  $T > \theta$ ), доминируют при столкновениях тройных или еще большей кратности. Например, такой случай реализуется в жидкокристаллических системах за счет ориентационного упорядочения сегментов. В такой ситуации термодинамически выгодной может оказаться скачкообразная конденсация при  $T > \theta$ , поскольку к конденсированной фазе соображения о доминирующей роли бинарных столкновений не имеют отношения и она может быть стабилизирована силами при-

тяжения при контактах высокой кратности. Указанная возможность, однако, довольно экзотична, и ниже, если противное не оговорено особо, мы будем рассматривать обычную ситуацию с конденсацией ниже  $\theta$ -точки (см., впрочем, § 22 и 44).

## § 14. Теория возмущений для полимерных клубков с объемными взаимодействиями

14.1. Параметр набухания полимерного клубка  $\alpha$  представим в виде ряда по степеням параметра  $z \sim N^{1/2}B/a^2$ ; член  $\sim z^p$  отвечает конформациям с  $p$  одновременными парными столкновениями.

Переходя к конкретной разработке количественной теории объемных эффектов, естественно начать с попытки учесть объемные взаимодействия как возмущения, считая их слабыми.

В п. 13.1 мы определили квадрат параметра набухания как отношение среднеквадратичных радиусов инерции реальной и идеальной цепей (см. (13.1)). Аналогичная величина может рассматриваться в связи с отношением среднеквадратичных расстояний между концами цепи:  $\alpha_R^2 = \langle R^2 \rangle / \langle R^2 \rangle_0$ . Поскольку всегда  $\langle R^2 \rangle \sim s^2$ , то поведение коэффициентов  $\alpha$  и  $\alpha_R$  качественно одинаково. Для простоты проведем вычисление по теории возмущений для величины  $\alpha_R$ ; результат для  $\alpha$  имеет аналогичную структуру и будет приведен ниже.

Чтобы вычислить параметр  $\alpha_R$  для клубка в хорошем растворителе ( $T \geq \theta$ ), рассмотрим функцию Грина типа (6.2) для стандартной цепи бусинок с объемными взаимодействиями; величина  $\alpha_R$  выражается через функцию Грина соотношением

$$\alpha_R^2 = \int R^2 G \left( \begin{matrix} 0 & N \\ 0 & R \end{matrix} \right) d^3R / \langle R^2 \rangle_0 \int G \left( \begin{matrix} 0 & N \\ 0 & R \end{matrix} \right) d^3R. \quad (14.1)$$

Для записи функции Грина на основании (12.1) удобно использовать вместо потенциала  $u(\mathbf{r})$  так называемую функцию Майера

$$f(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \equiv \exp[-u(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)/T] - 1. \quad (14.2)$$

Тогда выражение  $\exp[-\varepsilon(\Gamma)/T] \equiv \prod_{ij} (1 + f_{ij})$  можно разложить по степеням  $f$  и это дает

$$G \left( \begin{matrix} 0 & N \\ 0 & R \end{matrix} \right) = \int \delta(\mathbf{x}_0) \delta(\mathbf{x}_N - R) \prod_{j=1}^N g(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_{j-1}) \times \\ \times \left\{ 1 + \sum_{1 \leq i < j \leq N} f(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) + \sum_{i, j, k, l} f(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) f(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l) + \dots \right\} d\Gamma, \quad (14.3)$$

где  $g$  — гауссовы функции (4.14);  $p$ -й порядок теории возмущений соответствует удержанию в (14.3) членов с произведениями  $p$  функций Майера, т. е. учету  $p$  одновременно происходящих парных столкновений. Напомним, что разложение по функциям Майера — стандартный путь вывода вириальных разложений (12.3) для обычных реальных газов.

Поскольку в рассматриваемой области  $T \geq \theta$  величина  $\alpha^2$  не зависит от деталей потенциала  $u(\mathbf{r})$ , а зависит лишь от второго вириального коэффициента  $B$ , то форму потенциала можно выбрать произвольно. Выберем ее так, чтобы функция Майера (14.2) была  $\delta$ -образной:

$$f(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) = -2B \delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \quad (14.4)$$

(мы предлагаем читателю вычислить второй вириальный коэффициент для этого потенциала по формуле (12.4) и убедиться, что он равен  $B$ ). Такой выбор потенциала не ограничивает общности, но упрощает вычисления. Разложение по степеням  $f$  в формуле (14.3) становится при этом, как и должно быть, разложением по степеням  $B$ . С использованием (14.4) все интегралы в (14.3) легко берутся и в первом порядке теории возмущений получается

$$\alpha_R^2 \cong \frac{\int d^3R R^2 \int d\Gamma \delta(\mathbf{x}_0) \delta(\mathbf{x}_N - R) \prod_{j=1}^N g_j \left\{ 1 - 2B \sum_{1 \leq i < j \leq N} \delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \right\}}{Na^2 \int d^3R \int d\Gamma \delta(\mathbf{x}_0) \delta(\mathbf{x}_N - R) \prod_{j=1}^N g_j \left\{ 1 - 2B \sum_{1 \leq i < j \leq N} \delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \right\}} =$$

$$= \frac{Na^2 - 2B \sum_{1 \leq i < j \leq N} [2\pi(j-i)a^2/3]^{-3/2} (N-j+i)a^2}{Na^2 \left\{ 1 - 2B \sum_{1 \leq i < j \leq N} [2\pi(j-i)a^2/3]^{-3/2} \right\}} \cong 1 + 4z/3, \quad (14.5)$$

где параметр  $z$  определен формулой (13.12). Если продолжить вычисления в следующих порядках теории возмущений, то получится ряд

$$\alpha_R^2 = \alpha_R^2(z) = 1 + (4/3)z + k_2 z^2 + k_3 z^3 + \dots, \quad (14.6a)$$

где  $k_i$  — числовые коэффициенты, например  $k_2 = 16/3 - 28\pi/27 \approx 2,07$ .

Похожее разложение можно получить с помощью несколько более сложных выкладок для параметра  $\alpha^2$  (если воспользоваться (4.11)):

$$\alpha^2 = \alpha^2(z) = 1 + k'_1 z + k'_2 z^2 + \dots; \quad k'_1 \approx 1,28, \quad k'_2 \approx -20,8. \quad (14.6b)$$

Положительная информация, которую можно извлечь из формул (14.6a) и (14.6b), состоит в том, что коэффициент набухания  $\alpha_R$  (или  $\alpha$ ) является функцией одного вещественного переменного  $z$  в соответствии со сказанным в § 13. Однако сами по себе ряды (14.6) пригодны для вычисления функций  $\alpha_R(z)$  и  $\alpha(z)$  только при  $|z| \ll 1$ ; в то же время величина  $z$  содержит большой множитель  $N^{1/2}$ , поэтому неравенство  $|z| \ll 1$  выполняется лишь в очень небольшой окрестности вокруг  $\theta$ -температуры, т. е. температуры, при которой  $B = 0$ . Таким образом, несмотря на малость средней концентрации звеньев в клубке, влияние объемных взаимодействий на размеры клубка не может быть в общем случае учтено в рамках теории возмущений. Как мы и ожидали, бинарные столкновения звеньев приводят к существенному увеличению размеров клубка в области  $T > \theta$ , где преобладают силы отталкивания. Определение величин  $\alpha^2$  и  $R$  в этой области возможно методом Флори (п. 13.2, 13.3), а также более тонкими методами, которые будут описаны нами ниже.

**14.2. Второй вириальный коэффициент взаимодействия клубков в разбавленном растворе также дается рядом по степеням  $z$ .**

Второй вириальный коэффициент для полимерных клубков характеризует степень взаимодействия при редких парных столкновениях клубков в разбавленном полимерном растворе. Эту величину обозначают  $A_2$  и часто называют также осмотическим

вторым вириальным коэффициентом, поскольку она определяет осмотическое давление полимера в разбавленном растворе  $\pi$ :

$$\pi/T = c/N + A_2(c/N)^2 + \dots \quad (14.7)$$

(ср. (12.3)). Здесь  $c$  — концентрация раствора, т. е. число звеньев в единице объема; соответственно  $c/N$  — число цепей в единице объема. Величина  $A_2$  экспериментально может быть получена при измерениях осмотического давления разбавленного раствора или светорассеяния от него.

Величина  $A_2$  может быть выражена через потенциалы взаимодействия отдельных звеньев с помощью соотношения, которое обобщает равенство (12.4) на случай, когда взаимодействуют не простые, а сложные частицы с внутренними степенями свободы:

$$A_2 = (1/2V) \int \{ \exp[-\varepsilon_1(\Gamma_1)/T] \exp[-\varepsilon_1(\Gamma_{11})/T] - \exp[-\varepsilon_2(\Gamma_1, \Gamma_{11})/T] \} \times \\ \times \prod_i g_i^{(1)} \prod_j g_j^{(11)} d\Gamma_1 d\Gamma_{11}, \quad (14.8)$$

где  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_{11}$  — совокупности координат звеньев соответственно первой и второй цепей,  $\varepsilon_1(\Gamma)$  — энергия одной макромолекулы в микросостоянии  $\Gamma$ ,  $\varepsilon_2(\Gamma_1, \Gamma_{11})$  — энергия обеих макромолекул (включая энергию их взаимодействия друг с другом),  $V$  — объем, в котором находятся макромолекулы (величина  $V$  «обязана» сократиться в ходе интегрирования).

В отсутствие объемных взаимодействий  $A_2 = 0$ . При наличии слабых объемных взаимодействий естественно попытаться вычислить величину  $A_2$  с помощью теории возмущений. Это вычисление проводится в полной аналогии с изложенным в предыдущем пункте расчетом для  $\alpha^2$ ; результат имеет вид

$$A_2 = N^2 B h(z), \quad h(z) = 1 + k_1'' z + k_2'' z^2 + \dots, \quad (14.9)$$

где  $k_i''$  — числовые коэффициенты; в частности,  $k_1'' = (32/15)(2^{5/2} - 7) \approx \approx -2,865$ . Поскольку величина  $z$  пропорциональна  $N^{1/2}$ , то так же, как и в предыдущем пункте, можно сделать вывод, что разложение (14.9) пригодно для вычисления  $A_2$  лишь в небольшом интервале вблизи  $\theta$ -температуры.

Физический смысл соотношения (14.9) совершенно ясен: если допустить в один и тот же момент времени только одно столкновение между звеньями различных макромолекул, то его можно осуществить  $N^2$  способами ( $N$  возможностей выбора звена на первой макромолекуле и столько же — на второй) и каждое такое столкновение даст вклад  $B$  в выражение для  $A_2$  — отсюда фактор  $N^2 B$  перед функцией  $h(z)$ . Коль скоро одно столкновение уже имеется (т. е. два звена различных макромолекул контактируют), допущение возможности каждого последующего столкновения дает дополнительный фактор  $z$  — так же, как и в выражении теории возмущений для  $\alpha^2$ .

**14.3\*.** *Выражения членов рядов теории возмущений можно изображать в виде наглядных диаграмм; особенность полимерных систем состоит в том, что диаграммы прямо соответствуют конформациям цепей.*

Вернемся еще раз к выражению (14.3). Его можно символически изобразить так:

$$\left| \begin{array}{c} N \\ \vdots \\ 1 \end{array} \right. = \left| \begin{array}{c} N' \\ \vdots \\ 1 \end{array} \right. + \begin{array}{c} N \\ \vdots \\ j \\ \vdots \\ i \\ \vdots \\ 1 \end{array} + \begin{array}{c} N \\ \vdots \\ z \\ \vdots \\ k \\ \vdots \\ j \\ \vdots \\ i \\ \vdots \\ 1 \end{array} + \begin{array}{c} N \\ \vdots \\ z \\ \vdots \\ j \\ \vdots \\ k \\ \vdots \\ i \\ \vdots \\ 1 \end{array} + \dots \quad (14.10)$$

Эти наглядные картинки называются фейнмановскими диаграммами, они представляют собой простой способ записи громоздких интегралов в (14.3). Жирная линия—это полная функция Грина цепи с объемным взаимодействием; тонкие линии—это идеальная гауссова функция Грина (4.1), штриховые линии изображают столкновения и каждая из них дает множитель  $B$ ; по всем «внутренним индексам»  $i, j, \dots$ , т. е. по номерам столкнувшихся частиц подразумевается суммирование. В (14.10) мы для иллюстрации изобразили наряду с членами нулевого и первого порядка (ср. (14.5)) также члены второго порядка—третье и четвертое «слагаемые» в правой части. С ростом порядка теории возмущений растет число членов, и правильно перечислить их без помощи диаграммного языка практически невозможно.

Аналогично можно представить в диаграммной форме и ряд (14.9) для  $A_2$ . Поскольку в основе вычисления  $A_2$  лежит введение двухцепной функции Грина, т. е. статистической суммы двух цепей с четырьмя закрепленными концами, то необходимые диаграммы имеют вид четыреххвосток:

$$\begin{array}{c} N \quad N' \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{штрихованный квадрат} \\ \diagup \quad \diagdown \\ 1 \quad 1' \end{array} = \begin{array}{c} N \quad N' \\ \vdots \\ 1 \quad 1' \end{array} + \begin{array}{c} N \quad N' \\ \vdots \\ i \text{---} i' \\ \vdots \\ 1 \quad 1' \end{array} + \begin{array}{c} N \quad N' \\ \vdots \\ j \text{---} j' \\ \vdots \\ i \text{---} i' \\ \vdots \\ 1 \quad 1' \end{array} + \dots + \begin{array}{c} N \quad N' \\ \vdots \\ j \text{---} j' \\ \vdots \\ i \text{---} i' \\ \vdots \\ 1 \quad 1' \end{array} + \dots$$

Мы изобразили здесь члены, отвечающие нулевому и первому порядкам ряда (14.9). Более подробно о диаграммах и общих методах теории возмущений можно прочитать в книгах [5, 25].

**14.4.** Из-за тройных столкновений звеньев  $\theta$ -точка расплывается в узкую  $\theta$ -область; ширина  $\theta$ -области для цепей длины  $N$  стремится к нулю как  $N^{-1/2}$  при  $N \rightarrow \infty$ .

Доминирующая роль парных столкновений звеньев в свойствах гауссова или набухшего клубка обусловлена тем, что число столкновений более высокой кратности мало—см. оценку (13.1). Но вблизи  $\theta$ -точки, где вклад от парных столкновений в макрохарактеристики клубка отсутствует, роль тройных взаимодействий может стать заметной. Действительно, простейшая диаграмма





с одним тройным столкновением дает в выражении для параметра набухания  $\alpha_R^2$  дополнительное слагаемое, пропорциональное третьему вириальному коэффициенту  $C$ , который из соображений размерности должен входить в это слагаемое в комбинации  $C/a^6$ , и числу тройных столкновений, которое согласно (13.11) не зависит от  $N$ . Удерживая также главный член ряда (14.6) (или первую диаграмму в (14.10)), получим

$$\alpha_R^2 \cong 1 + \tilde{k}_1 (BN^{1/2}/a^3) + \tilde{\tilde{k}}_1 (C/a^6), \quad (14.11)$$

где  $\tilde{k}_1$  и  $\tilde{\tilde{k}}_1$  — числовые коэффициенты. Как и ожидалось, при конечном  $B$  и для длинных цепей ( $N \rightarrow \infty$ ) вклад тройных столкновений ничтожен, но вблизи  $\theta$ -точки ( $B \rightarrow 0$ ) он становится существенным.

К тому же выводу приводит подсчет вклада тройных столкновений звеньев во второй вириальный коэффициент взаимодействия клубков:

$$A_2 \cong N^2 B + \tilde{\tilde{k}}_1' CN^{3/2}/a^3 \quad (14.12)$$

( $N^2$  есть число пар звеньев, вероятность «вмешательства» третьего партнера в парное столкновение пропорциональна средней концентрации звеньев в клубке (5.8)  $a^{-3}N^{-1/2}$ ;  $N^2 a^{-3}N^{-1/2} = N^{3/2}a^{-3}$ ).

Сказанное обычно оказывается существенным при определении  $\theta$ -точки полимерного раствора в реальном эксперименте или эксперименте на ЭВМ; эту точку можно определить как точку, в которой какая-либо макроскопическая характеристика клубка принимает невозмущенное объемными взаимодействиями значение. Например, можно найти температуру, при которой среднеквадратичное расстояние между концами цепи такое же, как и для идеальной макромолекулы, т. е.  $\alpha_R = 1$ . Но согласно (14.11) это происходит не при  $B = 0$ , а при

$$B = B_0^{(\infty)} = -N^{-1/2} (C/a^3) (\tilde{\tilde{k}}_1 / \tilde{k}_1) \quad (14.13)$$

(ср. с результатом теории Флори (13.10)). Можно найти и температуру обращения в нуль осмотического второго вириального коэффициента взаимодействия клубков; согласно (14.12) она отвечает

$$B = B_0^{(A)} = -N^{-1/2} (C/a^3) \tilde{\tilde{k}}_1'. \quad (14.14)$$

Если вспомнить, что коэффициент  $B$  вблизи  $\theta$ -точки является линейной функцией температуры (12.5), то становится ясно, что определение  $\theta$ -температуры по разным признакам должно приводить к несколько различающимся результатам (из-за разницы числовых коэффициентов в (14.13) и (14.14)). Различие кажущихся  $\theta$ -точек и их отличие от истинной  $\theta$ -точки (где  $B = 0$ ) имеет порядок  $\theta/N^{1/2}$ , т. е. исчезает при удлинении цепей. В этом смысле при конечных  $N$  говорят о  $\theta$ -области ширины  $\Delta\theta/\theta \sim N^{-1/2}$ .

Резюмируя содержание настоящего параграфа, подчеркнем, что объемные взаимодействия могут быть учтены в рамках теории

возмущений только для очень ограниченного круга задач, связанных с описанием разбавленных растворов полимерных клубков вблизи  $\theta$ -условий. В огромном большинстве случаев необходимо использовать другие подходы. Эти подходы подразделяются на методы типа самосогласованного поля и методы флуктуационной теории или скейлинга. В следующих параграфах мы коротко охарактеризуем идейную сторону этих методов и области их применимости. Конкретная их реализация для ряда задач статистической физики макромолекул описана в следующих главах.

## § 15. Метод самосогласованного поля

*15.1. Приближение самосогласованного поля основано на пренебрежении флуктуациями.*

Вернемся еще раз к задаче одной цепи и к методу Флори ее решения. Напомним, что в методе Флори макросостояние цепочки характеризуется параметром набухания  $\alpha$  и отыскивается выражение для свободной энергии  $F(\alpha)$  макросостояния с данным  $\alpha$  (см. (13.2)—(13.4)). После этого полная свободная энергия, казалось бы, должна получаться суммированием по всем возможным значениям  $\alpha$ :

$$\mathcal{F} = -T \ln Z, \quad Z = \int \exp(-F(\alpha)/T) d\alpha. \quad (15.1)$$

Однако на самом деле  $F(\alpha)$  имеет минимум, а поскольку эта величина пропорциональна  $N$ , то минимум острый. Поэтому вместо суммирования по  $\alpha$  можно просто взять наибольший член суммы (он соответствует, очевидно, наименьшему  $F(\alpha)$ ), т. е., точнее говоря, вычислить интеграл (15.1) методом перевала:

$$\mathcal{F} \cong \min F(\alpha) = F(\alpha_{\text{eq}}), \quad (15.2)$$

где  $\alpha_{\text{eq}}$  — равновесное значение макропараметра, при котором функция  $F(\alpha)$  имеет минимум.

Физический смысл равенства (15.2) очень прост: оно выражает предположение, что какое-то одно макросостояние термодинамически значительно выгоднее остальных. В этом случае статистическому равновесию отвечает просто пребывание системы в самом выгодном состоянии и лишь несущественные флуктуации вблизи него.

Приближение типа (15.2), состоящее в пренебрежении флуктуациями, называется приближением самосогласованного поля (смысл названия станет ясен в п. 15.4). Теория Флори — типичная теория самосогласованного поля.

Таким образом, технически метод самосогласованного поля сводится к минимизации свободной энергии как функции макропараметров, а его физический смысл связан с пренебрежением флуктуациями вокруг наиболее выгодного макросостояния.

Разумеется, пренебрежение флуктуациями не всегда оправдано, для описания ряда полимерных систем необходимо использовать

флуктуационную теорию (§ 16—19). Однако ниже будет показано, что для очень многих случаев—полимерных расплавов и концентрированных растворов (§ 24, 26, 27), жидких кристаллов (§ 28), глобул (§ 20—22) и т. д.—метод самосогласованного поля вполне применим. Поэтому необходимо рассмотреть его достаточно подробно.

Для общей формулировки метода самосогласованного поля, как и вообще для большинства типичных задач статистической физики макромолекул, естественным макропараметром является сглаженное пространственное распределение локальной концентрации звеньев  $n(\mathbf{x})$  или распределение по координатам и ориентациям  $n(\mathbf{x}, \mathbf{u})$  (подробнее см. п. 9.1). Естественное обобщение соотношений (15.1) и (15.2) использует величину  $F\{n\}$ —свободную энергию макросостояния, в котором распределение  $n(\mathbf{x})$  (или  $n(\mathbf{x}, \mathbf{u})$ ) зафиксировано, а по всем остальным степеням свободы уже достигнуто статистическое равновесие (т. е. произошла релаксация). Для вычисления равновесной свободной энергии системы необходимо произвести суммирование по всем распределениям  $n$ , т. е. функциональное интегрирование

$$\mathcal{F} = -T \ln Z, \quad Z = \int \exp(-F\{n\}/T) Dn. \quad (15.3)$$

В приближении самосогласованного поля (ср. (15.1), (15.2)) интеграл (15.3) берется методом перевала, что дает

$$\mathcal{F} \cong \min F\{n\} = F\{n_{\text{eq}}\}, \quad (15.4)$$

где  $n_{\text{eq}}$ —равновесное распределение, соответствующее минимуму свободной энергии.

Важно, что в случае, когда метод самосогласованного поля применим, можно существенно упростить и проблему отыскания свободной энергии макросостояния  $F\{n\}$ , к чему мы сейчас и перейдем.

**15.2. Свободная энергия полимерной системы включает вклад конформационной энтропии, связанной с линейной памятью, и вклад объемных взаимодействий, который выражается через характеристики системы разорванных звеньев.**

Напомним, что в простейшей теории Флори (п. 13.2) свободная энергия макросостояния  $F(\alpha)$  разбивается на два слагаемых,  $F_{\text{el}}(\alpha)$  и  $F_{\text{int}}(\alpha)$  (13.2). Аналогичное разбиение в общем случае, когда макросостояние задается распределением  $n(\mathbf{x})$  (или  $n(\mathbf{x}, \mathbf{u})$ ), принято записывать в виде

$$F\{n\} = E\{n\} - T S\{n\}. \quad (15.5)$$

Здесь  $-T S\{n\}$  есть аналог  $F_{\text{el}}(\alpha)$ , т. е.  $S\{n\}$ —конформационная энтропия полимерной системы. Выражение для этой величины, как и для  $F_{\text{el}}$ , мы можем заимствовать из теории идеальных полимеров, поскольку, как мы отмечали в § 9 (п. 9.2), конформационная энтропия зависит от самого макросостояния, т. е. от распределения концентрации  $n$ , но не зависит от природы сил, формирующих это макросостояние. Таким образом,  $S\{n\}$  дается выведенной в § 9 формулой И. М. Лифшица (9.1).

Величина  $E\{n\}$  в формуле (15.5) представляет собой вклад объемных взаимодействий в свободную энергию\*), это есть точный

\*) На первый взгляд может показаться, что формула (15.5) есть просто обычное для термодинамики разбиение свободной энергии на энтропий-

аналог  $F_{\text{int}}$  в (13.2). Как и  $F_{\text{int}}$ ,  $E\{n\}$  естественно выражается через характеристики системы разорванных звеньев. Чтобы показать это, рассмотрим сначала систему из стандартных гауссовых цепей бусинок таких, что  $v \ll a^3$  (рис. 2.4б; напомним, что это отвечает жестким цепям; см. п. 13.8). Разобьем весь объем системы на вспомогательные объемы  $\omega$  такие, что  $v \ll \omega \ll a^3$  (рис. 2.5).

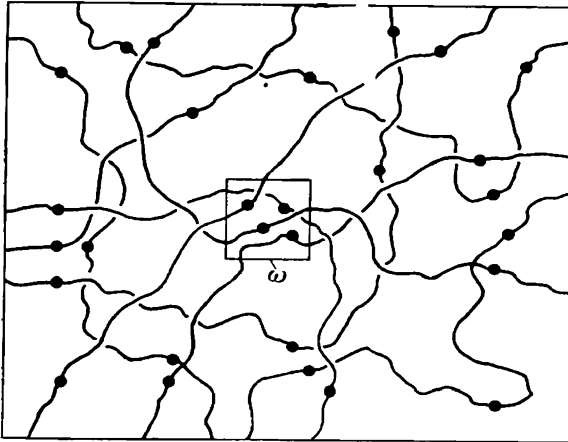


Рис. 2.5. К анализу вклада объемных взаимодействий в свободную энергию полимерной системы

Если, как это обычно бывает, силы объемных взаимодействий короткодействующие (см. рис. 2.1) и имеют радиус действия порядка  $v^{1/3}$ , то энергии объемных взаимодействий различных объемов  $\omega$  просто складываются. С другой стороны, поскольку  $\omega \ll a^3$ , то факт связанности звеньев в цепь практически не накладывает ограничений на движение бусинок в пределах объема  $\omega$ , поэтому вклад объемных взаимодействий в свободную энергию объема  $\omega$  таков же, как для соответствующей системы разорванных звеньев (п. 12.3).

Поскольку объем  $\omega$  достаточно мал, свободную энергию этого объема для системы разорванных звеньев можно записать в виде

ное  $T \partial F / \partial T$  и энергетическое  $F - T \partial F / \partial T$  слагаемые. Но в действительности это не так, потому что конформационная энтропия не совпадает с истинной термодинамической энтропией:  $S\{n\} \neq -\partial F / \partial T$ . Причина этого ясна: конформационная энтропия  $S\{n\}$ , как характеристика линейной памяти, включает в себя ту часть внутренней энергии, которая связана с взаимодействиями между близкими по цепям звеньями, с упругими деформациями остова цепи, поворотными изомерами и т. д. Со статистической точки зрения можно сказать, что величина  $\exp(S\{n\})$  пропорциональна числу цепных конформаций (или траекторий), формирующих заданное макросостояние, причем каждая конформация входит с весом, определяемым гибкостью цепи, и именно это последнее обстоятельство отличает  $S\{n\}$  от обычной энтропии. Вместе с тем  $S\{n\}$  играет роль энтропии во всех явлениях, протекающих при неизменной линейной памяти. Соответственно  $E\{n\}$  играет в теории полимеров роль энергии, хотя, строго говоря, это есть лишь та часть внутренней энергии, которая связана с объемными взаимодействиями.

$f(n(\mathbf{x}), T)\omega$ , где  $f(n(\mathbf{x}), T)$  — свободная энергия единицы объема системы разорванных звеньев, зависящая от температуры  $T$  и от концентрации звеньев  $n(\mathbf{x})$  в точке расположения объема  $\omega$ . Искомым вклад объемных взаимодействий в свободную энергию объема  $\omega$  равен разности  $f(n, T)\omega$  и соответствующей величины  $f_{id}(n, T)\omega$  для невзаимодействующих звеньев; выражение для  $f_{id}(n, T)$ , поскольку это характеристика обычного идеального газа, хорошо известно:

$$f_{id} = Tn \ln(n/e). \quad (15.6)$$

Суммируя по всем объемам  $\omega$ , получим окончательно выражение для  $E\{n\}$ :

$$E\{n\} = \int [f(n(\mathbf{x}), T) - f_{id}(n(\mathbf{x}), T)] d^3x = \int f^*(n(\mathbf{x}), T) d^3x, \quad (15.7)$$

где

$$f^*(n, T) = f(n, T) - f_{id}(n, T). \quad (15.8)$$

Физический смысл выражения (15.7) достаточно ясен: вклад объемных взаимодействий в свободную энергию полимерной системы локалиен и определяется свободной энергией единицы объема соответствующей системы разорванных звеньев за вычетом слагаемого (15.6), отвечающего трансляционной энтропии независимого взаимного движения разорванных звеньев; последний вклад нужно исключить (вычесть), потому что для звеньев, связанных в полимерную цепь, отсутствует свобода независимых перемещений.

Формула (15.7) получена выше для предельного случая  $v \ll a^3$ . Из рассмотрения п. 13.8 следует, что стандартная гауссова цепь с  $v \ll a^3$  соответствует полимерам с жесткой цепью. Для гибкоцепных полимеров  $v \sim a^3$ . Однако и в этом случае выражение (15.7) для  $E\{n\}$  остается справедливым, если только под  $f(n, T)$  понимать свободную энергию единицы объема системы квазимономеров (п. 13.10), а не разорванных звеньев самих по себе. Поскольку мы всюду будем неявно подразумевать, что перенормировка за счет эффекта квазимономерности уже произведена (п. 13.10), формулу (15.7) следует считать справедливой в общем случае.

Итак, свободная энергия полимерной системы может быть представлена в виде суммы двух слагаемых (15.5), первое из которых ( $E\{n\}$ ) определяется только свойствами системы разорванных звеньев, а второе ( $-TS\{n\}$ ) включает в себе всю полимерную специфику, обусловленную фактом связанности звеньев в цепь.

**15.3.** Для вклада объемных взаимодействий в свободную энергию полимерной системы можно использовать интерполяционные формулы, известные в теории реальных газов или растворов.

Для определения  $E\{n\}$  по формуле (15.7) необходимо знать выражение  $f^*(n, T)$  для системы разорванных звеньев. Поскольку эта система представляет собой раствор, точное вычисление функции  $f^*(n, T)$  во всем диапазоне изменения аргументов практически невозможно. Для описания физических эффектов на фено-

менологическом уровне можно, однако, использовать многочисленные интерполяционные и полукачественные уравнения состояния реальных газов или растворов. Приведем несколько примеров такого рода; при этом кроме выражения для  $f^*(n, T)$  будем выписывать формулы также для двух других величин, которые нам понадобятся в дальнейшем, — вклада объемных взаимодействий соответственно в химический потенциал звена и в давление:

$$\mu^*(n, T) = \partial f^*(n, T) / \partial n, \quad (15.9)$$

$$p^*(n, T) = n\mu^* - f^*. \quad (15.10)$$

Наиболее известное уравнение состояния, позволяющее описывать переход газ—жидкость (или расслоение однородного раствора на разбавленную и концентрированную фазы), — так называемое уравнение Ван-дер-Ваальса — дает

$$\begin{aligned} f^* &= -nT \ln(1 - nv) - n^2a, \\ \mu^* &= -T \ln(1 - nv) + Tnv/(1 - nv) - 2na, \\ p^* &= Tvn^2 [1/(1 - nv) - a/Tv], \end{aligned} \quad (15.11)$$

где  $v$  и  $a$  — параметры. Совершенно аналогичны по идее, но в ряде отношений удобнее и для полимерных задач используются чаще формулы Флори — Хаггинса:

$$\begin{aligned} f^* &= (T/v) [(1 - nv) \ln(1 - nv) + nv - \chi n^2 v^2], \\ \mu^* &= -T [\ln(1 - nv) + 2\chi nv], \\ p^* &= (T/v) [-\ln(1 - nv) - nv - \chi n^2 v^2] \end{aligned} \quad (15.12)$$

( $\chi$  и  $v$  — параметры). Формулы (15.12) будут нами выведены в приложении к § 24.

В соответствии с тем, о чем говорилось в п. 12.4, в случае, когда концентрация звеньев  $n$  мала, функции  $f^*(n)$ ,  $\mu^*(n)$ ,  $p^*(n)$  могут быть разложены в ряд по степеням  $n$ :

$$\begin{aligned} f^*/T &= n^2B + n^3C + \dots, \\ \mu^*/T &= 2nB + 3n^2C + \dots, \\ p^*/T &= n^2B + 2n^3C + \dots \end{aligned} \quad (15.13)$$

(ср. (12.3)), где  $B, C, \dots$  — уже упоминавшиеся второй, третий и т. д. вириальные коэффициенты\*). Сравнивая формулы (15.11) и (15.12) с (15.13), можно, кстати, получить значения коэффициентов  $B$  и  $C$  для интерполяционных уравнений Ван-дер-Ваальса

$$B = v - a/T, \quad C = v^2/2, \quad (15.14)$$

и Флори — Хаггинса:

$$B = v(1/2 - \chi), \quad C = v^2/6. \quad (15.15)$$

Характерный вид зависимости одной из обсуждаемых термодинамических функций ( $\mu^*$ ) от  $n$  и  $T$  для уравнений состояния

\*) Как и должно быть, при использовании вириального разложения (15.13) формула (15.8) для  $E\{n\}$  сводится к выражению (13.4) для  $F_{\text{int}}$ .

(15.11) или (15.12) приведен на рис. 3.9. Поведение ее при малых значениях  $n$  определяется ролью притяжения или отталкивания в попарных столкновениях (п. 12.4), т. е. вторым вириальным коэффициентом  $B$  (15.13). Неограниченный рост  $\mu^*$  (и одновременно  $f^*$  и  $p^*$ ) отвечает приближению к плотной упаковке частиц; для уравнений состояния (15.11) и (15.12) это происходит при  $nv \rightarrow 1$ , так что концентрация частиц при плотной упаковке есть  $1/v$ . Наконец, появляющийся при понижении температуры интервал концентраций, где  $\mu^*(n) < 0$  (рис. 3.9б), отвечает превалированию сил притяжения во взаимодействии частиц.

15.4. *Самосогласованное поле, действующее в полимерной системе на одно из мономерных звеньев со стороны окружающих за счет объемных взаимодействий, определяется химическим потенциалом системы разорванных звеньев.*

Все сказанное выше оставляет непонятным название «приближение самосогласованного поля». Поясним его. Рассмотрим для этого такую полимерную систему, в которой есть одновременно как объемные взаимодействия, так и внешнее поле  $\varphi(\mathbf{x})$ ; для такой системы

$$E\{n\} = \int n(\mathbf{x}) \varphi(\mathbf{x}) d^3x + \int f^*(n(\mathbf{x}), T) d^3x. \quad (15.16)$$

Применяя для такой системы метод самосогласованного поля (15.2), мы должны минимизировать свободную энергию (15.5), а для этого вычислять производную  $\delta F\{n\}/\delta n$ ; при этом

$$\delta E\{n\}/\delta n = \varphi(\mathbf{x}) + \mu^*(n(\mathbf{x})). \quad (15.17)$$

Из выражения (15.17) непосредственно видно, что роль объемных взаимодействий в данном приближении сводится к тому, что к действующему на звенья внешнему полю  $\varphi(\mathbf{x})$  добавляется величина, называемая самосогласованным полем и равная химическому потенциалу звена:

$$\varphi_{\text{self}}(\mathbf{x}) = \mu^*(n(\mathbf{x})). \quad (15.18)$$

Физический смысл соотношения (15.18) вполне понятен:  $\varphi_{\text{self}}(\mathbf{x})$  есть работа, которую нужно затратить, чтобы внести в точку  $\mathbf{x}$  одну пробную частицу (звено); но при этом энергия объемных взаимодействий меняется как раз на величину  $\mu^*(n(\mathbf{x}))$ .

15.5. *Приближению самосогласованного поля отвечает картина, в которой объемные взаимодействия в полимерной системе происходят так же, как в размазанном «облаке» несвязанных звеньев.*

В настоящем пункте мы хотим подчеркнуть простое качественное следствие приведенных выше формул, поскольку ниже будем часто его использовать. Согласно формулам (15.2), (15.5) и (15.7) вклад объемных взаимодействий в равновесную свободную энергию  $\mathcal{F}$  в приближении самосогласованного поля равен (в расчете на единицу объема)  $f^*(n, T)$ . Но эта величина допускает простое вириальное разложение по целым степеням  $n$  (15.13). В этом разложении  $n^2$  есть не что иное, как вероятность парного

соударения в системе частиц с плотностью  $n$ , если только частицы независимы, нескоррелированы;  $n^3$  есть аналогичная вероятность трехчастичного соударения и т. д. Это и означает, что в приближении самосогласованного поля объемные взаимодействия можно описать в терминах нескоррелированных столкновений в «облаке» несвязанных частиц — звеньев (точнее — квазимономеров; см. п. 13.10).

## § 16. Флуктуационная теория и метод скейлинга

*16.1. Полимерный раствор малой концентрации в хорошем растворителе есть сильно флуктуирующая система; в этом отношении существует качественная и количественная аналогия полимеров с другими системами с развитыми флуктуациями — например, магнетиками вблизи точек фазовых переходов второго рода; сильно флуктуирующие системы, в том числе полимерные, характеризуются критическими показателями.*

То, что в полимерных системах возможны большие и скоррелированные на больших расстояниях флуктуации, понятно уже из примера гауссова клубка (п. 5.2, 5.3). Ясно также, что флуктуации могут быть только усилены отталкивательными объемными взаимодействиями звеньев. Поэтому при рассмотрении не слишком концентрированных растворов полимеров в области  $T > \theta$ , когда в объемном взаимодействии превалируют силы отталкивания, метод самосогласованного поля, основанный на пренебрежении флуктуациями, не может быть использован. Ситуация аналогична той, которая имеет место для обычных физических систем (например, магнетиков) вблизи критических точек или фазовых переходов второго рода, где из-за роста флуктуаций самосогласованная теория Ландау теряет применимость [26]. Указанная аналогия еще более углубляется, если сопоставить обсуждающуюся в § 13 универсальность поведения полимерных клубков в хорошем растворителе с универсальностью свойств магнетиков (или других систем) вблизи точек фазовых переходов второго рода.

Количественно свойство универсальности для фазовых переходов второго рода выражается фактом независимости так называемых критических показателей для каждой конкретной системы от микроскопических деталей ее строения [26]. Критические показатели характеризуют поведение тех или иных физических величин вблизи точки фазового перехода; например, обозначив через  $\nu$  критический показатель корреляционного радиуса  $\xi$  (радиуса корреляций флуктуаций), мы должны написать  $\xi \sim [(T - T_c)/T_c]^{-\nu}$ , где  $T_c$  — критическая температура (для магнетика это есть точка Кюри).

Для полимерной системы аналогом переменной  $(T - T_c)/T_c$  является параметр  $1/N$ . Действительно, мы знаем (п. 5.3), что в идеальном гауссовом клубке, а следовательно, и в реальном клубке в хорошем растворителе радиус корреляции флуктуаций  $\xi$  порядка пространственного размера клубка  $R$ . Отсюда следует,



что рост длины цепи  $N$  отвечает приближению к критической точке. Вводя для полимерного клубка критический показатель  $\nu$ , напишем

$$\xi \sim R \sim N^\nu. \quad (16.1)$$

Это соотношение как раз совпадает с результатом теории Флори (13.7); таким образом, согласно Флори,  $\nu \approx 3/5$ . Ниже мы столкнемся и с другими примерами критических показателей, а в § 17, 18 обсудим вопрос об их вычислении.

Как и для магнетиков, критические показатели для полимерных систем универсальны, т. е. не зависят от конкретного химического строения макромолекул и определяются лишь самыми общими их свойствами — фактом цепного строения, разветвленностью и т. п.

Существенно, что критические показатели и вообще все флуктуационное поведение полимеров (как и других систем) зависят от размерности пространства  $d$ . Обычными случаями являются трехмерные объемные системы ( $d=3$ ) и тонкие, адсорбированные на двумерной поверхности пленки ( $d=2$ ). В действительности, однако, для прояснения физики реальных систем очень содержательным оказывается исследование ситуации в пространстве произвольной размерности  $d$ , в том числе не обязательно целой [27]. Часто при этом дробной размерности не приписывается никакого геометрического смысла и соотношения при дробных значениях  $d$  рассматриваются как аналитические продолжения формул для целых значений  $d$  (см., например, п. 18.3). Впрочем, существуют и такие системы (так называемые фракталы; см. [27]), для которых дробная размерность имеет непосредственный геометрический и физический смысл.

**16.2. Количественная формулировка аналогии «полимер—магнетик»** позволяет непосредственно использовать в физике полимеров общие результаты флуктуационной теории.

Такая количественная формулировка была найдена в 1972 г. П. Ж. де Женем; он показал, что статистика одиночной длиной полимерной цепи в хорошем растворителе эквивалентна статистике магнетика вблизи точки фазового перехода второго рода в пределе, когда число компонент  $n$  элементарного магнитного момента формально устремляется к нулю ( $n \rightarrow 0$ ). В 1975 г. другой французский физик Ж. де Клуазо показал, что система многих цепей, т. е. полимерный раствор, эквивалентна 0-компонентному магнетiku во внешнем магнитном поле. Вывод аналогии «полимер — магнетик» приведен в гл. 10 книги [8]. Эти результаты положили начало бурному развитию статистической физики полимерных клубков — ко времени их получения флуктуационная теория фазовых переходов второго рода в магнетиках была подробно разработана и оказалось возможным перенести в физику полимеров многие результаты этой области, формально полагая в соответствующих формулах  $n=0$  (так называемый « $n=0$ -метод»). В дальнейшем мы не будем пользоваться этим чисто формальным подходом, имеющим, к стати, и важный принципиальный недостаток —

он применим только к системам с равновесным (и, следовательно, меняющимся при изменении условий) распределением по длинам цепей.

Основные идеи последовательной флуктуационной теории в применении к полимерным проблемам мы поясним с помощью так называемого метода децимации (П. Ж. де Жен, 1977). Суть этого метода излагается в § 18.

**16.3.** *Получать физические результаты, не обращаясь к громоздким теоретико-полевым построениям, часто удается с помощью метода скейлинга (или масштабных оценок).*

Обоснование концепции скейлинга, о которой мы будем подробно говорить ниже, может быть получено только из последовательной флуктуационной теории. Но для применения этой концепции в практических расчетах нужно знать фактически лишь одно — что радиус корреляции есть единственная макроскопическая характерная длина во флуктуирующей системе. Например, для гауссова клубка в п. 5.1—5.3 было подробно объяснено, что все характеристики его макроскопических размеров одного порядка, т. е. все они действительно порядка радиуса корреляции. Фактически единственность характерного масштаба является и основой, и главным проявлением свойства универсальности флуктуирующих систем. Ниже мы на ряде примеров объясним, какие далеко идущие выводы можно сделать из этой единственной посылки с помощью скейлинговых (масштабных) оценок.

## Глава 3

### ОДИНОЧНАЯ МАКРОМОЛЕКУЛА С ОБЪЕМНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

Сформулировав основные понятия и методы статистической физики полимерных цепей с объемными взаимодействиями, мы переходим к подробному исследованию конкретных систем. Эта глава посвящена проблеме статистических конформационных свойств отдельной (одиночной) макромолекулы. Экспериментальная реализация такой ситуации—столь разбавленные полимерные растворы, в которых отдельные цепи не перекрываются.

#### § 17. Набухание полимерного клубка в хорошем растворителе (проблема исключенного объема)

*17.1. Объемные взаимодействия в хорошем растворителе сводятся к эффекту исключенного объема, т. е. к запрету конформаций с самопересечением цепи.*

Рассмотрим одиночную макромолекулу, набухающую в хорошем растворителе вдали от  $\theta$ -температуры ( $T > \theta$ ). В этом случае, как следует из рассмотрения п. 12.4, притягивательная часть потенциала взаимодействия звеньев (см. рис. 2.1) незначительна и второй вириальный коэффициент  $B \sim v$ , т. е. взаимодействие между звеньями сводится к тому, что у каждого из них имеется собственный объем  $v$ , исключенный для других звеньев из-за короткодействующих сил отталкивания. В этом случае, как легко понять, пространственная форма полимерной цепи становится аналогичной траектории случайного блуждания без самопересечений. Задача о конформации одиночной макромолекулы, набухающей в хорошем растворителе, или о статистических свойствах случайных блужданий без самопересечений (что одно и то же), получила название проблемы исключенного объема.

В п. 14.1 было показано, что теория возмущений пригодна для анализа равновесного набухания клубка лишь в узкой окрестности  $\theta$ -точки, поскольку параметр  $z$  (13.12) по порядку величины равен  $z \sim BN^{1/2}/a^3 \sim \tau \tau N^{1/2}/a^3$ , т. е. пропорционален большой величине  $N^{1/2}$ : если  $\theta$ -точка не близко, то  $\tau \sim 1$  и  $z \gg 1$ . Таким образом, проблему о равновесном набухании клубка с исключен-

он применим только к системам с равновесным (и, следовательно, меняющимся при изменении условий) распределением по длинам цепей.

Основные идеи последовательной флуктуационной теории в применении к полимерным проблемам мы поясним с помощью так называемого метода децимации (П. Ж. де Жен, 1977). Суть этого метода излагается в § 18.

*16.3. Получать физические результаты, не обращаясь к громоздким теоретико-полевым построениям, часто удается с помощью метода скейлинга (или масштабных оценок).*

Обоснование концепции скейлинга, о которой мы будем подробно говорить ниже, может быть получено только из последовательной флуктуационной теории. Но для применения этой концепции в практических расчетах нужно знать фактически лишь одно — что радиус корреляции есть единственная макроскопическая характерная длина во флуктуирующей системе. Например, для гауссова клубка в п. 5.1—5.3 было подробно объяснено, что все характеристики его макроскопических размеров одного порядка, т. е. все они действительно порядка радиуса корреляции. Фактически единственность характерного масштаба является и основой, и главным проявлением свойства универсальности флуктуирующих систем. Ниже мы на ряде примеров объясним, какие далеко идущие выводы можно сделать из этой единственной посылки с помощью скейлинговых (масштабных) оценок.

## Глава 3

### ОДИНОЧНАЯ МАКРОМОЛЕКУЛА С ОБЪЕМНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

Сформулировав основные понятия и методы статистической физики полимерных цепей с объемными взаимодействиями, мы переходим к подробному исследованию конкретных систем. Эта глава посвящена проблеме статистических конформационных свойств отдельной (одиночной) макромолекулы. Экспериментальная реализация такой ситуации—столь разбавленные полимерные растворы, в которых отдельные цепи не перекрываются.

#### § 17. Набухание полимерного клубка в хорошем растворителе (проблема исключенного объема)

*17.1. Объемные взаимодействия в хорошем растворителе сводятся к эффекту исключенного объема, т. е. к запрету конформаций с самопересечением цепи.*

Рассмотрим одиночную макромолекулу, набухающую в хорошем растворителе вдали от  $\theta$ -температуры ( $T > \theta$ ). В этом случае, как следует из рассмотрения п. 12.4, притягивательная часть потенциала взаимодействия звеньев (см. рис. 2.1) несущественна и второй вириальный коэффициент  $B \sim v$ , т. е. взаимодействие между звеньями сводится к тому, что у каждого из них имеется собственный объем  $v$ , исключенный для других звеньев из-за короткодействующих сил отталкивания. В этом случае, как легко понять, пространственная форма полимерной цепи становится аналогичной траектории случайного блуждания без самопересечений. Задача о конформации одиночной макромолекулы, набухающей в хорошем растворителе, или о статистических свойствах случайных блужданий без самопересечений (что одно и то же), получила название проблемы исключенного объема.

В п. 14.1 было показано, что теория возмущений пригодна для анализа равновесного набухания клубка лишь в узкой окрестности  $\theta$ -точки, поскольку параметр  $z$  (13.12) по порядку величины равен  $z \sim BN^{1/2}/a^3 \sim \nu\tau N^{1/2}/a^3$ , т. е. пропорционален большой величине  $N^{1/2}$ : если  $\theta$ -точка не близко, то  $\tau \sim 1$  и  $z \gg 1$ . Таким образом, проблему о равновесном набухании клубка с исключен-

ным объемом математически можно сформулировать как задачу об асимптотике функции  $\alpha^3(z)$  при  $z \gg 1$ .

Следует подчеркнуть, что проблема исключенного объема в качестве своего рода пробного камня сыграла исключительно важную роль в истории развития статистической физики макромолекул.

Исторически первый подход к решению проблемы исключенного объема, теорию Флори, мы уже обсуждали в § 13 (п. 13.1—13.3). Напомним, что теория Флори основана на методе самосогласованного поля, причем используется этот метод в очень упрощенной форме. Мы знаем, что клубок—сильнофлуктуирующая система, поэтому результаты теории самосогласованного поля в данном случае не могут считаться достоверными и нуждаются в проверке. Однако мы увидим, что некоторые результаты этой теории близки к точным, поэтому полезно начать изложение способов решения проблемы исключенного объема с метода самосогласованного поля.

*17.2\*. Применение к проблеме исключенного объема метода самосогласованного поля в последовательной форме подтверждает результат Флори для критического показателя размера клубка  $\nu = 3/5$ .*

Результат  $\nu = 3/5$  был получен С. Эдвардсом (1965) следующим образом. Если моделировать действие всех остальных звеньев на данное эффективное поле  $\varphi_{\text{self}}(\mathbf{x})$ , то ясно, что эта величина будет пропорциональна концентрации звеньев в данной точке  $n(\mathbf{x})$ ; действительно, согласно (15.18) и (15.13)

$$\varphi_{\text{self}}(\mathbf{x}) = TB n(\mathbf{x}).$$

Это—отталкивательное поле (оно имеет вид потенциального горба, а не ямы), поэтому диффузионное уравнение для функции Грина в этом поле не будет иметь дискретного спектра и следует использовать «нестационарное уравнение Шредингера» (6.28) с  $\varphi_{\text{self}}(\mathbf{x})$  вместо  $\varphi(\mathbf{x})$ . Анализ этого нелинейного уравнения мы для краткости опускаем, приведем лишь конечный результат:

$$R^2 = \int G_N(\mathbf{x}) \mathbf{x}^2 d^3x \left( \int G_N(\mathbf{x}) d^3x \right)^{-1} \sim N^{6/5}.$$

Это совпадает с результатом Флори (13.7) (так как для клубка  $R \sim s$ ), поэтому в различных обобщениях проблемы исключенного объема метод самосогласованного поля обычно применяют именно в упрощенной форме Флори.

*17.3. Результат Флори для критического показателя  $\nu$  близок к точному, но точность интерполяционной формулы Флори для набухания клубка при произвольном  $z$  (т. е. произвольном удалении от  $\theta$ -точки) невелика.*

Критический показатель  $\nu$  определяет зависимость размера клубка не только от длины цепи  $R \sim N^\nu$ , но и от температуры и параметра жесткости  $v/a^3$ : поскольку  $R \sim aN^{1/2}\alpha$ , а  $\alpha$  зависит только от комбинации параметров  $z \sim N^{1/2}B/a^3$  (13.12), то  $\alpha(z) \sim z^{2\nu-1}$  и при  $z \gg 1$

$$R \sim aN^\nu \tau^{2\nu-1} (v/a^3)^{2\nu-1} \quad (17.1)$$

( $B \sim v\tau$  (12.5)). Все соответствующие результаты теории Флори, отвечающие значению  $\nu = 3/5$ , хорошо согласуются с данными

реальных и машинных экспериментов. Это побуждает искать с помощью теории Флори зависимость  $\alpha(z)$  не только асимптотически при  $z \gg 1$ , но и при любом  $z$ .

Найденная нами ранее формула (13.5) удобна тем, что дает единую интерполяцию во всей области от сильно набухшего клубка при  $z \gg 1$  до глобулы при  $z \ll -1$ . Однако на высокую точность при промежуточных  $z$  она претендовать не может. В самом деле, в выражении  $F_{ei}/T \sim \alpha^2 + \alpha^{-2}$  (13.3) слагаемое  $\alpha^{-2}$ , описывающее сжатие цепи, в интересующей нас сейчас области растяжения ( $\alpha > 1$ ) никакого физического смысла не имеет.

Сам Флори использовал для  $F_{ei}(\alpha)$  интерполяцию вида

$$F_{ei}(\alpha)/T = (3/2)\alpha^2 - 3 \ln \alpha, \quad (17.2)$$

где второе слагаемое можно интерпретировать как энтропию размещения концов цепи в объеме набухшего клубка  $\alpha^3 a^3 N^{3/2}$  вместо  $a^3 N^{3/2}$  для гауссова клубка;  $\ln(\alpha^3 a^3 N^{3/2}) - \ln(a^3 N^{3/2}) = 3 \ln \alpha$ . Минимизируя  $F(\alpha) = F_{ei} + F_{int}$  с учетом выражений (17.2) для  $F_{ei}(\alpha)$  и (13.4) для  $F_{int}(\alpha)$ , Флори получил

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \text{const} \cdot z = (134/105)z. \quad (17.3)$$

Числовой коэффициент const определен здесь из того дополнительного требования, чтобы при  $z \ll 1$  формула (17.3) давала результат, совпадающий с теорией возмущений хотя бы в первом порядке по  $z$ .

Несмотря на то, что при  $z \gg 1$  формула (17.3) дает асимптотику  $\alpha \sim z^{1/5}$ , близкую к правильной, из ее вывода следует, что она также не является точной. Действительно, экспериментальные отклонения от зависимости, задаваемой соотношением (17.3), при промежуточных  $z \sim 1$  оказываются весьма значительными (относительные отклонения порядка единицы).

**17.4\*. Метод Флори допускает простое обобщение для рассмотрения цепи с исключенным объемом в пространстве произвольной размерности.**

Мы уже отмечали в п. 16.1, что вопросы теории флуктуирующих систем полезно рассматривать, считая размерность пространства  $d$  переменным параметром. Это часто проясняет общую ситуацию и, кроме того, основной метод вычисления критических показателей, принадлежащий Вильсону и Фишеру (1971), — метод  $\epsilon$ -разложения — приводит к разложениям по степеням  $\epsilon = d_{cr} - d$  (критическая размерность во многих случаях, в том числе и для проблемы исключенного объема, равна  $d_{cr} = 4$ ). Удобно поэтому иметь для сравнения результат самосогласованной теории о зависимости  $\nu(d)$ . Найдем его путем обобщения метода Флори.

Что касается упругой свободной энергии  $F_{ei}(\alpha)$  (см. (13.3)), то единственное изменение при переходе к пространству произвольной размерности будет, очевидно, состоять в том, что вместо фактора 3 в соотношении (17.2) будет стоять фактор  $d$ . Свободная энергия  $F_{int}(\alpha)$  для произвольного  $d$  записывается следующим образом:

$$F_{int}(\alpha) \sim TN^2 B/R^d \sim TN^{2-d/2} B/(a^d \alpha^d) \sim Tz/\alpha^d, \quad (17.4)$$

где через  $z$  мы обозначили величину

$$z = (d/2\pi a^2)^{d/2} B N^{(4-d)/2} \quad (17.5)$$

— непосредственное обобщение соотношения (13.3) на случай пространства произвольной размерности  $d$ .

Минимизируя полную свободную энергию  $F_{el}(\alpha) + F_{int}(\alpha)$  по  $\alpha$ , получим уравнение

$$\alpha^{d+2} - \alpha^d = \text{const} \cdot z. \quad (17.6)$$

Видно, что в зависимости от значения величины  $d$  могут быть два качественно различных случая.

В случае, когда  $d > 4$ , величина  $z$  содержит большой параметр  $N$  в отрицательной степени, поэтому при  $N \gg 1$  она близка к нулю. Следовательно, для этого случая соотношение (17.6) дает  $\alpha \cong 1$ , т. е. набухание полимерного клубка за счет наличия у его звеньев исключенного объема отсутствует; в области отталяющихся идеальных взаимодействий звеньев  $T \geq \theta$  клубок всегда является идеальным, и его размеры зависят от  $N$  согласно обычной формуле  $R \sim aN^{1/2}$ , т. е.  $\nu = 1/2$ .

В случае, когда  $d < 4$ , при больших  $N$  параметр  $z$  намного больше единицы, т. е. набухание клубка существенно. Асимптотически  $\alpha \sim z^{1/(d+2)}$ , т. е. с учетом (17.5)  $\alpha \sim N^{(4-d)/2(d+2)}$  или  $R \sim \alpha R_0 \sim N^{(1/2)+(4-d)/2(d+2)} \sim N^{3/(d+2)}$ .

Итак, самосогласованная теория типа Флори в пространстве произвольной размерности  $d$  дает

$$\nu = 3/(d+2), \quad d \leq 4; \quad \nu = 1/2, \quad d \geq 4. \quad (17.7)$$

Формулы (17.7) показывают, что для задачи набухания полимерного клубка размерность  $d=4$  является выделенной—это есть критическая размерность, выше которой клубок всегда является идеальным. Тем самым эти формулы дают определенное представление о том, почему критический показатель естественно искать в виде разложения по степеням  $\varepsilon = 4-d$  отклонения от критической размерности.

**17.5\*.** *Результат теории Флори для критического показателя  $\nu$  близок к точному при всех целых размерностях; для других же физических величин точность теории Флори не столь высока.*

При  $d=1$  результат  $\nu=1$ , который следует из (17.7), тривиален и точен: блуждание без самопересечений вдоль линии вообще не допускает возвратов, т. е.  $R \sim N$ . Практически важен случай  $d=2$ —например, такая ситуация может возникнуть, если макромолекула сильно адсорбирована на притягивающей плоскости. При  $d=2$  из (17.7) имеем  $\nu=3/4$ , т. е.  $R \sim N^{3/4}$ . Этот результат хорошо согласуется с данными машинных экспериментов и согласно некоторым современным теоретическим работам является даже точным. При  $d \geq 4$  результат Флори  $\nu=1/2$  тоже точен (это очевидно, так как параметр теории возмущений (17.5) мал).

Наконец, наиболее важен, конечно, случай  $d=3$ . Точное значение показателя  $\nu$  для этого случая неизвестно. Наилучшую теоретическую оценку в силу аналогии полимер—магнетик можно заимствовать из теории фазовых переходов второго рода; полагая в соответствующей общей формуле

$$\nu = 1/2 + \varepsilon(n+2)/[4(n+8)] + \varepsilon^2(n+2)(n^2+23n+60)/[8(n+8)^3] + \dots$$



$n = 0$  и затем  $\varepsilon = 4 - d = 1$ , получим

$$v = 1/2 + \varepsilon/16 + 15\varepsilon^2/512 + \dots \approx 0,592. \quad (17.8)$$

Конечно, поскольку  $\varepsilon = 1$  и не малó, возникает вопрос: почему можно оборвать ряд на членах порядка  $\varepsilon^2$ ? Вообще, проблема точности  $\varepsilon$ -разложения довольно сложна и выходит за рамки данной книги, но согласно современным представлениям погрешность второго  $\varepsilon$ -приближения для индекса  $v$  не хуже 1%. Кроме того, значение (17.8) с той же погрешностью около 1% согласуется с данными машинных экспериментов.

Итак, для трехмерного клубка результат Флори  $v = 3/5 = 0,6$  не точен, но чрезвычайно близок к правильному (ср. (17.8)). Фактически точность оценки  $v \approx 0,6$  достаточна почти для любой реальной цели. Тем не менее последовательный путь вычисления критических показателей представляет принципиальный интерес, и мы обсудим его в следующем параграфе; при этом мы изложим важные методы, имеющие и много других приложений в физике полимеров.

В заключение данного пункта подчеркнем, что успех теории Флори в вычислении показателя  $v$  для клубка с исключенным объемом не доказывает ее правильности; напротив, она как теория самосогласованного поля, безусловно, некорректна, и это проявляется при исследовании других физических величин. С многими примерами такого рода мы столкнемся ниже.

## § 18. Методы ренормализационной группы и $\varepsilon$ -разложения в применении к проблеме исключенного объема

*18.1. Общая идея метода ренормгруппы состоит в многократном укрупнении элементарного масштаба, т. е. для полимеров — в постепенном переходе к рассмотрению цепей в терминах укрупненных блочных звеньев.*

Для магнетика преобразование ренормализационной группы состоит в переходе от исходного представления магнетика как системы элементарных магнитных моментов (спинов), находящихся в узлах решетки, к новому представлению, в котором роль элементарного спина играет магнитный момент блока из нескольких соседних спинов предыдущего шага (Л. Каданов, 1968). Для характеристик магнетика на каждом шаге составляются рекуррентные соотношения; записанные в надлежащей форме, они дают при итерациях неподвижную точку. Математическим выражением универсальности критического поведения является как раз универсальность свойств рекуррентных соотношений вблизи неподвижной точки. Анализ полученных соотношений дает возможность вычисления критических показателей.

Исходя из этой общей идеи, П. де Жен в 1977 г. предложил для реализации метода ренормализационной группы непосредственно в полимерных терминах следующую процедуру, которая получила название процедуры децимации (рис. 3.1). Пусть мы

имеем стандартную гауссову полимерную цепь с числом звеньев в цепи  $N_0$ , расстоянием между соседними звеньями  $a_0$  и вторым вириальным коэффициентом взаимодействия звеньев  $B_0$ . Перейдем от исходного разбиения цепи макромолекулы на  $N_0$  звеньев к новому, при котором эта же цепь разбивается на  $N_1 = N_0/g$  блоков по  $g$  последовательных звеньев цепи. Эти блоки в новом представлении играют роль эффективных звеньев. Аналогично тому, как это делалось в п. 13.8, мы можем сопоставить цепи из блоков эквивалентную стандартную гауссову цепь с параметрами  $N_1 = N_0/g$ ,  $a_1$  и  $B_1$ . С этой эквивалентной цепью снова сделаем процедуру блочного укрупнения, и так будем делать большое число раз (рис. 3.1). Такие процедуры укрупнения масштаба называются ренормировочными преобразованиями; с математической точки зрения они образуют группу, которая и называется ренормализационной. Физическая идея метода ренормгруппы состоит в том, что поскольку флуктуации определяются масштабом порядка радиуса корреляции, который порядка размера клубка, т. е. гораздо больше размера звена, то с ростом размера блочного мономерного звена при итерациях микроскопическое строение исходной цепи должно перестать чувствоваться.

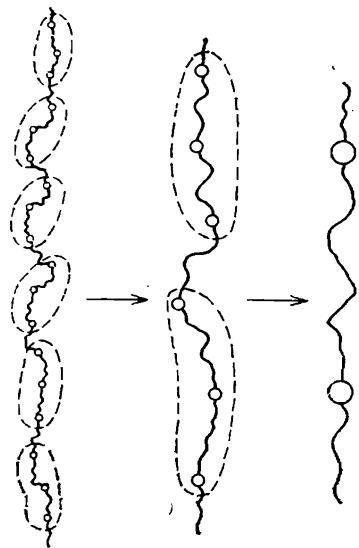


Рис. 3.1. К пояснению процедуры децимации: две ренормировки при  $g=3$

В рамках стандартной модели микроскопическое строение характеризуется единственным безразмерным параметром  $B_0/a_0^d$  (он определяет жесткость цепи — см. п. 13.5) —

поэтому предположение, на котором основана идея метода ренормгруппы, состоит в том, что с ростом масштаба блочного мономерного звена, т. е. с ростом числа итераций  $p$ , величина  $B_p/a_p^d$  должна перестать зависеть от  $B_0/a_0^d$ , она должна стремиться к определенному универсальному пределу (неподвижной точке). Чтобы доказать справедливость этого предположения и проанализировать возникающие следствия, нужно научиться определять параметры  $a_{p+1}$  и  $B_{p+1}$  по  $a_p$  и  $B_p$ .

**18.2\*.** *Рекуррентные соотношения для параметров блочных мономерных звеньев составляются с помощью теории возмущений.*

Предположим (пока без надлежащего обоснования), что можно применить теорию возмущений для составления искомым рекуррентных соотношений; причина применимости теории возмущений для этой цели станет ясна ниже.

Будем рассуждать следующим образом. Возьмем цепочку длиной в  $g$  звеньев с параметрами  $a_0$ ,  $B_0$ . Размер ее (среднеквадратичный)

тичное расстояние между концами) в клубковом состоянии обозначим через  $a_1$ , второй вириальный коэффициент взаимодействия двух таких цепочек —  $B_1$ . Следующий шаг: берем цепочку из  $g^2$  затравочных звеньев, т. е. из  $g$  блочных звеньев первого «поколения»; характеристики этой цепочки будут  $a_2$ ,  $B_2$  и т. д. После такого рассуждения ясно, что величины  $a_{p+1}$ ,  $B_{p+1}$  — это размер и вириальный коэффициент клубка из  $g$  звеньев с характеристиками  $a_p$ ,  $B_p$ ; в отсутствие объемных взаимодействий они выражались бы формулами  $a_{p+1}^2 = ga_p^2$ ,  $B_{p+1} = g^2 B_p$ , а для реальной ситуации с объемными взаимодействиями согласно сделанному предположению следует использовать результаты теории возмущений (14.6) и (14.9). Предварительно, однако, эти результаты необходимо обобщить в двух отношениях. Во-первых, формулы (14.6) и (14.9) написаны для трехмерного случая ( $d=3$ ), нужно вывести аналогичные для произвольного значения  $d$ ; параметр разложения при этом порядка ( $B_p/a_p^d$ )  $g^{(4-d)/2}$  (см. (17.5)), а вычисление коэффициентов хотя и громоздко (и потому здесь не приводится), но в идейном отношении несложно (см. формулу (14.5), обобщение которой тривиально). Во-вторых, мы обсуждали в § 14 теорию возмущений для  $N$ -звенной цепи, где  $N \gg 1$ ; здесь же нас интересует  $g$ -звенный отрезок, причем  $g$  не обязан быть большим; в первом порядке теории возмущений учет этого обстоятельства сводится к замене  $g^{(4-d)/2}$  на  $g^{(4-d)/2} - 1$ , так как при  $g=1$  возмущение должно обращаться в нуль. В итоге получаем

$$a_{p+1}^2 \cong ga_p^2 \{1 + k_1(d) \beta_p [g^{(4-d)/2} - 1]\}, \quad (18.1)$$

$$B_{p+1} \cong g^2 B_p \{1 + k_1''(d) \beta_p [g^{(4-d)/2} - 1]\}, \quad (18.2)$$

$$\beta_p \equiv B_p/a_p^d, \quad (18.3)$$

$$k_1(d) = (d/2\pi)^{d/2} \cdot 4/[4-d)(6-d)], \quad (18.4)$$

$$k_1''(d) = -(d/2\pi)^{d/2} \cdot 32\{1 - [2^{(8-d)/2} - 2]/(8-d)\}/[(d-2)(4-d)(6-d)].$$

Мы ограничились здесь для простоты первым порядком теории возмущений; как выяснится ниже, это отвечает первому порядку  $\epsilon$ -разложения.

С помощью (18.1) и (18.2) легко составить рекуррентное соотношение и для безразмерной величины  $\beta_p \equiv B_p/a_p^d$ ; его удобно записать в виде

$$\beta_{p+1} = \beta_p g^{(4-d)/2} / \{1 + \beta_p [dk_1(d)/2 - k_1''(d)] [g^{(4-d)/2} - 1]\}. \quad (18.5)$$

Легко понять, что при многократном повторении рекуррентной процедуры (18.5), т. е. при  $p \rightarrow \infty$ , как мы и ожидали,  $\beta_p$  сходится к пределу  $\beta^*$ . Положив в (18.5)  $\beta_{p+1} = \beta_p = \beta^*$ , найдем

$$\beta^* = 1/[dk_1(d)/2 - k_1''(d)] = (2\pi/d)^{d/2} (d-2)(4-d)(6-d)(8-d) \times \\ \times [2d(d-2)(8-d) + 32(10-d) - 2^{(18-d)/2}]^{-1}. \quad (18.6)$$

**18.3\*.** *Инвариантный исключенный объем (отвечающий неподвижной точке ренормгруппы) мал, если «размерность пространства близка к четырем».*

Переходя к анализу свойств соотношений (18.1)—(18.6), мы можем считать  $d$  произвольно меняющимся параметром, по существу забыв временно о его истинном геометрическом смысле. При этом из формулы (18.6) сразу видно, что  $\beta^* = 0$  при  $d = 4$  и  $\beta^* \ll 1$  при  $\varepsilon = 4 - d \ll 1$ :

$$\beta^* \cong \varepsilon \pi^2 / 32 \text{ при } \varepsilon \ll 1. \quad (18.7)$$

На этом этапе имеет смысл вернуться к предположению, сформулированному в начале п. 18.2. и отметить, что именно малость  $\beta^*$  позволяет пользоваться теорией возмущений для записи рекуррентных соотношений (18.1), (18.2). Подчеркнем в связи с этим, что большая точность формулы (18.6) по сравнению с (18.7)—иллюзия; для уточнения результата (18.7) нужно обязательно включить в (18.1) и (18.2) второй порядок теории возмущений.

**18.4\*.** Для анализа результатов ренормировки исследуется диаграмма потоков ренормгруппы.

Удобно записать рекуррентные соотношения в форме дифференциальных уравнений, считая параметр  $g$  близким к единице \*):  $g - 1 \ll 1$ .

Обозначим через  $s$  число затравочных мономерных звеньев в одном блочном на  $p$ -м шаге ренормировки; блочное мономерное звено следующего,  $(p + 1)$ -го шага включает  $s + \Delta s$  затравочных; в этих обозначениях

$$g = (s + \Delta s) / s = 1 + \Delta s / s,$$

следовательно,  $g \rightarrow 1$  отвечает  $\Delta s / s \ll 1$ . Далее,

$$\beta_p \equiv \beta(s), \quad \beta_{p+1} \equiv \beta(s + \Delta s) \cong \beta(s) + \Delta s d\beta / ds.$$

Подставляя эти результаты в формулу (18.5), приведем ее к виду

$$\frac{2}{\varepsilon} s \frac{d\beta}{ds} = \beta(s) - \frac{1}{\beta^*} \beta^2(s). \quad (18.8)$$

Это уравнение легко решить (потому что оно линейно относительно переменной  $1/\beta(s)$ ), но еще более наглядно его свойства иллюстрируются фазовым портретом на рис. 3.2. Если  $d\beta/ds > 0$ , то  $\beta(s)$  растет с ростом масштаба  $s$ , если  $d\beta/ds < 0$ —то убывает; это показано стрелками на рис. 3.2. Как видим, имеется устойчивая неподвижная точка  $\beta = \beta^* > 0$  и неустойчивая  $\beta = 0$ .

Если растворитель хороший, то с самого начала  $\beta_0 > 0$ , и с ростом масштаба  $s$  мы приходим к неподвижной точке  $\beta^*$ —универсальному (не зависящему от конкретного значения  $\beta_0$ ) поведению клубка с исключенным объемом.

Если растворитель отвечает  $\theta$ -точке, т. е.  $\beta_0 = 0$ , то на всех масштабах  $\beta(s) = 0$ ; эта неподвижная точка называется гауссовой, так как ей соответствует режим гауссова клубка.

\* ) Подчеркнем, что ренормировочное преобразование с не целым  $g$  логически вполне допустимо, хотя и не имеет столь наглядной интерпретации, как на рис. 3.1.

Наконец, если растворитель плохой, т. е.  $\beta_0 < 0$ , то с ростом масштаба  $\beta(s) \rightarrow -\infty$ ; физический смысл этого режима мы обсудим в § 20.

Сказанное проиллюстрируем диаграммой потоков ренормгруппы (рис. 3.3), где показано изменение  $\beta(s)$  с ростом масштаба  $s$  при различных  $\beta_0$ , т. е. при различных условиях. При этом рис. 3.3а соответствует уравнению (18.8), а рис. 3.3б — более точному уравнению, которое мы для краткости не выписываем и которое учитывает роль тройных столкновений. Физичес-

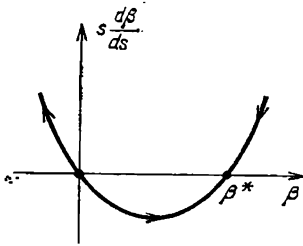


Рис. 3.2. Фазовый портрет уравнения ренормгруппы

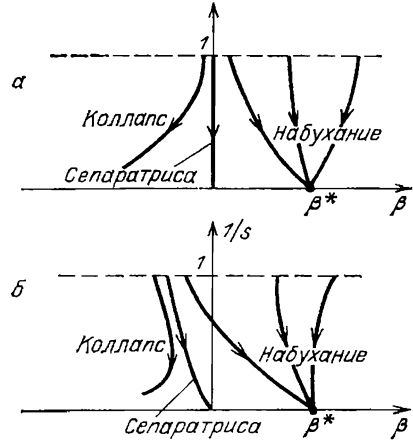


Рис. 3.3. Диаграмма потоков ренормгруппы

ки ясно, что на этой уточненной диаграмме сепаратриса, которая ведет при  $s \rightarrow \infty$  к гауссову режиму  $\beta(s) \rightarrow 0$ , должна начинаться с небольшого отрицательного  $\beta_0$  — необходимо небольшое притяжение при парных контактах, чтобы скомпенсировать отталкивание при тройных (см. также п. 14.4).

**18.5\*.** Критические показатели легко определяются из решения уравнения ренормгруппы; универсальность показателей обусловлена существованием неподвижной точки ренормировочных преобразований.

Запишем соотношение (18.1) в форме дифференциального уравнения ( $g \rightarrow 1$ ):

$$2 \frac{s}{a(s)} \frac{da(s)}{ds} = 1 + \frac{\varepsilon}{2} \beta(s) k_1.$$

Зная начальное условие  $a(s=1) = a_0$ , это уравнение легко решить:

$$a(s) = a_0 \exp \left\{ \int_1^s [1 + (\varepsilon/2) \beta(s') k_1] ds' / 2s' \right\}.$$

Если  $s \gg 1$ , то, поскольку  $\beta(s)$  сходится к неподвижной точке  $\beta^*$ , на большей части длины интервала интегрирования функцию  $\beta(s')$  можно заменить в подынтегральном выражении константой  $\beta^*$ , и это дает

$$a(s) = a_0 s^{1/2 + (\varepsilon/4) \beta^* k_1}. \quad (18.9)$$

Интересуясь  $N$ -звенной цепью как целым, мы должны довести ренормировку до масштаба  $s=N$ , чтобы весь клубок стал одним блочным мономерным звеном; при этом для размера клубка автоматически получим  $R=a(s)|_{s=N}$ . Следовательно, формула (18.9) имеет искомую структуру  $R \sim N^{\nu}$  и, подставив в нее (18.4) и (18.7)\*), можно найти выражение критического показателя  $\nu$ :

$$\nu \cong 1/2 + \varepsilon/16.$$

Как и должно быть, в исследованном нами первом  $\varepsilon$ -приближении полученный результат совпадает с заимствованным из аналогии полимер—магнетик (17.8).

Анализируя вывод формулы (18.10), можно без труда понять, что универсальность показателя  $\nu$  (его независимость от затронутой величины  $\beta_0$ ) является следствием того факта, что последовательные ренормировки приводят к «забыванию» начальных условий, т. е. величина  $\beta(s)$  стремится к неподвижной точке. Кстати, если  $\beta^*$  отвечает второй (гауссовой) неподвижной точке  $\beta^*=0$  (рис. 3.2), то из (18.9) получается, как и должно быть, ответ  $\nu=1/2$  (гауссова статистика).

**18.6\*.** *Неподвижная точка ренормгруппы соответствует масштабной инвариантности структуры клубка, единственности характерного макроскопического масштаба длины.*

Поскольку с ростом масштаба  $s$  функция  $\beta(s)$  стремится к неподвижной точке  $\beta^*$ , свойства клубка перестают зависеть от масштаба. А это и есть масштабная инвариантность; смысл этого понятия подробно разъяснялся выше (п. 5.4) в связи со стандартной гауссовой моделью цепи.

Коль скоро масштабная инвариантность сохраняется при росте  $s$  вплоть до максимального возможного значения  $s=N$ , то  $a(s=N)$  и оказывается единственной характерной для клубка макроскопической длиной; с ней обязана по порядку величины (в частности, по виду зависимости от  $N$  при  $N \rightarrow \infty$ ) совпадать любая характеристика размера цепочки как целого.

Последний факт—единственность характерного линейного масштаба—мы подчеркиваем особо, поскольку на нем основана широко используемая ниже концепция скейлинга.

## § 19. Свойства полимерных клубков с исключенным объемом (концепция скейлинга и понятие блоба)

**19.1.** *Обсуждая свойства неидеальных клубков, можно для простоты рассматривать гибкие цепи в предельно хорошем растворителе.*

В этом параграфе мы будем считать, что между звеньями действуют только силы отталкивания за счет их взаимной непроницаемости; тогда (см. (12.5)) второй вириальный коэффициент

\*) Напомним, что величина  $k_1(d)$  должна быть подставлена не в точном виде (18.4), а, как и все остальные величины, в первом порядке разложения по  $\varepsilon=4-d$ .

$B \sim v$ , где  $v$  — исключенный объем мономерного звена. Далее, будем предполагать, что речь идет о гибких цепях; в этом случае, как показано в п. 13.8, мы должны положить  $v \sim a^3$  для эквивалентной стандартной цепи (см. рис. 2.4). Таким образом, конформационные характеристики цепей, которые мы будем изучать в данном параграфе, будут зависеть всего от двух параметров — числа звеньев в цепи  $N$  и расстояния между соседними звеньями цепи  $a$ . Второй вириальный коэффициент взаимодействия звеньев  $B \sim v \sim a^3$ . В этом случае для размера полимерного клубка согласно (17.1) имеем  $R \sim aN^v \approx aN^{3/5}$ . Обобщение результатов для жестких цепей ( $v \ll a^3$ ) или же температур, близких к  $\theta$ -температуре ( $B \ll v$ ), можно будет произвести тривиальным образом.

Поскольку в области превалирования сил отталкивания в объемном взаимодействии звеньев полимерные клубки обладают свойством универсальности (п. 13.6), использование той или иной конкретной модели полимерной цепи для получения результатов по макроскопическим конформационным свойствам не приводит к ограничению общности. В частности, в данном параграфе мы будем использовать как стандартную гауссову модель полимерной цепи с  $B \sim v \sim a^3$ , так и решеточную модель, в которой полимерная цепь представляется в виде самонепересекающихся блужданий по простой кубической решетке с ребром  $a$  (см. рис. 2.2). Если для такого блуждания мы не будем учитывать притяжения сблизившихся звеньев, то эта модель будет эквивалентна стандартной гауссовой макромолекуле с  $B \sim v \sim a^3$ ; причем параметры  $N$  и  $a$  в решеточной цепи будут по порядку величины совпадать с таковыми в эквивалентной цепи.

**19.2.** *Второй вириальный коэффициент взаимодействия двух набухших клубков в хорошем растворителе порядка их объема — как если бы они были твердыми шарами.*

Этот факт следует уже из единственности характерного макроскопического размера в клубке: действительно, из соображений размерности имеем  $A_2 \sim R^3$ , где  $R$ , в силу единственности масштаба, порядка размера клубка. Однако полезно обсудить этот факт более подробно.

Представим себе, что в какой-то момент два полимерных клубка сблизились настолько, что объем области их перекрывания  $V$  оказался порядка объема клубков  $V \sim R^3 \sim a^3 N^{3v}$ ; тогда концентрация звеньев в объеме перекрывания есть  $n \sim N/V \sim a^{-3} N^{1-3v}$ . Оценим свободную энергию взаимодействия таких клубков  $F_{\text{int}}$  (после этого искомым вириальный коэффициент  $A_2$  определим из формулы (14.8)). Ясно, что  $F_{\text{int}} \sim Tk$ , где  $k$  — число одновременно имеющих место столкновений мономерных звеньев двух клубков (характерная энергия порядка  $T$ , потому что взаимодействие звеньев сводится к их взаимной непроницаемости). Величина  $k$  определяется произведением числа звеньев одной из цепей в объеме перекрывания  $nV \sim N$  на вероятность столкновения для одного звена:  $k \sim Nw$ . Следуя теории Флори, мы должны были бы рассматривать клубок как облако независимых частиц с плотностью  $n$ ,

и тогда получилось бы  $\omega \sim na^3$ , т. е.  $F_{\text{int}} \sim TN^{2-3\nu} \approx TN^{1/5} \gg T$  (П. Флори, В. Кригбаум, 1950). В действительности при сближении двух звеньев контактируют также окружающие их корреляционные «шубы» из близких по цепи звеньев, так что вероятность контакта оказывается несколько меньше  $na^3$ ; в п. 19.4 (см. также п. 25.5) мы покажем, что

$$\omega \sim (na^3)^{1/(3\nu-1)} \quad (1/(3\nu-1) \approx 1,25).$$

Следовательно, правильная оценка для  $F_{\text{int}}$  такова:

$$F_{\text{int}} \sim TN (na^3)^{1/(3\nu-1)} \sim T.$$

Таким образом, хотя клубки и пронизаемы друг для друга, поскольку вероятность их взаимопроникновения  $\exp(-F_{\text{int}}/T)$  порядка единицы\*), но вириальный коэффициент их взаимодействия порядка их объема  $A_2 \sim V \sim a^3 N^{3\nu}$  (поскольку в формуле (14.8) подынтегральное выражение порядка единицы в объеме  $V$ ).

Проделанные рассуждения легко обобщить для пространства произвольной размерности  $d$ . Если  $d \geq 4$ , то оценка дает  $F_{\text{int}} \leq T$ ; при этом параметр теории возмущений (17.10) мал и применима формула (14.9). Напротив, при  $d < 4$  получается  $F_{\text{int}} \sim T$ , так что в итоге имеем

$$A_2 \sim \begin{cases} R^d \sim a^d N^{\nu(d)}, & d < 4, \\ a^d N^2, & d \geq 4. \end{cases} \quad (19.1)$$

**19.3. Модельная задача о поведении цепочки с исключенным объемом в тонком капилляре или плоской щели позволяет ознакомиться с простейшей формой применения концепции скейлинга и понятия блоба.**

Рассмотрим капилляр (или щель) диаметром (или толщиной)  $D \ll R$ , где  $R \sim aN^\nu$  — размер клубка. На масштабах меньше  $D$  находящаяся в капилляре (или щели) цепочка «не чувствует» наложенного на нее ограничения, так что на этих масштабах размер  $l$ -звенного отрезка цепи имеет порядок  $al^\nu$ . Длина  $g$  максимального невозмущенного отрезка определяется, следовательно, из условия

$$ag^\nu \sim D, \text{ т. е. } g \sim (D/a)^{1/\nu}. \quad (19.2)$$

Отрезок цепи длиной в  $g$  звеньев называется блобом. Как уже сказано, размер блоба выбирается из того условия, чтобы внутри блоба цепочка оставалась невозмущенной.

Теперь рассмотрим макромолекулу как цепочку из  $N/g$  блобов\*\*). Согласно (19.1) исключенный объем блоба — порядка  $D^3$ . Длина звена цепи блобов, очевидно, порядка  $D$ . Следовательно, в капилляре и щели макромолекула представима соответственно как одномерный и двумерный клубок с исключенным объемом,

\*) Отметим, что по оценке Флори—Кригбаума эта вероятность гораздо меньше единицы; это ведет к неправильному выводу о взаимной непроницаемости клубков.

\*\*\*) В духе метода ренормгруппы (§ 18): доведем ренормировку до масштаба  $s \sim g$  и будем считать блоб «блочным» звеном.



сформированный цепью блобов (рис. 3.4). Размер такого клубка легко оценить:

$$R_{\text{tube}} \sim \frac{N}{g} D \sim Na \left( \frac{D}{a} \right)^{1-1/\nu} \approx Na \left( \frac{D}{a} \right)^{-2/3}, \quad (19.3)$$

$$R_{s1} \sim \left( \frac{N}{g} \right)^{\nu_2} D \sim N^{\nu_2/a} \left( \frac{D}{a} \right)^{1-\nu_2/\nu} \approx N^{3/4} a \left( \frac{D}{a} \right)^{-1/4}. \quad (19.4)$$

Как и должно быть, размеры уменьшаются с увеличением  $D$ , а когда  $D$  достигает размера невозмущенного клубка  $aN^\nu$ , то и размер цепи становится этого же порядка.

Оценим теперь свободную энергию  $\Delta F$ , связанную с ограничением цепи. Для этого воспользуемся так называемым методом скейлинговых оценок. Поскольку  $T$  — единственная в задаче вели-

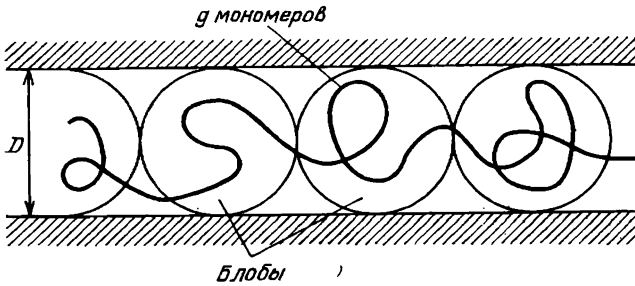


Рис. 3.4. Полимерная цепь с исключенным объемом в трубке или щели толщиной  $D$  как система блобов

чина размерности энергии, а клубок характеризуется единственным масштабом  $aN^\nu$  (и поэтому величина  $D$  может входить во все соотношения только в комбинации  $D/(aN^\nu)$ ), то для свободной энергии  $\Delta F$  мы должны написать

$$\Delta F \sim T\phi(D/aN^\nu), \quad (19.5)$$

где  $\phi(x)$  — не известная пока функция своего безразмерного аргумента  $x = D/(aN^\nu)$ . Вычислить явный вид функции  $\phi(x)$  довольно трудно, но асимптотику ее для сильно сжатой цепи ( $x \ll 1$ ) установить легко: поскольку должно быть  $\Delta F \sim N$  (условие термодинамической аддитивности, следующее из того, что, будучи помещенной в узкую щель, макромолекула разбивается на большое число независимых частей — блобов, см. рис. 3.4), то  $\phi(x) \sim x^{-1/\nu}$  и

$$\Delta F \sim NT(D/a)^{-1/\nu}. \quad (19.6)$$

Сравнивая этот результат с (19.2), видим: свободная энергия (19.6) получается из расчета примерно  $T$  на блов. На самом деле мы убедимся в дальнейшем, что этот результат имеет общий характер (ср. оценку (7.2) для глобулярного состояния идеальной цепи).

**19.4.** Помещенная в замкнутую полость, цепочка с исключенным объемом, формирует глобулу; давление ее на стенки больше, чем у аналогичной глобулы из идеальной цепи.

Для свободной энергии сжатия цепи в полости по-прежнему справедлива формула (19.5), но поскольку участки размера  $D$  совмещены в пространстве и взаимодействуют, то нет оснований ожидать, что  $\Delta F$  будет пропорционально  $N$ : уже в теории самосогласованного поля для облака звеньев с парными столкновениями мы получили бы  $\Delta F \sim T B D^3 (N/D^3)^2 \sim N^2$ . Правильная асимптотика функции  $\varphi(x)$  (19.5) для сильно сжатой цепи  $x \ll 1$ , а тем самым и выражение  $\Delta F$ , устанавливается из условия, что давление цепи на стенки полости  $p = -\partial \Delta F / \partial V \sim -\partial \Delta F / \partial D^3$  должно зависеть только от концентрации звеньев в полости  $n \sim N/D^3$ , но не от  $N$  и  $D$  по отдельности, поскольку разные участки размера  $D$  действуют друг на друга посредством объемных взаимодействий, определяемых концентрацией. Легко понять, что для удовлетворения указанного требования асимптотика функции  $\varphi(x)$  должна быть степенной; полагая  $\varphi(x) \sim x^m$  и вычисляя  $m$ , легко найти, что должно быть  $m = 3/(1 - 3\nu)$ , так что

$$\Delta F \sim T (aN^v/D^3)^{3/(3\nu-1)}, \quad (19.7)$$

$$p \sim T a^{-3} (a^3 N/D^3)^{3\nu/(3\nu-1)}, \quad 3\nu/(3\nu-1) \approx 9/4. \quad (19.8)$$

Как видим, давление реальной цепи на стенки полости больше, чем идеальной, отношение (19.8) к (7.3)  $(aN/D^3)^{1/\nu(3\nu-1)} (D/a)^{(2\nu-1)/\nu} \gg \gg 1$  — в этом проявляется отталкивание звеньев. Но давление (19.8) меньше, чем получилось бы в теории самосогласованного поля, отвечающей представлению о независимых парных столкновениях звеньев ( $\sim T a^{-3} (a^3 N/D^3)^2$ ) (так как объем звеньев в полости меньше объема полости, то  $a^3 N/D^3 < 1$ ) — в этом проявляется уже упоминавшийся корреляционный эффект, т. е. уменьшение вероятности столкновения для любого звена за счет корреляционной шубы из его соседей по цепи. Свободную энергию можно оценить как  $\Delta F \sim TN\omega$ , где  $\omega$  — упсминавшаяся в п. 19.2 вероятность столкновения для данного звена. Сравнивая эту оценку с (19.7), находим  $\omega \sim (na^3)^{1/(3\nu-1)} \ll na^3$  ( $n = N/D^3$ ), что и было использовано в п. 19.2.

Обсуждавшееся в данном пункте сжатое состояние макромолекулы — глобулярное; с локальной точки зрения на масштабах, меньших  $D$ , такая глобула кажется состоящей из многих независимых цепей и в этом смысле аналогична так называемому полуразбавленному раствору (§ 25, 26). Мы покажем, что радиус корреляции в такой системе порядка  $a(na^3)^{-\nu/(3\nu-1)}$ , т. е. гораздо меньше  $D$ , — это и доказывает, что состояние глобулярное.

**19.5. Концепция скейлинга позволяет легко проанализировать растяжение полимерной цепи за концы внешней силой; при этом оказывается, что за счет наличия исключенного объема зависимость растяжения от силы нелинейна.**

Для идеальной цепи задачу о растяжении за концы силой мы решили в п. 8.1 и показали, что среднее расстояние между концами  $R$  связано с приложенной силой линейным соотношением  $R = (Na^2/3T)f$  (8.2). Здесь мы получим аналогичную зависимость (закон Гука) для полимерной цепи с исключенным объемом.

Мы знаем, что упругость полимерной цепочки обусловлена обеднением набора возможных конформаций макромолекулы при ее растяжении, т. е. это есть макроскопическое свойство полимерного клубка, не зависящее от деталей его микроструктуры. Поэтому упругое поведение клубка должно зависеть от параметров  $N$  и  $a$  полимерной цепи в виде комбинации  $R \sim aN^{\nu}$  (для идеальной цепи  $\nu = 1/2$ , для цепи с исключенным объемом  $\nu \approx 3/5$ ), т. е. оно должно зависеть от общего размера клубка, но не от микроскопического размера отдельных звеньев. Из других параметров задачи — силы  $f$  и температуры  $T$  — можно составить единственную комбинацию размерности длины, а именно  $T/f$ . Поэтому среднее расстояние между концами растянутой цепочки  $|\langle R \rangle|$  (мы ввели это обозначение вместо  $R$  в п. 8.1 для того, чтобы иметь возможность отличать эту характеристику от размера клубка  $R$ ) надлежит записать в виде

$$|\langle R \rangle| \sim aN^{\nu} \phi(x), \quad x \equiv aN^{\nu} f / T, \quad (19.9)$$

где  $\phi(x)$  — некоторая, пока не известная функция своего безразмерного аргумента\*). Можно проверить, что для идеальной полимерной цепи соотношение (19.9) выполняется; в этом случае  $\nu = 1/2$  и согласно (8.2)  $|\langle R \rangle| \sim aN^{1/2} \cdot (aN^{1/2} f / T)$ , т. е.  $\phi(x) = x$ . При наличии исключенного объема точно вычислить функцию  $\phi(x)$  довольно трудно, но можно получить полное качественное представление о ней, если рассмотреть ее поведение в противоположных предельных случаях очень малых и очень больших  $x$ .

Пусть сначала  $x \ll 1$ , т. е. растягивающая сила мала. В этом случае клубок лишь слабо возмущается внешней силой, и «упругий отклик»  $|\langle R \rangle|$  должен быть линейным, т. е. пропорциональным  $f$ . Это значит, что при  $x \ll 1$  функция  $\phi(x) \sim x$  или

$$|\langle R \rangle| \sim N^{2\nu} f a^2 / T \approx N^{6/5} f a^2 / T \quad \text{при } f \ll T / (aN^{3/5}). \quad (19.10)$$

Результат (19.10) представляет собой закон Гука для цепи с исключенным объемом при малых растяжениях. Из сравнения с соотношением (8.2), полученным для идеальной цепи, видно, что модуль упругости для данного случая оказывается несколько меньше (порядка  $1/N^{6/5}$ , а не  $1/N$ , как для идеальной цепи). Этот результат вполне естественен: модуль упругости уменьшается за счет сил отталкивания между звеньями. Неравенство  $f \ll T / (aN^{3/5})$ , которое должно выполняться для того, чтобы отклик был линейным, согласно (19.10) означает, что  $|\langle R \rangle| \ll aN^{3/5} \sim R$ , т. е. что растяжение цепи незначительно по сравнению со средним размером клубка  $R$ .

Обратимся теперь к предельному случаю сильного растяжения  $x \gg 1$ . В этом случае должно быть  $|\langle R \rangle| \gg R$ , и цепь можно изо-

\*) Здесь и в дальнейшем мы будем употреблять одни и те же обозначения  $\phi(x)$  или  $f(x)$  для функций безразмерного аргумента, которые возникают в методе скейлинговых оценок (ср. (19.5) и (19.9)). Следует помнить, что эти функции в каждом конкретном случае различны и не имеют друг к другу никакого отношения.

бразить так, как это показано на рис. 3.5,— в виде последовательности блоков. Число звеньев в блоке  $g$  выбирается, как всегда, так, чтобы внутри блока внешнее воздействие (в данном случае растягивающая сила) не было существенно; другими словами, на длине цепи  $g$  параметр  $x$  (19.9) должен быть порядка единицы — следовательно,  $g \sim (T/fa)^{1/\nu}$ . Соответственно размер блока  $D \sim ag^\nu \sim T/f$ . Рассмотрим теперь цепочку блоков; для нее размер звена порядка  $D$ , число звеньев порядка  $N/g$ , следовательно, эффективный параметр  $x$  (19.9) намного превышает единицу, так

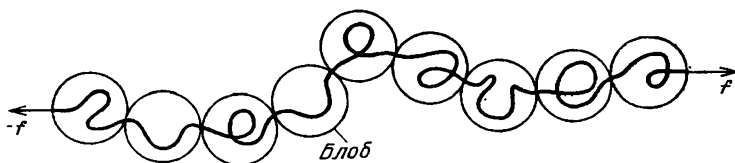


Рис. 3.5. Полимерная цепь, растянутая силой  $f$  за концы, как система блоков

что последовательность блоков должна быть существенно вытянута вдоль направления растяжения; размер ее в продольном направлении должен аддитивно складываться из размеров отдельных блоков, т. е.  $|\langle R \rangle| \sim ND/g$ . С учетом оценок  $D \sim g^\nu a$  и  $D \sim T/f$  имеем окончательно

$$|\langle R \rangle| \sim aN (fa/T)^{(1-\nu)/\nu} \text{ при } f \gg T/(aN^\nu). \quad (19.11)$$

Результат (19.11) можно было бы получить и непосредственно (не вводя картины блоков) из равенства (19.9), если только предположить, что при  $x \gg 1$  должно быть  $\phi(x) \sim x^m$ ; причем показатель  $m$  должен выбираться из того физически очевидного условия, чтобы величина  $|\langle R \rangle|$  при  $x \gg 1$  была пропорциональна  $N$ .

Отметим, что при  $\nu = 1/2$  мы снова возвращаемся к результату (8.2) для идеальной цепи. Но для цепи с исключенным объемом  $\nu \approx 3/5$ , и мы получаем нелинейную зависимость растяжения от силы:  $|\langle R \rangle| \sim f^{2/3}$ . Итак, мы видим, что полимерный клубок с исключенным объемом ведет себя под действием внешней растягивающей силы совсем не так, как идеальная цепь.

Разумеется, результат (19.11) справедлив только тогда, когда полимерная цепь еще далека от полного растяжения, т. е. при  $fa \ll T$ . В области  $fa \sim T$  начинают проявляться неуниверсальные эффекты, связанные с микроструктурой конкретного полимера (ср. п. 8.3).

Анализируя еще раз содержание последних пунктов, можно отметить, что главным в них было предположение о том, что все свойства клубка определяются одним и тем же общим размером  $aN^\nu$  (см. (19.5), (19.9)). Напомним, что это скейлинговое предположение (гипотеза масштабной инвариантности) обосновано фактом масштабной инвариантности клубка (п. 18.6), и, как мы убедились, позволяет без помощи громоздких вычислений проанализировать

зировать поведение полимерного клубка при различных внешних воздействиях. Перейдем теперь к более подробному анализу свойств самого клубка в отсутствие внешних воздействий.

**19.6. Поведение структурного фактора на расстояниях, меньших размера клубка, определяется критическим показателем  $\nu$ ; поэтому опыты по упругому рассеянию света или нейтронов позволяют измерить  $\nu$ .**

Понятие структурного фактора  $G(\mathbf{k})$  (5.11) мы уже обсуждали в п. 5.5 в связи с гауссовым клубком. Напомним, что структурный фактор может быть непосредственно измерен в экспериментах по упругому рассеянию света, рентгеновских лучей или нейтронов на разбавленных полимерных растворах. Покажем, что из таких измерений для клубков с исключенным объемом можно непосредственно определить критический показатель  $\nu$ .

Из определения структурного фактора  $G(\mathbf{k})$  (5.11) следует, что в области самых больших длин волн, где для любых звеньев  $m$  и  $n$  имеет место неравенство  $|\mathbf{k}(x_n - x_m)| \ll 1$ , этот фактор равен  $G(\mathbf{k}) = N$ . Это подтверждает и соотношение (5.14), справедливое в длинноволновом пределе вне зависимости от наличия или отсутствия у звеньев исключенного объема.

При уменьшении волнового вектора  $|\mathbf{k}|$  (т. е. угла рассеяния — см. (5.12)) структурный фактор изменяется. Исходя из скейлингового предположения о единственности характерного размера клубка  $R \sim aN^\nu$ , заключаем, что закон этого изменения должен быть следующим:

$$G(\mathbf{k}) = N \varphi(|\mathbf{k}| a N^\nu) \quad (19.12)$$

(19.5), (19.9)), причем асимптотика функции  $\varphi(x)$  в области  $x \ll 1$  известна и задается равенством (5.14); при  $x \rightarrow 0$  имеем  $\varphi \rightarrow 1$ . Точное выражение (5.16), полученное в п. 5.5 для структурного фактора гауссова клубка (в этом случае  $\nu = 1/2$ ), подтверждает скейлинговую формулу (19.12).

С точки зрения определения на опыте критического показателя  $\nu$  для клубка с исключенным объемом наиболее интересна область относительно коротких длин волн  $|\mathbf{k}| a N^\nu \gg 1$  (больших углов рассеяния). Для определения асимптотики функции  $\varphi(x)$  при  $x \gg 1$  заметим, что в коротковолновом пределе структурный фактор, как это следует из его определения (5.11), не должен зависеть от  $N$ . Это есть следствие того, что слабые с  $n \neq m$  в двойной сумме (5.11) являются средними значениями от быстроосциллирующих функций, которые быстро убывают по мере увеличения разности  $n - m$  (так что сумма  $\sum_{m=1}^N \langle \exp[i\mathbf{k}(x_n - x_m)] \rangle$  остается конечной при  $N \rightarrow \infty$ ).

Тот факт, что  $G(\mathbf{k}) \sim N^0$  при  $|\mathbf{k}| a N^\nu \gg 1$ , подтверждается и соотношением (5.17), полученным для гауссова клубка.

Из условия  $G(\mathbf{k}) \sim N^0$  при  $|\mathbf{k}| a N^\nu \gg 1$  следует, что при  $x \gg 1$  функция  $\varphi(x)$  имеет степенную асимптотику  $\varphi(x) \sim x^{-1/\nu}$ , откуда

$$G(\mathbf{k}) \sim (|\mathbf{k}| a)^{-1/\nu} \text{ при } |\mathbf{k}| R \gg 1, \quad (19.13)$$

где  $R$  — размер полимерного клубка с исключенным объемом. Итак, измеряя структурный фактор в области больших углов рассеяния, можно определить критический показатель  $\nu$ , характеризующий клубок с исключенным объемом. Как уже говорилось, для длинных полимерных цепей в хорошем растворителе с хорошей точностью справедливым оказывается результат Флори  $\nu \approx 3/5$ .

**19.7\*. Распределение вероятностей расстояния между концами цепи с исключенным объемом качественно отличается от аналогичного для идеальной цепи; поведение этого распределения на больших расстояниях определяется критическим показателем  $\nu$ , а на малых — новым, не зависящим от  $\nu$  показателем  $\gamma$ , описывающим концевые эффекты.**

В п. 4.1 для идеальной цепи была вычислена функция  $P_N(\mathbf{R})$  — плотность вероятности того, что вектор, соединяющий концы  $N$ -звенной цепи, равен  $\mathbf{R}$ . Было показано, что при  $N \gg 1$  функция  $P_N(\mathbf{R})$  имеет гауссов вид (4.2). Вычислим теперь функцию  $P_N(\mathbf{R})$  для полимерной цепи с исключенным объемом.

Нам уже известно, что размер полимерного клубка с исключенным объемом  $R$  определяет его единственный характерный масштаб. Поэтому распределение  $P_N(\mathbf{R})$  должно в общем случае иметь вид

$$P_N(\mathbf{R}) = (1/R^3) \varphi(\mathbf{R}/R) \quad (19.14)$$

(ср. со скейлинговыми предположениями (19.5), (19.9) и (19.12)); множитель  $R^{-3}$  необходим для соблюдения условия нормировки  $\int P_N(\mathbf{R}) d^3R = 1$ . В частности, согласно (4.2) для идеальной цепи соотношение (19.14) выполняется, и  $\varphi(\mathbf{x}) \sim \exp(-3\mathbf{x}^2/2)$ .

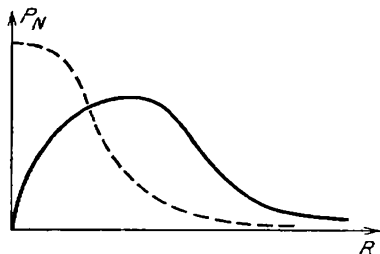


Рис. 3.6. Распределение вероятностей для расстояния между концами  $N$ -звенной полимерной цепи с исключенным объемом; штриховой линией для сравнения показано гауссово распределение для идеальной цепи

Для полимерной цепи с исключенным объемом эксперименты на ЭВМ по моделированию самонепересекающихся блужданий на пространственных решетках дают функцию  $\varphi(\mathbf{x}) \equiv \varphi(|\mathbf{x}|)$ , изображенную на рис. 3.6 (для сравнения на этом же рисунке штриховой линией показана гауссова функция, которая получается для идеальной цепи).

Последовательное аналитическое вычисление функции  $\varphi(\mathbf{x})$  для цепи с исключенным объемом возможно произвести лишь в рамках флуктуационной теории, например с помощью аналогии полимер — магнетик. Мы не будем здесь этого делать и ограничимся простыми оценками. Предварительно напомним, что функция  $\varphi(\mathbf{x})$  должна быть универсальной, не зависящей от модели полимерной цепи.

Начнем с определения асимптотики  $\varphi(\mathbf{x})$  при  $|\mathbf{x}| \gg 1$ , т. е. на больших расстояниях  $|\mathbf{R}| \gg R$ . Для этого используем результаты п. 19.5 о сильном растяжении цепочки с исключенным объемом. Связь здесь такова: во-первых,  $S(\mathbf{R}) = \ln P_N(\mathbf{R})$  есть энтропия цепочки с расстоянием  $\mathbf{R}$  между концами; во-вторых,  $\mathbf{f} = -T \partial S / \partial \mathbf{R}$  есть сила, удерживающая концы на расстоянии  $\mathbf{R}$ . Следовательно, выразив из формулы (19.11) силу  $\mathbf{f}$  через  $\mathbf{R}$  и проинтегрировав, мы можем найти энтропию  $S$ , а тем самым и  $P_N$ ; результат действительно имеет вид (19.14) и

$$\varphi(\mathbf{x}) \sim \exp(-|\mathbf{x}|^\delta) \text{ при } |\mathbf{x}| \gg 1, \quad \delta = 1/(1-\nu) \approx 5/2 \quad (19.15)$$

(мы воспользовались тем, что  $\nu \approx 3/5$ ). Итак, спадание функции распределения  $P_N(\mathbf{R})$  при больших значениях  $|\mathbf{R}|$  для цепи с исключенным объемом происходит быстрее, чем для идеальной цепи (для которой согласно (4.2)  $\delta = 2$ ).

Обратимся теперь к противоположному предельному случаю  $|\mathbf{x}| \ll 1$ , т. е. рассмотрим вероятность сильного сближения концов цепи. Ясно, что  $P_N(0) = 0$ , потому что из-за исключенного объема концы цепи не могут совместиться. При малом  $|\mathbf{R}|$  величина  $P_N(\mathbf{R})$  должна быть также малой, так как сближению концов цепи до малого расстояния препятствуют окружающие их «шубы» из близких по цепи звеньев\*). Подобный эффект мы уже обсуждали в п. 19.2, 19.4, но там речь шла о «шубах» внутренних звеньев цепи; очевидно, что для концевых мономерных звеньев «шубы» устроены иначе, и оказывается, что нарастание  $P_N(\mathbf{R})$  с ростом  $|\mathbf{R}|$  нельзя описать критическим показателем  $\nu$  и необходимо ввести новый, не зависящий от  $\nu$  показатель  $g$ :

$$\varphi(\mathbf{x}) \sim |\mathbf{x}|^g \quad \text{при} \quad |\mathbf{x}| \ll 1. \quad (19.16)$$

Традиционно используется вместо  $g$  индекс  $\gamma = \nu g + 1$  (см. п. 19.8). Что касается числовых значений  $g$  и  $\gamma$ , то для них флуктуационная теория позволяет вычислить  $\varepsilon$ -разложение, и это дает  $\gamma \approx 7/6$  (при  $d = 3$ ; при  $d = 2$  получим  $\gamma \approx 4/3$ , при  $d = 1$  будет  $\gamma = 1$ ); соответственно  $g \approx 5/18 \approx 0,28$ .

Используя формулы (19.14) и (19.16), легко оценить вероятность контакта концов цепи, т. е. сближения их до микроскопического расстояния порядка  $a$ :

$$P_N(|\mathbf{R}| \sim a) \sim R^{-3} \varphi(a/R) \sim a^{-3} N^{-3\nu - \gamma - 1} \sim N^{-1,97}. \quad (19.17)$$

Итак, эта вероятность убывает практически как  $N^{-2}$  (в отличие от  $N^{-3/2}$  для идеальной цепи). Этот результат хорошо подтверждается на опыте.

**19.8\*.** Свободная энергия набухшего клубка включает «концевой» (обусловленный концами цепи) член, логарифмически зависящий от длины цепи  $N$  и определяемый показателем  $\gamma$ .

Рассматривая вопрос о статистической сумме  $Z$  и о свободной энергии  $F$  отдельного полимерного клубка (как идеального, так и с исключенным объемом), будем говорить на языке решеточной модели. В силу универсальности поведения полимерных клубков это ни в коей мере не является ограничением общности.

Для идеальной полимерной цепи, которую можно себе представить как случайное блуждание из  $N$  шагов на пространственной решетке с координационным числом  $z$ , очевидно, что статистическая сумма есть  $Z_N^{(id)} = z^N$ , т. е. свободная энергия  $F_{id} = -NT \ln z$ . Этот результат можно переписать в виде

$$Z_N^{(id)} = \text{const} \cdot \exp(-\lambda_{id} N), \quad (19.18)$$

\*) Это чисто корреляционный эффект: в теории самосогласованного поля получилось бы, что оба конца независимо распределены в объеме порядка  $R^3$  и  $P_N(|\mathbf{R}| \sim a) \sim 1/R^3$ .

где величины  $\text{const}$  и  $\lambda_{\text{id}}$  не зависят от  $N$ . Очевидно, что соотношение (19.18) есть прямое следствие независимости отдельных частей идеальной макромолекулы, поэтому оно справедливо для любой модели полимерной цепи.

Рассмотрим теперь макромолекулу с исключенным объемом. Ее статистическая сумма  $Z_N$  в решеточной модели равна числу самонепересекающихся траекторий длины  $N$ . Для оценки этой величины воспользуемся нашим знанием распределения  $P_N(\mathbf{R})$ : заметим, что  $Z_N P_N(a)$  есть число таких самонепересекающихся траекторий, у которых концы находятся в соседних узлах решетки, а это число с точностью до множителя порядка единицы равно статистической сумме кольцевой цепи из  $N+1$  звеньев\*)

$$Z_N P_N(a) \sim \tilde{Z}_{N+1}. \quad (19.19)$$

Что же касается статистической суммы  $\tilde{Z}_{N+1}$ , то для нее сразу можно написать оценку

$$\tilde{Z}_{N+1} \sim (a/R)^3 \exp[-\lambda(N+1)]. \quad (19.20)$$

Действительно, в кольцевой цепи все звенья равноправны, поэтому основной фактор должен быть экспоненциальным (он соответствует линейному по  $N$  аддитивному члену свободной энергии, причем, разумеется,  $\lambda \neq \lambda_{\text{id}}$ ); предэкспоненциальный фактор отвечает тому, что соединяемые при образовании кольца концы должны сблизиться в объем  $a^3$  вместо обычного для них  $R^3$  (ср. (17.6)). Используя (19.19), (19.20) и соотношение для  $P_N$  (19.17), найдем

$$Z_N \sim N^{\gamma-1} \exp(-\lambda N). \quad (19.21)$$

Анализируя произведенные оценки, можно понять, что степенной фактор в (19.21), отвечающий логарифмическому вкладу в свободную энергию, обязан своим происхождением концевому эффекту — тому факту, что концевые и близкие к ним звенья окружены не такой «шубой», как внутренние.

Итак, критический показатель  $\nu$  описывает типичные звенья цепи, показатель  $\gamma$  — концевые. Все остальные критические показатели (как, например,  $g$  в (19.16) или  $\delta$  в (19.15)) могут быть выражены через  $\nu$  и  $\gamma$ .

## § 20. Конденсированное глобулярное состояние длинной линейной полимерной цепи

*20.1. В плохом растворителе полимерная цепь сжимается и оказывается в состоянии глобулы; глобулярные состояния широко распространены в природе.*

В предыдущих параграфах мы рассматривали объемные взаимодействия в хорошем растворителе, где между звеньями действуют в основном силы отталкивания и макромолекула имеет конфор-

\*) Усложнения, связанные с влиянием топологических ограничений (п. 11.1), здесь во внимание не принимаются, так что цепи считаются фантомными, хотя и имеющими исключенный объем.



мацию рыхлого флуктуирующего клубка. Теперь мы переходим к изучению поведения полимерных цепей в плохом растворителе, где существенно притяжение в объемном взаимодействии звеньев.

Как уже говорилось в п. 13.3, в плохом растворителе полимерный клубок должен сжиматься, коллапсировать; можно сказать, что полимерная цепь должна «конденсироваться сама на себя». Мы покажем, что в результате такого сжатия, или конденсации, полимерный клубок превращается в полимерную глобулу\*). Соответствующий переход клубок—глобула аналогичен фазовому переходу газ—конденсированное состояние.

Интерес к глобулам и переходам глобула—клубок первоначально возник в молекулярной биофизике, когда в 60-е годы стало ясно, что белки-ферменты функционируют в живой клетке именно в состоянии плотных глобул. В частности, денатурацию белков—резкое кооперативное превращение, происходящее при изменении температуры или состава растворителя, связанное с выраженным тепловым эффектом и приводящее к утрате биохимической активности, на первый взгляд было естественно интерпретировать как разворачивание цепи белка, т. е. переход глобула—клубок.

Впоследствии выяснилось, с одной стороны, что нельзя установить однозначного соответствия между денатурацией глобулярного белка и переходом глобула—клубок (§ 44). Но, с другой стороны, оказалось, что глобулярные состояния очень часто встречаются не только у белков, но и у других, самых разнообразных полимерных систем—от ДНК (п. 43.1) до макроскопических полимерных сеток (п. 29.9, 30.10).

Современное широкое понимание роли глобулярного состояния в различных полимерных системах восходит к пионерской работе И. М. Лифшица 1968 г. [28]. Следуя идеям этой работы, мы рассмотрим в данном параграфе наиболее простой и фундаментальный пример глобулы—конденсированное состояние длинной цепи бусинок; переход глобула—клубок для этой же модели

---

\*) Тот факт, что при переходе от хорошего растворителя к плохому состояние макромолекулы должно принципиально качественно измениться, можно наглядно пояснить с помощью результатов исследования ренорм-группы (§ 18). Мы видели (п. 18.4), что в режиме плохого растворителя, когда затравочный второй вириальный коэффициент взаимодействия мономеров отрицателен,  $\beta_0 < 0$ , величина  $\beta(s)$ , т. е. эффективный второй вириальный коэффициент взаимодействия блочных мономеров длины  $s$ , стремится к  $-\infty$  с ростом масштаба  $s$ . Физически это означает, что достаточно длинные блоки цепи очень сильно притягиваются друг к другу и, по сути дела, накрепко слипаются—что и означает превращение клубка в глобулу. На самом деле, однако, в глобулярном режиме по мере ренормировки существенным становится, кроме второго, также и третий вириальный коэффициент. Для исследования глобулы необходимо вывести систему двух уравнений типа (18.8), определяющих ренормировку двух указанных величин. С формальной точки зрения такой подход выявляет аналогию  $\theta$ -точки с так называемой трикритической точкой [26]. Ниже в данной книге мы будем исследовать глобулярное состояние более простыми методами.

рассматривается в следующем параграфе. Со многими другими примерами глобул и переходов типа клубок—глобула мы встретимся ниже.

20.2. *Большая полимерная глобула включает плотное однородное ядро и относительно тонкий поверхностный слой—опушку; размер глобулы в равновесии устанавливается таким, чтобы осмотическое давление полимера в ядре глобулы было равно нулю.*

Очевидно, что в сильно сжатой полимерной цепи на каждое звено цепи приходится объем порядка собственного объема звена.

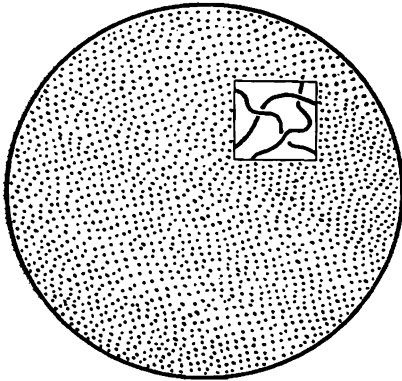


Рис. 3.7. Элемент объема в глобуле выглядит как участок раствора независимых цепей

Согласно оценкам п. 13.3 в умеренно плохом растворителе размер  $N$ -звенной макромолекулы также пропорционален  $R \sim N^{1/3}$  (13.9), т. е. на каждое звено приходится объем порядка  $R^3/N$ , не зависящий от  $N$ . Поэтому естественно предположить, что при сжатии полимерной цепи равновесная плотность упаковки звеньев устанавливается во всех частях системы независимо (п. 24.3). Но это означает, что сжатая полимерная цепь представляет собой глобулу. Напомним, что по определению, данному в п. 7.2, глобулярным называется такое состояние макромолекулы, в котором радиус корреляции

гораздо меньше размера системы; другими словами, флуктуации в глобуле, в отличие от клубка, имеют локальный характер и не захватывают глобулу как целое.

Обсудим сказанное несколько подробнее. Рассмотрим для этого выделенный в глобуле небольшой элемент объема (рис. 3.7). Если бы речь шла о клубке, то согласно оценкам вероятностей столкновений в п. 13.4 такой элемент объема если бы и не был свободен от полимера, то с подавляющей вероятностью содержал бы лишь один участок цепи. Напротив, в сжатой макромолекуле выделенный элемент объема с локальной точки зрения выглядит как система (раствор) многих независимых цепей, являющихся в действительности разными участками одной макромолекулы. Осмотическое давление этого раствора равно  $p^*(n)$  (15.10), где  $n$ —концентрация звеньев в выбранном элементе объема.

Напомним, что осмотическое давление системы длинных цепей (см. (24.2))  $p^*(n)$  связано с давлением системы разорванных звеньев  $p(n)$  соотношением

$$p^*(n) = p(n) - nT; \quad (20.1)$$

поскольку звенья в полимере лишены свободы независимых поступательных движений, то в давлении полимера отсутствует (должен быть вычтен) идеально-газовый член  $nT$  (ср. (15.8)).

Далее, поскольку все элементы объема системы должны быть в механическом равновесии друг с другом, то осмотическое давление полимера, а с ним и концентрация звеньев должны быть одинаковыми всюду внутри глобулы:  $n(\mathbf{x}) = n_0 = \text{const}$  — во всяком случае, если пренебречь влиянием поверхностного слоя глобулы (подробнее см. п. 20.4). Более того, поскольку глобула сосуществует с окружающим, свободным от полимера раствором, то осмотическое давление полимера в ней должно равняться нулю:

$$p^*(n_0, T) = 0. \quad (20.2)$$

Этим условием определяется концентрация звеньев в равновесной глобуле  $n_0$ . Равновесный объем глобулы равен  $V = N/n_0$ , а ее размер порядка  $R \sim V^{1/3} = (N/n_0)^{1/3} \sim N^{1/3}$  (ср. (13.9)).

Физический смысл условия (20.2) очень прост: концентрация звеньев в глобуле должна установиться такой, чтобы на соответствующем ей характерном расстоянии между звеньями  $\sim n_0^{-1/3}$  притягивающие и отталкивающие объемные взаимодействия уравновешивали друг друга — в отличие от набухшего клубка, где объемное отталкивание звеньев уравновешивается цепными связями.

**20.3. Конформационная энтропия полимерной цепи в большой глобуле отлична от нуля только в поверхностном слое; объемное приближение в теории глобулы основано на пренебрежении соответствующей поверхностной свободной энергией.**

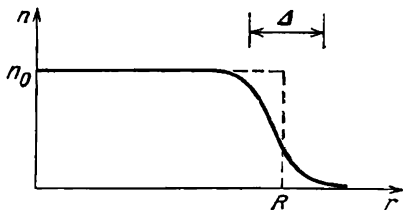


Рис. 3.8. Распределение локальной концентрации звеньев в большой полимерной глобуле

Рассуждения предыдущего пункта приводят к заключениям, что, во-первых, распределение концентрации звеньев в большой глобуле  $n(\mathbf{x})$  должно отвечать рис. 3.8 и, во-вторых, флуктуации в глобуле должны быть несущественными; последнее свидетельствует о применимости для глобулы подхода самосогласованного поля (§ 15). Это позволяет легко найти свободную энергию глобулы, отвечающую равновесному распределению локальной концентрации звеньев  $n(\mathbf{x})$  (рис. 3.8).

Начнем с оценки конформационной энтропии, используя формулу Лифшица (9.3). Градиент локальной концентрации отличен от нуля только в поверхностном слое глобулы. Если толщину этого слоя обозначить через  $\Delta$  (рис. 3.8), то его объем можно оценить как  $\sim (N/n_0)^{2/3} \Delta$  ( $(N/n_0)^{2/3}$  — площадь поверхности глобулы), а градиент концентрации в слое — как  $\sim n_0/\Delta$ . Следовательно,

$$S = \frac{a^2}{6} \int n^{1/2}(\mathbf{x}) \Delta n^{1/2}(\mathbf{x}) d^3x \sim -a^2 \left(\frac{N}{n_0}\right)^{2/3} \Delta \left(\frac{n_0}{\Delta^2}\right) \sim -N^{2/3} a^2 n_0^{1/3} / \Delta. \quad (20.3)$$

Как же следует истолковать тот факт, что энтропия глобулы пропорциональна  $N^{2/3}$ , т. е. площади поверхности, а объемный член энтропии равен нулю? Напомним, что формула Лифшица (9.1) подразумевает отсчет энтропии от уровня свободной цепочки; следовательно, равенство нулю объемной энтропии означает, что большая часть звеньев в глобулизованной цепи, а именно все те, которые находятся в однородном ядре глобулы, имеет свободный (невозмущенный) набор допустимых конформаций. Иными словами, участки цепи в ядре глобулы сохраняют гауссову статистику. Лишь в участках выхода цепи на поверхность глобулы конформационный набор звеньев оказывается обедненным, так как эти участки обязательно имеют вид петель. Ниже, в п. 24.2, мы более подробно обсудим причину того факта, что статистика цепей или участков цепей в пространственно-однородном окружении себе подобных остается гауссовой.

Из сказанного ясно, что естественное простейшее приближение для описания большой глобулы должно быть связано с пренебрежением поверхностным вкладом в свободную энергию и учетом только объемного вклада. В этом так называемом объемном приближении мы полностью пренебрегаем конформационной энтропией, поэтому согласно (15.7)

$$F\{n\} = E\{n\} - TS\{n\} \cong E\{n\} = \int f^*(n(x)) d^3x \cong V f^*(n_0) = N f^*(n_0)/n_0. \quad (20.4)$$

Легко убедиться прямым вычислением, что равновесное значение концентрации звеньев в ядре глобулы, которое определяется условием  $p^*(n_0) = 0$  (20.2), отвечает, как и должно быть, минимуму свободной энергии (20.4):

$$\frac{\partial}{\partial n_0} \left( \frac{f^*(n_0)}{n_0} \right) = \frac{n_0 \mu^*(n_0) - f^*(n_0)'}{n_0^2} = \frac{p^*(n_0)}{n_0^2} = 0. \quad (20.5)$$

Равновесное (оно же минимальное) значение свободной энергии глобулы в объемном приближении равно

$$\mathcal{F}_{vol} = N \mu^*(n_0). \quad (20.6)$$

Анализируя вывод результатов (20.2) и (20.6), можно понять, что в объемном приближении, т. е. для цепи достаточно большой длины, они справедливы для любой макромолекулы, а не только для стандартной модели бусинок. Полезно также обратить внимание на удобную графическую интерпретацию этих результатов. Для этого перепишем формулу (20.2)  $p^*(n_0) = 0$  в виде

$$0 = -p^*(n_0) = f^*(n_0) - n_0 \mu^*(n_0) = \int_0^{n_0} [\mu^*(n) - \mu^*(n_0)] dn. \quad (20.7)$$

Геометрический смысл этого условия — совпадение заштрихованных на рис. 3.9а площадей. Как видно, равновесную плотность глобулы  $n_0$  и приходящуюся на звено объемную свободную энергию  $\mu^*(n_0)$  легко определить из рис. 3.9а.

20.4\*. Для исследования структуры поверхностного слоя большой глобулы и ее энтропийного поверхностного натяжения необходимо сформулировать полную систему уравнений самосогласованного поля.

В соответствии с общим принципом (§ 15) равновесное распределение концентрации звеньев  $n(\mathbf{x})$  или связанная с ним соотношением

$$\Delta n(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x}) \hat{g}\psi \quad (20.8)$$

(см. (9.2))  $\psi$ -функция распределения концевых звена определяются из условия минимизации свободной энергии. Согласно (9.1) для

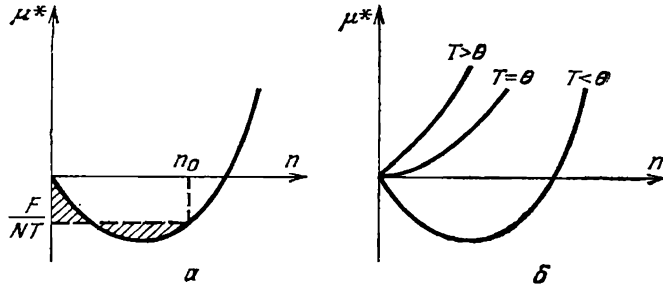


Рис. 3.9. Графическая интерпретация условий, определяющих плотность (20.2) и свободную энергию (20.6) большой глобулы: а — равенство заштрихованных площадей; б — простейшая закономерность изменения графика  $\mu^*(n)$  с изменением температуры

конформационной энтропии  $S\{n\}$  и (15.7) для  $E\{n\}$  выражение для свободной энергии записывается в виде

$$F\{n\} = \int \{ \mu^*(n(\mathbf{x})) - T n(\mathbf{x}) \ln(\hat{g}\psi/\psi) \} d^3x. \quad (20.9)$$

При минимизации необходимо учесть фиксацию числа звеньев в цепи, т. е. условие нормировки

$$\int n(\mathbf{x}) d^3x = N. \quad (20.10)$$

Введем неопределенный множитель Лагранжа  $\lambda$  и запишем условие минимизации свободной энергии (20.9) при дополнительном условии (20.10) в виде

$$\delta \left( F\{n\} - \lambda \int n(\mathbf{x}) d^3x \right) = 0.$$

Варьируя  $\mu^*$ , получим

$$\mu^*(n(\mathbf{x})) - T \ln(\hat{g}\psi/\psi(\mathbf{x})) - \lambda = 0. \quad (20.11)$$

\*) Вариация энтропии, т. е. второго члена в (20.9), вычисляется так:

$$\delta S = \int \delta n(\mathbf{x}) \ln(\hat{g}\psi/\psi) d^3x + \int n(\mathbf{x}) \delta \ln(\hat{g}\psi/\psi) d^3x.$$

Во второе слагаемое подставим  $n(\mathbf{x})$  в виде (20.8):

$$\lambda \int n(\mathbf{x}) \delta \ln \frac{\hat{g}\psi}{\psi} d^3x = \int \psi \hat{g}\psi \left\{ \frac{\delta \hat{g}\psi}{\hat{g}\psi} - \frac{\delta \psi}{\psi} \right\} d^3x = \int \{ \psi \cdot \delta \hat{g}\psi - \hat{g}\psi \delta \psi \} d^3x.$$

Для удобства число  $\Lambda$ , которое фигурирует в формуле (20.8) и определяет только нормировку функции  $\psi$  (отметим, что в формулах (20.9)—(20.11) ничего от этой нормировки не зависит), выберем равным

$$\Lambda = \exp(-\lambda/T), \quad \lambda = -T \ln \Lambda.$$

Тогда соотношение (20.11) переписется в виде

$$\exp(-\mu^*(n(\mathbf{x}))/T) \hat{g}\psi = \Lambda \psi(\mathbf{x}). \quad (20.12)$$

Совместно с (20.8) это уравнение определяет равновесное распределение концентрации звеньев в глобуле. Это основное уравнение теории глобул.

Сравнивая уравнение (20.12) с (7.4), определяющим структуру глобулярного состояния идеальной цепи во внешнем поле, видим, что химический потенциал звена  $\mu^*(n(\mathbf{x}))$  играет роль самосогласованного поля в точном соответствии с формулой (15.18):

$$\mu^*(n(\mathbf{x})) = \varphi_{\text{self}}(\mathbf{x}). \quad (20.13)$$

Уравнения (20.12) и (20.8) образуют систему для определения двух неизвестных функций  $n(\mathbf{x})$ ,  $\psi(\mathbf{x})$  (совместно с (20.10) они определяют также неизвестное число  $\Lambda$ ). Удобно одну из функций, а именно  $n(\mathbf{x})$ , исключить. Для этого введем параметрически определяемую функцию  $v(\psi)$  согласно

$$v \equiv \exp(\mu(n)/2T), \quad v = n/\psi. \quad (20.14)$$

Задание зависимости  $v(\psi, T)$  совершенно эквивалентно заданию уравнения состояния системы звеньев в любой другой форме — в виде зависимости  $\mu^*(n, T)$ ,  $p^*(n, T)$  и т. п. (см. п. 15.3). Действительно, зная  $v(\psi)$ , легко найти, например,  $\mu^*$ :

$$\mu^*(n) = T \ln(v/\psi), \quad n = \psi v,$$

или  $p^*$ :

$$p^*(n) = T\psi v(\psi) - 2T \int_0^\psi v(\psi) d\psi. \quad (20.15)$$

Если же зависимость  $v(\psi)$  считать известной, то основному уравнению (20.12) легко придать внешне простую форму

$$\hat{g}\psi = \Lambda v(\psi), \quad N = \int \psi(\mathbf{x}) v(\psi(\mathbf{x})) d^3x \quad (20.16)$$

(поскольку  $\mu^* = \mu - T \ln n$ ).

а эта величина равна нулю, так как оператор  $\hat{g}$ , во-первых, линеен, т. е.  $\delta \hat{g}\psi = \hat{g}\delta\psi$ , во-вторых, эрмитов, т. е.  $\int \psi \hat{g} \delta\psi d^3x = \int \hat{g}\psi \cdot \delta\psi d^3x$ . В итоге получается

$$\delta S = \int \delta n(\mathbf{x}) \ln(\hat{g}\psi/\psi) d^3x.$$

Прежде чем переходить к исследованию уравнения (20.16), найдем еще выражение равновесной свободной энергии. В приближении самосогласованного поля равновесная свободная энергия  $\mathcal{F}$  равна просто минимальному значению функционала  $F\{n\}$ , отвечающему равновесному распределению  $n(\mathbf{x})$ —тому самому, которое является решением уравнения (20.12) или (20.16). Подставляя значение  $T \ln(\hat{g}\psi/\psi)$  из уравнения (20.12) в выражение (20.9), получим

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= \int \{f^*(n(\mathbf{x})) - n(\mathbf{x})\mu^*(n(\mathbf{x})) + \lambda n(\mathbf{x})\} d^3x = \\ &= -TN \ln \Lambda - \int p^*(n(\mathbf{x})) d^3x \end{aligned} \quad (20.17)$$

(ср. аналогичную формулу (6.17) для идеальной цепи, где  $p^* = 0$ ).

Покажем, как из общих формул следует результат объемного приближения (20.6). Если в большом объеме (протяженностью гораздо больше  $a$ ) значение  $\psi$  почти постоянно, то  $\hat{g}\psi \cong \psi$ , так как оператор  $\hat{g}$ , грубо говоря, усредняет по шару радиуса  $a$  (см. (6.22)). Поэтому основное уравнение (20.12) дает  $\mu^*(n_0) = \lambda$ , а так как  $p^*(n_0) = 0$ , то (20.17) превращается в (20.6).

**20.5\*.** *Энтропийное поверхностное натяжение глобулы определяется распределением концентрации звеньев в ее поверхностном слое.*

Поскольку давление  $p^*(n(\mathbf{x}))$  равно нулю и вне глобулы, и внутри ее ядра, т. е. величина  $p^*(n(\mathbf{x}))$  отлична от нуля только в поверхностном слое глобулы, то второй (интегральный) член формулы (20.17) пропорционален площади поверхности. Поскольку, с другой стороны, в первом (объемном) члене, как мы показали,  $-T \ln \Lambda = \mu^*(n_0)$ , то свободную энергию (20.17) можно переписать в виде

$$\mathcal{F} = N\mu^*(n_0, T) + 4\pi R^2\sigma. \quad (20.18)$$

Здесь радиус глобулы  $R$ , ее объем  $V$  и площадь поверхности  $4\pi R^2$  определяются очевидными соотношениями

$$V = N/n_0, \quad (4/3)\pi R^3 = V, \quad 4\pi R^2 = (36\pi)^{1/3} (N/n_0)^{2/3}, \quad (20.19)$$

а для поверхностного натяжения глобулы  $\sigma$ , учитывая фактическую одномерность задачи о поверхности большой глобулы, из (20.17) получаем

$$\sigma = - \int_{-\infty}^{+\infty} p^*(n(z)) dz, \quad (20.20)$$

где  $z$ —координата, нормальная к поверхности; интегрирование по  $z$  можно распространить от  $-\infty$  до  $+\infty$ , так как  $p^*$  экспоненциально убывает при  $z \rightarrow \pm\infty$  (см. (20.23)).

Заменяя интегральный оператор  $\hat{g}$  в (20.16) дифференциальным согласно (7.7),

$$\hat{g} \cong 1 + (a^2/6)\Delta \cong 1 + (a^2/6)d^2/dz^2,$$

получим

$$(a^2/6) d^2\psi/dz^2 = \Lambda v(\psi) - \psi. \quad (20.21)$$

Это уравнение без труда интегрируется, поскольку оно не содержит в явном виде аргумента  $z$ , и тем самым допускает понижение порядка. Результат имеет вид

$$z/a = -6^{-1/2} \int_{\psi(0)}^{\psi(z)} \left[ 2 \int_0^{\psi} \{ \Lambda v(\psi) - \psi \} d\psi \right]^{-1/2} d\psi. \quad (20.22)$$

Легко убедиться, что равенство (20.22) действительно приводит к простому профилю локальной концентрации звеньев типа изображенного на рис. 3.8. В частности, при  $z \rightarrow \pm \infty$  мы получаем простые экспоненциальные асимптотики:

$$\begin{aligned} \psi(z) |_{z \rightarrow +\infty} &\cong \text{const} \cdot \exp(-\vartheta_+ z/a), & \vartheta_+ &= (\Lambda - 1)^{1/2}, \\ \psi(z) |_{z \rightarrow -\infty} &\cong \psi_0 - \text{const} \cdot \exp(\vartheta_- z/a), & \vartheta_- &= [\Lambda (\partial v / \partial \psi)_{\psi_0} - 1]^{1/2}. \end{aligned} \quad (20.23)$$

Первая из асимптотик (20.23) отвечает тому факту, что при больших значениях  $|x|$  локальная концентрация звеньев очень мала и  $\mu^*(n) \approx 0$ ; поэтому указанная асимптотика является решением уравнения (20.21), записанного в следующем упрощенном виде:

$$(a^2/6) d^2\psi/dz^2 = (\Lambda - 1) \psi. \quad (20.24)$$

Отметим также, что согласно соотношениям (20.23) ширина поверхностного слоя глобулы  $\Delta$  (см. рис. 3.8) имеет порядок

$$\Delta \sim a/(\Lambda - 1)^{1/2}. \quad (20.25)$$

Исходя из полученного решения (20.22) задачи об определении структуры поверхности и используя выражение (20.15) для  $p^*$ , нетрудно вычислить поверхностное натяжение глобулы  $\sigma$  (20.20):

$$\sigma = \frac{aT}{6^{1/2}} \int_0^{\psi_0} \frac{2 \int_0^{\psi} v(\psi) d\psi - v\psi}{\left[ 2 (\psi_0/v_0) \int_0^{\psi} v(\psi) d\psi - \psi^2 \right]^{1/2}} d\psi, \quad (20.26)$$

где  $\psi_0$  и  $v_0$  — значения соответствующих функций в сердцевине глобулы. Результат (20.26) явным образом выражает  $\sigma$  через термодинамические функции системы разорванных звеньев.

**20.6. Общие формулы теории большой глобулы упрощаются для специального случая глобулы малой плотности.**

Как мы покажем ниже, вблизи  $\theta$ -точки, т. е. вблизи точки фазового перехода глобула — клубок, концентрация звеньев в глобуле мала. В этом случае для функций  $f^*$ ,  $\mu^*$  и  $p^*$  применимы вириальные разложения (15.13). В частности, условие (20.2) запишется в виде

$$\begin{aligned} p^*(n_0) &\cong TBn_0^2 + 2CTn_0^3 = 0; \\ n_0 &= -B/2C \quad \text{или} \quad V = -2NC/B \end{aligned} \quad (20.27)$$



(напомним, что в плохом растворителе  $B < 0$ ). Из формулы (20.27) следует, что вблизи  $\theta$ -температуры значение  $n_0$  действительно мало, так что для анализа структуры глобулы можно использовать вириальное разложение. Результат (20.27) показывает также, что равновесный объем макромолекулы в глобулярном состоянии вблизи  $\theta$ -температуры устанавливается таким, чтобы притяжение («слипание») звеньев при попарных контактах компенсировалось их отталкиванием при тройных столкновениях. Далее, объемная свободная энергия (20.6) и число  $\Lambda$  равны

$$\mathcal{F}_{\text{vol}} = -NTB^2/4C, \quad (20.28)$$

$$\Lambda = \exp(-\mu^*(n_0)/T) \cong 1 + B^2/4C. \quad (20.29)$$

Наконец, для толщины поверхностной «опушки»  $\Delta$  (20.25), поверхностного натяжения  $\sigma$  (20.20) и  $\mathcal{F}_{\text{surf}}$  получается

$$\Delta \sim aC^{1/2}/|B|, \quad (20.30)$$

$$\sigma \sim aB^2T/C^{3/2}, \quad (20.31)$$

$$\mathcal{F}_{\text{surf}} \sim N^{2/3}Ta(-B)^{4/3}/C^{5/6}. \quad (20.32)$$

Поскольку вывод формулы (20.26) для поверхностного натяжения глобулы связан с громоздким вычислением, полезно отметить, что оценку для этой величины получить очень просто из выражения энтропии: так как  $\mathcal{F}_{\text{surf}} \sim -TS$ , то, подставив в (20.3) выражения  $n_0$  (20.27) и  $\Delta$  (20.30), мы получим (20.32).

## § 21. Фазовый переход глобула — клубок

*21.1. При приближении к  $\theta$ -точке со стороны плохого растворителя глобула постепенно разбухает, становясь по размеру близкой к клубку, как это должно было бы быть при приближении к точке фазового перехода второго рода.*

В предыдущих параграфах мы исследовали как газоподобное клубковое, так и конденсированное глобулярное состояния макромолекулы и убедились в их принципиальном качественном различии. Теперь нам предстоит рассмотреть, как при изменении внешних условий происходит конформационный переход клубок — глобула между этими двумя состояниями. Важная роль переходов типа клубок — глобула подчеркивалась в п. 20.1 и будет ясна ниже из многочисленных примеров.

Рассмотрим вопрос с помощью простейшего объемного приближения для глобулы и используем графическую интерпретацию результатов объемного приближения (20.2) и (20.6) по кривой  $\mu^*(n)$ , показанную на рис. 3.9. Рис. 3.9б иллюстрирует простейший и наиболее типичный характер изменения зависимости  $\mu^*(n)$  с температурой; он отвечает тому, что при понижении температуры второй вириальный коэффициент (определяющий наклон графика  $\mu^*(n)$  при  $n=0$ ) становится отрицательным раньше всех следующих — другими словами, при понижении температуры притяжение начинает доминировать над отталкиванием сначала при

парных столкновениях; в частности, именно такую ситуацию описывают уравнения Ван-дер-Ваальса (15.11) и Флори—Хаггинса (15.12).

Из сравнения рис. 3.9а и 3.9б видно, что объемная свободная энергия глобулы отрицательна,  $\mathcal{F}_{\text{vol}} < 0$ , при температуре ниже  $\theta$ . Но свободную энергию глобулы мы отсчитывали от уровня гауссова клубка. Поэтому  $\mathcal{F} < 0$  есть условие термодинамической выгодности глобулярного состояния. Следовательно, в объемном приближении мы получаем, что глобулярное состояние отвечает равновесию при  $T < \theta$ , а температура перехода глобула—клубок  $T_{\text{tr}}$  равна  $\theta$ .

При приближении к  $\theta$ -точке со стороны плохого растворителя, как видно из рис. 3.9, концентрация звеньев в глобуле  $n_0$  уменьшается, объем глобулы при этом растет, т. е. перед переходом в клубок глобула существенно разбухает. Это позволяет использовать вириальное разложение и, как мы показали в п. 20.6, дать универсальное описание глобулы в терминах второго  $B$  и третьего  $C$  вириальных коэффициентов взаимодействия звеньев.

Напомним, что вблизи  $\theta$ -точки

$$B(T) \cong b\tau, \quad \tau = (T - \theta)/\theta,$$

$$C(T) \cong C = \text{const} > 0.$$

Согласно (20.27) и (20.28) получаем отсюда

$$n_0 \cong |\tau| b/2C \quad \text{или} \quad R \sim N^{1/3} |\tau|^{-1/3} (C/b)^{1/3}, \quad (21.1)$$

$$\mathcal{F}_{\text{vol}} \cong -N\tau^2\theta b^2/4C \sim -N\tau^2\theta. \quad (21.2)$$

Последний результат, если бы он был справедлив вплоть до самой  $\theta$ -точки, означал бы, что переход глобула—клубок есть фазовый переход второго рода.

Но на самом деле при приближении к  $\theta$ -точке толщина поверхностного слоя глобулы растет (20.30), и объемное приближение нуждается в этой области в поправках.

*21.2. Точка перехода глобула—клубок лежит в  $\theta$ -области на интервале порядка  $N^{-1/2}$  ниже  $\theta$ -точки и определяется компенсацией выигрыша энтропии от расширения цепи и потери энергии объемного притяжения звеньев.*

Физический смысл результата объемного приближения о превращении глобулы в клубок в  $\theta$ -точке состоит в том, что при изменении условий от плохого растворителя к хорошему именно в точке  $\theta$  исчезает энергетический выигрыш от сжатия клубка. Однако на самом деле глобула должна потерять устойчивость и превратиться в клубок раньше—когда выигрыш энергии от коллапса еще есть, но оказывается недостаточным для компенсации проигрыша энтропии. Конечно, энтропийный (поверхностный) эффект мал (п. 20.3), но вблизи  $\theta$ -точки он становится существенным, так как и энергетический вклад тоже мал.

В самом деле, полную свободную энергию глобулы согласно (20.28) и (20.32) можно записать в виде \*)

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_{\text{vol}} + \mathcal{F}_{\text{surf}} = -N\theta\tau^2 (b^2/4C) [1 - |\tau_{\text{tr}}/\tau|^{2/3}], \quad (21.3)$$

где

$$\tau_{\text{tr}} \equiv (T_{\text{tr}} - \theta)/\theta \cong -2,7a^{3/2}C^{1/4}/(bN^{1/2}). \quad (21.4)$$

Величина  $T_{\text{tr}}$  (или  $\tau_{\text{tr}}$ ) отвечает точке перехода глобула—клубок, так как при  $T < T_{\text{tr}}$  (или  $|\tau| > |\tau_{\text{tr}}|$ )  $\mathcal{F} < 0$ , т. е. глобула устойчива, а при  $T = T_{\text{tr}}$  (или  $\tau = \tau_{\text{tr}}$ )  $\mathcal{F} = 0$ .

Итак, отклонение точки перехода глобула—клубок от истинной  $\theta$ -точки, пропорциональное  $N^{-1/2}$ , такого же порядка величины, как и различие кажущихся  $\theta$ -точек (п. 14.4), т. е. точка перехода лежит в  $\theta$ -области. При  $N \rightarrow \infty$ , как и должно быть,  $T_{\text{tr}} \rightarrow \theta$ . Реально отклонение температуры  $T_{\text{tr}}$  от  $\theta$  обычно порядка десяти градусов.

**21.3. Ширина перехода глобула—клубок в  $N$ -звенной цепочке пропорциональна  $N^{-1/2}$  и стремится к нулю при  $N \rightarrow \infty$ , поэтому переход глобула—клубок является фазовым.**

Принципиальную роль в картине перехода клубок—глобула играет тот факт, что число звеньев в реальной макромолекуле  $N$  хотя и велико, но отнюдь не бесконечно и даже весьма мало по сравнению с числами частиц в обычных термодинамических системах. Дело в том, что вблизи точки перехода система может перейти в термодинамически невыгодное состояние термоактивационным путем. Вероятность этого заметно отлична от нуля, если разность свободных энергий двух состояний в расчете на целую макромолекулу из  $N$  звеньев порядка температуры. Ясно, что в этом случае говорить о пребывании системы в каком-то одном определенном состоянии бессмысленно. Области устойчивого существования определенных состояний разделены, следовательно, конечным интервалом  $\Delta T$ , и его ширина определяется условиями

$$\mathcal{F}(T_{\text{tr}}) = 0, \quad |\mathcal{F}(T_{\text{tr}} - \Delta T)| \sim T_{\text{tr}}. \quad (21.5)$$

Из выражения свободной энергии (21.3) легко найти

$$\Delta T \sim (\theta - T_{\text{tr}}) C^{1/2}/a^3 \sim \theta C^{3/4}/(a^{3/2}vN^{1/2}). \quad (21.6)$$

В обычных макроскопических системах ширина интервала фазового перехода столь ничтожна, что реальная картина отвечает пределу  $N \rightarrow \infty$ , т. е. наблюдается неаналитическое поведение термодинамического потенциала—скачки тех или иных его производных: энтропии (что соответствует скрытой теплоте перехода), теплоемкости и т. п. Переход глобула—клубок в макромолекуле при  $N \rightarrow \infty$  тоже приобретает резкий характер, так

\*) Числовые коэффициенты здесь не могут быть определены из наших рассуждений, потому что при расплывании глобулы задача о структуре поверхности перестает быть одномерной, формулы (20.20)—(20.26) становятся верными только по порядку величины. Коэффициенты в формулах (21.3) и (21.4) найдены путем численного решения трехмерного уравнения (20.12).

как  $\Delta T \rightarrow 0$  при  $N \rightarrow \infty$ . Поэтому этот переход естественно считать фазовым. Однако при реальных  $N$  конечность ширины перехода, составляющей обычно около одного градуса, очень существенна. Напомним, что аналогичная ситуация имеет место для перехода клубок—глобула в идеальной цепи во внешнем поле (см. формулу (7.32) и ее обсуждение).

Следует подчеркнуть, что встречаются и конформационные переходы другого типа, не являющиеся фазовыми. Они происходят в узком интервале, но ширина его не зависит от  $N$  даже при  $N \rightarrow \infty$ . Таков, например, переход спираль—клубок (§ 40).

**21.4. Картина перехода глобула—клубок существенно зависит от жесткости цепи: для жестких цепей переход очень резкий и близок к фазовому переходу первого рода, для гибких цепей—более плавный и является фазовым переходом второго рода.**

Для обсуждения полученных результатов полезно использовать оценки вириальных коэффициентов  $B$  и  $C$ . Для стандартной модели полимерной цепи с шарообразными бусинками, очевидно, должно быть

$$\begin{aligned} B &= b\tau \sim v\tau \quad (b \sim v), \quad \tau = (T - \theta)/\theta, \\ C &\sim v^2. \end{aligned} \quad (21.7)$$

Соответственно формулы (21.4) для точки перехода и (21.6) для его ширины можно переписать в виде

$$\tau_{tr} \sim -(\alpha^3/Nv)^{1/2}, \quad (21.8)$$

$$\Delta T \sim \theta(v/Na^3)^{1/2} \sim \theta |\tau_{tr}| (v/a^3). \quad (21.9)$$

Как видим, ситуация существенно зависит от значения характерного безразмерного параметра  $v/a^3$ —в полном согласии с тем, что можно было ожидать на основании качественных соображений п. 13.3.

Напомним, что если стандартная «бусиновая» модель используется для описания реальной полимерной цепи, то характерный параметр  $v/a^3$  определяется жесткостью полимера: именно,

$$v/a^3 \sim p^{-3/2}$$

(см. (13.17)), где  $p$ —отношение длины куновского сегмента к толщине макромолекулы,  $p = l/d$ .

Сравнивая формулы (21.8) и (21.9), видим, что при  $v/a^3 \ll 1$  (т. е. для жестких цепей)  $\Delta T/\theta \ll |\tau_{tr}|$ . Это означает, что переход глобула—клубок в жесткой полимерной цепи происходит в относительно узком температурном интервале, четко отделенном и заметно удаленном от  $\theta$ -точки. Напротив, в гибкой цепи, поскольку при  $v/a^3 \sim 1$  имеем  $\Delta T/\theta \sim |\tau_{tr}|$ , переход глобула—клубок происходит относительно плавно и интервал перехода фактически захватывает  $\theta$ -точку. Обе ситуации показаны на рис. 3.10.

На самом деле, как мы сейчас покажем, сказанное свидетельствует о различии наблюдаемого рода фазового перехода клубок—глобула в жестких и гибких цепях. Действительно, режим постепенного разбухания глобулы и связанная с ним зависимость сво-

бодной энергии от температуры  $\mathcal{F} \sim -\tau^2$ , характерные для фазового перехода второго рода, имеют место только в дальней окрестности точки перехода, когда уже  $|\tau| \ll 1$ , но еще  $|\tau| \gg |\tau_{tr}|$ . Конечно,  $\tau_{tr} \rightarrow 0$  при  $N \rightarrow \infty$ , поэтому с точки зрения формального определения переход глобула — клубок есть фазовый переход второго рода, так как в пределе  $N \rightarrow \infty$  имеет скачок вторая производная свободной энергии ( $\mathcal{F} \sim -\tau^2$  при  $\tau < 0$  и  $\mathcal{F} = 0$  при  $\tau > 0$ ). Однако для реальных цепей с конечными  $N$  переход наблюдается при конечном  $\tau_{tr}$ . Если приближаться к этой точке со стороны глобулярной фазы, то благодаря предпереходному разбуханию глобула вблизи температуры  $T_{tr}$  оказывается не плотной, а весьма рыхлой системой; ее плотность в смысле зависимости от  $N$  падает до клубкового уровня  $\sim N^{-1/2}$ :

$$n_0|_{T=T_{tr}} \sim -(B/C)|_{T=T_{tr}} \sim \sim -\tau_{tr}/v \sim (v/a^3)^{-3/2} (1/a^3 N^{1/2}). \quad (21.10)$$

Если же двигаться со стороны клубковой фазы, то параметр объемных взаимодействий в клубке  $z$  (13.12) при  $T = T_{tr}$  оказывается порядка

$$z|_{T=T_{tr}} \sim N^{1/2} (B/a^3)|_{T=T_{tr}} \sim N^{1/2} v \tau_{tr}/a^3 \sim -(v/a^3)^{1/2}. \quad (21.11)$$

Таким образом, в непосредственной близости к точке  $T_{tr}$  ситуация действительно сильно зависит от жесткости цепи, т. е. от параметра  $v/a^3$ .

Для гибкой цепи  $v/a^3 \sim 1$  и в точке перехода параметр объемных взаимодействий в клубке (21.11) порядка единицы, т. е. клубок заметен неидеальный (заметно сжатый, поскольку  $z < 0$  — см. (14.6)), а вместе с тем плотность глобулы (21.10) порядка плотности клубка. Следовательно, в этом случае разница между клубковым и глобулярным состояниями в точке перехода фактически утрачивается, т. е. переход происходит практически непрерывно и при наблюдении естественно отождествляется с фазовым переходом второго рода.

Иная ситуация для жесткой цепи, при  $v/a^3 \ll 1$ . Здесь в точке перехода  $z \ll 1$  (21.11), т. е. клубок практически идеальный, а плотность глобулы (21.10) гораздо меньше, чем у клубка. Следовательно, клубок и глобула в данном случае — два существенно разных состояния. Переход между ними сопровождается, в частности, существенным скачком размера или параметра набухания

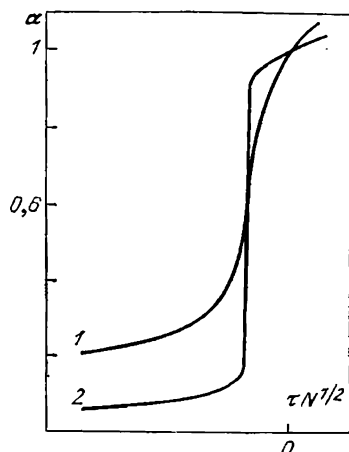


Рис. 3.10. Зависимость параметра набухания макромолекулы от приведенной температуры в области перехода клубок — глобула для цепей с  $v/a^3 = 0,2$  (кривая 1) (очень гибкие цепи) и с  $v/a^3 = 0,01$  (кривая 2) (очень жесткие цепи)

макромолекулы:

$$R_{\text{glob}}/R_{\text{coil}} \sim \alpha_{\text{glob}}/\alpha_{\text{coil}} \sim (v/a^3)^{1/2}$$

(поскольку концентрация звеньев внутри глобулы и клубка согласно (21.10) отличается фактором  $(v/a^3)^{3/2}$ ). Легко понять, что этим двум, столь различным состояниям макромолекулы отвечают два минимума свободной энергии и при переходе происходит «перекачка» вероятности нахождения системы из одного минимума в другой; в принципе возможны метастабильные состояния. Такая ситуация характерна для фазового перехода первого рода. Следовательно, поведение жесткой макромолекулы в непосредственной близости к точке перехода глобула—клубок аналогично поведению системы вблизи точки фазового перехода первого рода. Сказанное справедливо, как видно из (21.3), в такой близости к точке перехода, что  $|\tau - \tau_{\text{tr}}| \ll |\tau_{\text{tr}}|$ ; в этой области  $\mathcal{F} \sim \tau - \tau_{\text{tr}}$ . Но, разумеется, это имеет смысл только вне переходного интервала  $\Delta T$ , т. е. при  $|\tau - \tau_{\text{tr}}| \theta = |T - T_{\text{tr}}| \gg \Delta T$ . Для жесткой цепи при  $v/a^3 \ll 1$  указанные неравенства совместимы, так как  $|\Delta T / (\theta \tau_{\text{tr}})| \sim v/a^3$  согласно (21.9).

Итак, фазовый переход глобула—клубок для жесткой макромолекулы или стандартной модели полимерной цепи с  $v/a^3 \ll 1$  является переходом первого рода, а для гибкой макромолекулы или  $v/a^3 \sim 1$ —второго. И в том, и в другом случае переходу предшествует стадия существенного разбухания макромолекулы в глобулярной фазе.

В заключение отметим один общий вывод изложенной теории (этот вывод можно было сделать уже из простых оценочных рассуждений п. 13.3): в области перехода клубок—глобула зависимость параметра набухания макромолекулы от температуры  $\tau$  и длины цепи  $N$  всегда имеет вид

$$\alpha = \varphi(\tau N^{1/2}). \quad (21.12)$$

Выражение (21.12) означает своего рода закон соответственных состояний: зависимости  $\alpha(\tau)$  для макромолекул одной химической природы и лишь разной длины отличаются только масштабом по оси  $\tau$ .

Вид функции  $\varphi$  (21.12) определяется жесткостью полимерной цепи; но для всех реальных макромолекул, как говорилось в п. 13.9, параметр  $v/a^3$  довольно мал (меньше 0,2), так что переход клубок—глобула фактически всегда происходит весьма резко, как видно из рис. 3.10.

## § 22. Более сложные глобулярные структуры и связанные с ними фазовые переходы

22.1. Ядро плотной полимерной глобулы по локальной структуре может быть аналогично не только жидкости, но и любой другой конденсированной фазе.

Говоря в предыдущих параграфах о глобулах, мы имели в виду конденсированное состояние стандартной «бусиновой» мо-

дели полимерной цепи; причем объемные взаимодействия предполагались такими, чтобы система разорванных звеньев имела простейшее уравнение состояния типа Ван-дер-Ваальса (15.11) или Флори—Хаггинса (15.12), отвечающее зависимости  $\mu^*(n)$  типа изображенной на рис. 3.9. В такой системе разорванных звеньев (взаимодействующих точечных бусинок), кроме газообразного, возможно только одно конденсированное состояние—жидкое. Используя любой пример уравнения состояния (15.11) или (15.12), легко показать, что температура перехода клубок—глобула (21.5), для длинной цепи близкая к  $\theta$ -точке, значительно выше критической температуры фазового перехода газ—жидкость\*), другими словами—соединение звеньев в цепь облегчает конденсацию. Физически это вполне естественно, потому что межзвенные связи резко уменьшают свободу независимых движений звеньев, так что выигрыш энтропии при переходе глобулы в клубок несравненно меньше, чем при испарении (точнее—растворении) такой же по объему конденсированной капли из разорванных звеньев; в то же время проигрыш энергии при двух указанных процессах по порядку величины одинаков.

Реальные объемные взаимодействия могут отвечать и более сложным уравнениям состояния системы разорванных звеньев. Наиболее важно, что в этой системе, кроме газового и жидкого, могут возникать и самые разнообразные другие конденсированные состояния: например, можно представить себе жидкокристаллическую глобулу (так называемый внутримолекулярный жидкий кристалл), в каждом элементе ее объема участки цепи более или менее упорядочены по ориентациям, хотя глобула как целое может быть и изотропной; возможны также глобулы со структурой настоящего или пластического кристалла, не вполне равновесные глобулы со структурой типа стекла или аморфного твердого тела и т. д.

Ясно также, что возможны фазовые переходы как между разными глобулярными состояниями (переходы глобула—глобула), так и между любым глобулярным и клубковым состояниями (переходы глобула—клубок).

Вообще говоря, исследование каждой из описанных принципиальных возможностей представляет собой самостоятельную трудоемкую задачу. В общем виде исследование может быть произведено только в объемном приближении, в котором равновесная плотность ядра глобулы  $n_0$  (а также ее объем  $V = N/n_0$ ) определяется равенством (20.2) или, если для рассматриваемой системы разорванных звеньев известен график зависимости  $\mu^*(n)$ , «правилом равных площадей», которое проиллюстрировано рис. 3.11. На этом рисунке схематически показаны зависимости  $\mu^*(n)$  для двух принципиально возможных систем. В одной из них могут

---

\*) Во избежание недоразумений напомним, что система разорванных звеньев предполагается погруженной в растворитель, поэтому под ее газовой и жидкой фазами мы подразумеваем соответственно разбавленную и более концентрированную фазы раствора.

существовать две разные конденсированные фазы (рис. 3.11а); особенность другой в том, что конденсированная фаза термодинамически выгодна при температуре выше  $\theta$ -точки (рис. 3.11б; см. также п. 13.11).

Если вспомнить, что горизонтальная секущая, разделяющая равные площади на рис. 3.11, указывает на оси ординат свободную энергию глобулы в расчете на звено (п. 20.3), то станет ясно, что при изменении температуры или других условий в ситуации рис. 3.11а возможен фазовый переход глобула—глобула (поскольку термодинамически стабильно то из глобулярных состояний, у которого свободная энергия меньше), а в ситуации рис. 3.11б необычным образом происходит переход клубок—гло-

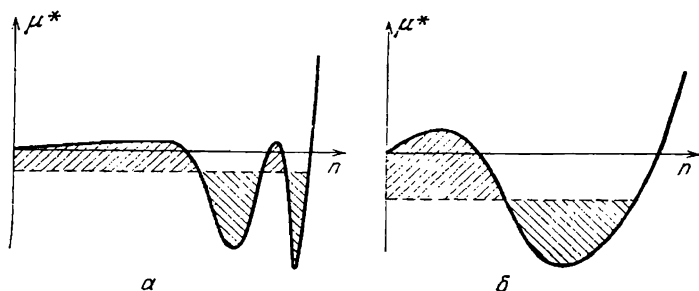


Рис. 3.11. Схематические графики зависимости химического потенциала звена от концентрации для системы, претерпевающей фазовый переход глобула—глобула (а) или фазовый переход клубок—глобула с большим скачком концентрации (б)

була (поскольку из клубка скачком возникает глобула конечной плотности). Оба указанных перехода происходят как фазовые переходы первого рода.

В качестве примера осуществления ситуации рис. 3.11а приведем систему, где макромолекула находится в многокомпонентном растворителе; тогда при переходе глобула—глобула резко меняется состав проникающего в глобулу растворителя (или, другими словами, степень поглощения глобулой низкомолекулярного лиганда). Особенно сильным оказывается этот эффект, если растворитель близок к критической точке смешения компонент. Примером реализации рис. 3.11б может служить макромолекула, у которой звенья включают мезогенные (образующие жидкие кристаллы) группы.

*22.2. В полимерных глобулах возможны внутримолекулярные фазовые расслоения—как отслоение конденсированного ядра от газоподобной опушки, так и разделение ядра на сосуществующие разные конденсированные фазы.*

Простейший случай внутримолекулярного фазового расслоения можно исследовать уже в рамках стандартной модели полимерной цепи. Если температура ниже критической точки перехода газ—жидкость в системе разорванных звеньев, то, как легко



убедиться, зависимость  $\nu(\psi)$  (20.14) разбивается на две ветви (отвечающие газовой и жидкой фазам), так что уравнение (20.16) для  $\psi(\mathbf{x})$  имеет не непрерывное, а разрывное решение; соответственно и пространственное распределение локальной концентрации звеньев в глобуле  $n(\mathbf{x})$  не непрерывно. Физически это означает, что глобула в описываемой ситуации представляет собой двухфазную систему, включающую плотное ядро, окруженное газоподобной опушкой, состоящей в основном из петлевых участков цепи; на фазовой границе ядра и опушки терпит разрыв локальная концентрация звеньев. Можно показать, что на внутриглобулярной фазовой границе, как и на обычной, должны оставаться непрерывными химический потенциал и давление системы звеньев.

В более сложных полимерных системах, где возможны разные конденсированные состояния, само глобулярное ядро в интервале перехода глобула—глобула должно расслаиваться на фазы. Например, в гетерополимерной глобуле это могут быть фазы, обогащенные звеньями разных типов.

*22.3. Конденсация макромолекулы умеренной длины ведет к возникновению так называемой малой глобулы, размер которой сопоставим с длиной куновского сегмента, а структура сильно зависит от механизма гибкости; для персистентной цепи малая глобула имеет форму тора.*

Как отмечалось уже во введении, большое число звеньев  $N$  в полимерной цепи — одно из главных ее свойств. Однако это не означает, что для всех явлений в физике полимеров адекватное описание связано с анализом асимптотики  $N \rightarrow \infty$ . Например, если рассматривается глобулизация стандартной цепи бусинок, у которой плотность конденсированной фазы  $n_0$  удовлетворяет неравенству  $n_0 a^3 \gg 1$  (т. е. на каждую частицу в конденсированной фазе приходится объем  $1/n_0$ , гораздо меньший  $a^3$ ), то наряду со случаем  $N \gg n_0 a^3 \gg 1$ , когда образуется обычная большая глобула, изученная нами раньше, возможна (во всяком случае, в принципе) ситуация промежуточной асимптотики

$$n_0 a^3 \gg N \gg 1.$$

Нетрудно понять, что цепь бусинок такой умеренной длины при надлежащей, достаточно низкой температуре формирует глобулу, ядро которой имеет объем  $N/n_0$ , т. е. его размер гораздо меньше  $a$ , и представляет собой, по существу, конденсированную «капельку» из звеньев-бусинок. Теоретическое описание такой системы достаточно просто осуществляется с помощью методов п. 7.4, где мы обсуждали глобулизацию идеальной цепи под действием внешнего поля, локализованного в малой (размером, гораздо меньшим  $a$ ) области.

Ясно, однако, что для исследования реальных малых глобул стандартная модель бусинок малоприменима, потому что у реальной макромолекулы нет никаких бестелесных связей, которые могли бы, не мешая друг другу, находиться вне глобулярного

ядра (вообще, напомним, что стандартная модель хороша, только если все размеры в системе гораздо больше  $a$ ; см. п. 4.5). Кроме того, структура малой глобулы гораздо менее универсальна, чем большой, и более зависима от структуры макромолекулы.

В качестве примера мы приведем здесь только структуру малой глобулы, формируемой однородной персистентной макромолекулой. Ее основная особенность — торообразная форма (см. далее рис. 7.13) — легко может быть понята на основании простого замечания, что персистентная цепь, не имея точек легкого переламывания, не может заполнить сердцевину глобулы, где и остается «дырка».

## Глава 4

### ПОЛИМЕРНЫЕ РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ

В предыдущей главе мы рассматривали объемные взаимодействия внутри отдельных макромолекул. Экспериментальная реализация такой ситуации — разбавленный полимерный раствор, в котором концентрация так мала, что отдельные макромолекулы не перепутываются и лишь изредка сталкиваются друг с другом (рис. В.2а). Предметом настоящей главы является изучение конформационных свойств более концентрированных полимерных растворов, в которых цепочки разных макромолекул сильно перепутываются друг с другом (рис. В.2б). Предельным случаем концентрированного раствора является полимерный расплав, в котором растворитель вообще отсутствует.

#### § 23. Основные предварительные сведения и определения

*23.1. По мере концентрирования полимерный раствор проходит три качественно различных режима: разбавленный, где отдельные клубки не перекрываются; полуразбавленный, где клубки сильно перепутываются, но объемная доля полимера в растворе мала (существование такого промежуточного режима характерно именно для полимеров); концентрированный, где объемная доля полимера порядка единицы.*

Количественно полимерный раствор можно охарактеризовать концентрацией  $c$  — это есть число звеньев, приходящееся на единицу объема раствора, — или объемной долей полимера в растворе  $\Phi$ . Очевидно, что эти две величины пропорциональны друг другу:  $\Phi = cv$ , где  $v$  — собственный объем одного звена. Ясно, что величина  $\Phi$  лежит всегда между нулем и единицей;  $\Phi \rightarrow 0$  отвечает разбавленному раствору,  $\Phi = 1$  — расплаву.

Оценим граничную концентрацию  $c^*$ , лежащую между концентрационными режимами отдельных и перепутывающихся макромолекул (рис. В.2а и В.2б). Ясно, что по порядку величины  $c^*$  есть не что иное, как концентрация звеньев внутри отдельной макромолекулы, т. е.

$$c^* \sim N/R^3, \quad (23.1)$$

где, как обычно,  $R$  — характерный размер макромолекулы. Действи-

ядра (вообще, напомним, что стандартная модель хороша, только если все размеры в системе гораздо больше  $a$ ; см. п. 4.5). Кроме того, структура малой глобулы гораздо менее универсальна, чем большой, и более зависима от структуры макромолекулы.

В качестве примера мы приведем здесь только структуру малой глобулы, формируемой однородной персистентной макромолекулой. Ее основная особенность — торообразная форма (см. далее рис. 7.13) — легко может быть понята на основании простого замечания, что персистентная цепь, не имея точек легкого переламывания, не может заполнить сердцевину глобулы, где и остается «дырка».

## ПОЛИМЕРНЫЕ РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ

В предыдущей главе мы рассматривали объемные взаимодействия внутри отдельных макромолекул. Экспериментальная реализация такой ситуации — разбавленный полимерный раствор, в котором концентрация так мала, что отдельные макромолекулы не перепутываются и лишь изредка сталкиваются друг с другом (рис. В.2а). Предметом настоящей главы является изучение конформационных свойств более концентрированных полимерных растворов, в которых цепочки разных макромолекул сильно перепутываются друг с другом (рис. В.2б). Предельным случаем концентрированного раствора является полимерный расплав, в котором растворитель вообще отсутствует.

## § 23. Основные предварительные сведения и определения

*23.1. По мере концентрирования полимерный раствор проходит три качественно различных режима: разбавленный, где отдельные клубки не перекрываются; полуразбавленный, где клубки сильно перепутываются, но объемная доля полимера в растворе мала (существование такого промежуточного режима характерно именно для полимеров); концентрированный, где объемная доля полимера порядка единицы.*

Количественно полимерный раствор можно охарактеризовать концентрацией  $c$  — это есть число звеньев, приходящееся на единицу объема раствора, — или объемной долей полимера в растворе  $\Phi$ . Очевидно, что эти две величины пропорциональны друг другу:  $\Phi = cv$ , где  $v$  — собственный объем одного звена. Ясно, что величина  $\Phi$  лежит всегда между нулем и единицей;  $\Phi \rightarrow 0$  отвечает разбавленному раствору,  $\Phi = 1$  — расплаву.

Оценим граничную концентрацию  $c^*$ , лежащую между концентрационными режимами отдельных и перепутывающихся макромолекул (рис. В.2а и В.2б). Ясно, что по порядку величины  $c^*$  есть не что иное, как концентрация звеньев внутри отдельной макромолекулы, т. е.

$$c^* \sim N/R^3, \quad (23.1)$$

где, как обычно,  $R$  — характерный размер макромолекулы. Действи-

тельно, неравенство  $c \ll c^*$  означает, что в системе в любой момент времени есть много «пустот», где нет макромолекул, что как раз и отвечает разбавленному раствору (рис. В. 2а). С другой стороны, при  $c \gg c^*$  макромолекулы «налезают» друг на друга и неизбежно перепутываются (рис. В.2б).

Естественно начать с обсуждения свойств раствора полимерных клубков (а не глобул), т. е. полимерного раствора в хорошем или  $\theta$ -растворителе (п. 13.5); к ситуации плохого растворителя, связанной с фазовым расслоением и выпадением осадка, мы вернемся в п. 24.6.

Размер отдельного клубка  $R$  мы знаем; он определяется формулами (3.2):  $R \sim aN^{1/2}$  для идеального клубка или  $\theta$ -растворителя, и (16.1):  $R \sim aN^{\nu}$  ( $\nu \approx 3/5$ ) для клубка с исключенным объемом или хорошего растворителя. Соответственно граничная концентрация перекрывания клубков (23.1) отвечает объемной доле полимера в растворе

$$\Phi^* = c^*v \sim \begin{cases} N^{-1/2}, & \tau = 0, & (23.2) \\ N^{-3\nu+1} & (-3\nu+1 \approx -4/5), & \tau \sim 1, & (23.3) \end{cases}$$

где  $\tau$  — отклонение от  $\theta$ -точки,  $\tau = (T - \theta)/\theta$ ; в формуле (23.3) мы для простоты опустили множитель, зависящий от параметра  $v/a^3$  (к нему мы вернемся в п. 26.4).

Как видим, величина  $\Phi^*$  очень мала для полимерных растворов с  $N \gg 1$ , поскольку она пропорциональна  $N$  в отрицательной степени. Именно благодаря этому существует широкая область концентраций  $c^* \ll c \ll 1/v$  таких, что клубки сильно перепутаны ( $\Phi \gg \Phi^*$ ), но объемная доля полимера в растворе все же мала ( $\Phi \ll 1$ ). Полимерный раствор в этой области концентраций называется полуразбавленным. Концентрированным же называется раствор с  $\Phi \sim 1$ .

*23.2. Полуразбавленные полимерные растворы в хорошем или  $\theta$ -растворителе, как и разбавленные, обладают свойством универсальности и могут изучаться в терминах любой (проще всего — стандартной бусинковой) модели полимерной цепи.*

Из описанных режимов, возникающих при концентрировании полимерных растворов, с точки зрения теоретической физики помимо разбавленного раствора наиболее интересен режим полуразбавленного полимерного раствора. Легко понять, что, поскольку объемная доля полимера в таком растворе мала, бинарные взаимодействия звеньев превалируют над взаимодействиями высших порядков, а вблизи  $\theta$ -условий, где вклад бинарных столкновений скомпенсирован ( $B=0$ ; см. § 13), трехчастичные контакты доминируют над всеми следующими. Поэтому поведение полимерного раствора в полуразбавленном режиме остается универсальным (ср. п. 13.5): макроскопические равновесные свойства раствора при  $T \geq \theta$  являются универсальными функциями параметров  $N$ ,  $a$ ,  $B$ ,  $C$  и  $c$  (или  $\Phi$ ) и не зависят от деталей объемного взаимодействия звеньев. По этой же причине результаты, которые мы получим ниже для полуразбавленного раствора стан-

дартных гауссовых цепей, можно с помощью правил, описанных в п. 13.8, применить для любой другой модели полимерной цепи. Таким образом, использование при изучении полуразбавленных полимерных растворов той или иной модели полимерной цепи (стандартной модели бусинок, решеточной модели и т. д.) не является ограничением общности.

В области концентрированных полимерных растворов ( $\Phi \sim 1$ ) универсальность поведения в описанном выше простом смысле, естественно, теряется. Ниже мы покажем, однако, что зависимость конформационных характеристик от длин цепей  $N$  остается тем не менее универсальной и для концентрированного полимерного раствора, включая предельный случай полимерного расплава ( $\Phi = 1$ ).

**23.3. Простейшая экспериментально наблюдаемая характеристика полимерного раствора—его осмотическое давление.**

С теоретической точки зрения осмотическое давление  $\pi$  играет при описании раствора ту же роль, что и давление для обычного газа. Идея измерения осмотического давления проста. Допустим, что мы имеем сосуд, разделенный на две части мелкопористой перегородкой. С одной стороны от нее находится полимерный раствор, а с другой—чистый растворитель. Поры в перегородке можно подобрать или сделать такими, чтобы молекулы растворителя свободно проходили сквозь них, а полимерные цепи—не проходили, т. е. чтобы для макромолекул перегородка была непроницаемой (именно такие полупроницаемые перегородки используются в специальных приборах—осмометрах). Следовательно, в этом случае в состоянии равновесия давление растворителя с обеих сторон будет одинаково, но макромолекулы создадут определенный избыток давления со своей стороны. Этот избыток и есть осмотическое давление.

Легко понять, что если свободную энергию полимерного раствора выразить как функцию температуры  $T$ , объема  $V$ , числа полимерных цепей  $N_p$  и их длин  $N$ , то для осмотического давления можно написать

$$\pi = - \left. \frac{\partial \mathcal{F}(T, V, N_p, N)}{\partial V} \right|_{T, N_p, N = \text{const}} \quad (23.4)$$

Действительно, согласно формуле (23.4)  $\pi$  есть давление, сопряженное с изменением объема (счит лавления молекул растворителя при фиксированном числе молекул полимера, т. е. как раз дополнительное давление на полупроницаемую перегородку.

Если перейти к интенсивным величинам—концентрации  $c = NN_p/V$  и плотности свободной энергии  $\mathcal{F}/V$ , то формуле (23.4) можно придать следующий более удобный вид:

$$\pi = - \frac{\mathcal{F}}{V} + c \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial c} \frac{1}{V}. \quad (23.5)$$

**23.4. В экспериментах по упругому рассеянию света или нейтронов измеряется статистический структурный фактор, простым**

образом связанный с парной корреляционной функцией раствора и с функцией отклика на локальное возмущение.

Плодотворным и распространенным путем экспериментального исследования структуры полимерных систем являются опыты по упругому (без изменения частоты) рассеянию излучения. В этих опытах измеряется интенсивность излучения, рассеянного в заданном направлении  $\mathbf{k}$  (5.12). Эта интенсивность пропорциональна структурному фактору (или формфактору) рассеивающей системы, который определен формулой (5.11) и может быть записан в виде

$$G(\mathbf{k}) = (1/\mathcal{N}^2) \langle |c_{\Gamma}(\mathbf{k})|^2 \rangle = (1/\mathcal{N}^2) \langle c_{\Gamma}(\mathbf{k}) c_{\Gamma}(-\mathbf{k}) \rangle, \quad (23.6)$$

$$c_{\Gamma}(\mathbf{k}) = \int c_{\Gamma}(\mathbf{x}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}) d^3x = \sum_n \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}_n), \quad (23.7)$$

$$c_{\Gamma}(\mathbf{x}) = \sum_n \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n),$$

где  $\mathbf{x}_n$  и  $\mathcal{N}$  — координаты и число рассеивающих центров, т. е. в нашем случае звеньев всех цепей или бусинок,  $c_{\Gamma}(\mathbf{x})$  — мгновенное (флуктуирующее) распределение их концентрации.

В п. 5.5 и 19.6 мы изучали структурный фактор одиночного полимерного клубка — системы конечных размеров. Мы убедились, что при  $\mathbf{k} = 0$  он имеет максимум и что ширина максимума согласно (5.14)  $\sim 1/s$ , т. е. определяется размером системы, точнее — ее радиусом инерции  $s$ . Но для макроскопического образца реальная ситуация отвечает термодинамическому пределу  $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ ,  $s \rightarrow \infty$ , а в этом случае указанный максимум  $G(\mathbf{k})$  стягивается в  $\delta$ -функциональный: из определения (23.6) легко найти, что для бесконечной однородной системы

$$G(\mathbf{k}) = (1/\mathcal{N}^2) \int \langle \delta c_{\Gamma}(\mathbf{x}) \delta c_{\Gamma}(\mathbf{x}') \rangle \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{x} - \mathbf{x}')] d^3x d^3x' + c(2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}), \quad (23.8)$$

где  $c = \langle c_{\Gamma}(\mathbf{x}) \rangle$ ,  $\delta c_{\Gamma}(\mathbf{x}) = c_{\Gamma}(\mathbf{x}) - c$ .

Таким образом, при  $\mathbf{k} = 0$  (а точнее, при  $|\mathbf{k}| \gg 1/s \sim V^{-1/3}$ ) структурный фактор выражается через парный коррелятор флуктуаций концентрации. Очевидно, что парный коррелятор описывает взаимосвязь флуктуаций, происходящих в системе в точках  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{x}'$ . Но, кроме того, существует общая теорема статистической физики, согласно которой парный коррелятор равен так называемой функции отклика — изменению концентрации в точке  $\mathbf{x}$  при приложении единичного воздействия в точке  $\mathbf{x}'$ . Ясно, что функция отклика, как и корреляционная функция, описывает взаимосвязь элементов системы на расстоянии  $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$ . Следовательно, измерение величины  $G(\mathbf{k})$  доставляет определенную информацию о свойствах изучаемой системы на пространственных масштабах  $1/|\mathbf{k}|$ .

Простое общее термодинамическое выражение для  $G(\mathbf{k})$  можно найти в пределе  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ ,  $\mathbf{k} \neq 0$ , точнее в ситуации, когда величина  $1/|\mathbf{k}|$  гораздо меньше размера системы ( $\mathbf{k} \neq 0$ ), но гораздо больше радиуса корреляции флуктуаций ( $\mathbf{k} \rightarrow 0$ ). В этом случае можно



отбросить второй член (23.8) (так как  $k \neq 0$ ) и положить  $k=0$  в первом (так как  $k \rightarrow 0$ ). После этого становится видно, что  $G(k \rightarrow 0)$  определяется среднеквадратичной флуктуацией числа частиц в зафиксированном объеме. Но эта последняя величина, как известно из термодинамики (см. § 112, 116 книги [24]), определяется сжимаемостью системы, т. е. в нашем случае — осмотической сжимаемостью:

$$G(k \rightarrow 0) = T (\partial \pi / \partial c)^{-1}. \quad (23.9)$$

**23.5.** Для экспериментального исследования крупномасштабных конформаций цепей исследуется рассеяние нейтронов от раствора, в котором в части цепей водород заменен дейтерием.

Качественно очевидно, и мы убедимся в этом ниже, что с ростом концентрации радиус корреляции  $\xi$  уменьшается и становится меньше размера цепочки. Соответственно эксперименты по обычному рассеянию не дают информации о конформации цепи как целого, так как уже на масштабах  $1/|k| \geq \xi$  структурный фактор стремится к универсальному пределу (23.9).

Выход из положения состоит в том, чтобы пометить некоторые достаточно редкие цепи (рис. 4.1) и изучать рассеяние только от них (при этом под  $c_T$  в формулах (23.6)—(23.8) нужно понимать концентрацию меченых звеньев). Трудность состоит в том, что меченые звенья должны возможно меньше отличаться от обычных по объемным взаимодействиям, чтобы факт наличия «меток» на некоторых звеньях по возможности не вносил возмущений в структуру исследуемого раствора. Оптимальное решение этой проблемы — использовать не химические, а изотопные «метки».

Конкретно проблема решается путем введения в полимерный раствор или расплав небольшого количества полимера той же химической природы, но синтезированного не в обычной воде, а в тяжелой. В этих цепях ядра обычного водорода оказываются замененными ядрами дейтерия, имеющими существенно большую амплитуду рассеяния тепловых нейтронов. Измерение нейтронного рассеяния от такой системы позволяет исследовать конформацию отдельной полимерной цепи в растворе или расплаве. Для решения ряда других вопросов используются и более сложные способы внесения меток, например метят только определенные части цепей (середины, края, боковые ветви и т. д.).

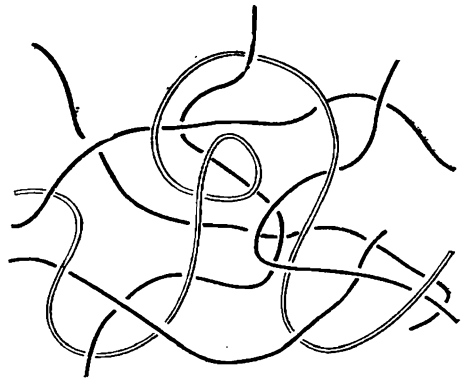


Рис. 4.1. Одна меченая цепь в «море» обыкновенных

## § 24. Теория полимерных растворов и расплавов в приближении самосогласованного поля

24.1. Теория самосогласованного поля предсказывает, что осмотическое давление полимерного раствора определяется в основном вкладом объемных взаимодействий в давление системы разорванных звеньев, энтропийный вклад в осмотическое давление мал из-за соединения звеньев в длинные цепи.

Отложим на время вопрос об условиях применимости приближения самосогласованного поля к описанию полимерного раствора (к нему мы вернемся в § 26). Здесь ограничимся констатацией, что область применимости этого приближения достаточно широка, и рассмотрим те результаты, которые можно в данном приближении получить.

Выражение для свободной энергии однородного полимерного раствора в приближении самосогласованного поля (§ 15) мы можем написать сразу:

$$\mathcal{F}/V = T(c/N) \ln(c/Ne) + f^*(c, T). \quad (24.1)$$

Действительно\*), вклад объемных взаимодействий в расчете на единицу объема равен  $f^*$  (15.7), а конформационная энтропия (9.3) ввиду однородности раствора ( $c(x) = \text{const} = c$ ) равна нулю, так что энтропийный вклад определяется только независимым движением цепей (9.4). В соответствии с выражением (24.1) легко найти и осмотическое давление раствора (23.5):

$$\pi = T(c/N) + p^*(c, T). \quad (24.2)$$

Полученный результат физически прозрачен: если вспомнить определение величины  $p^* = p(c, T) - cT$  (см. (15.10), (20.1)), то станет ясно, что отличие осмотического давления раствора от давления системы разорванных звеньев  $p(c, T)$  сводится к «замене» идеально-газового давления от независимого движения звеньев, концентрация которых есть  $c$ , идеально-газовым давлением от независимого движения цепей, концентрация которых равна  $c/N$ , т. е. гораздо меньше.

Если концентрация раствора невелика, то для  $p^*$  можно использовать вириальное разложение (15.13):

$$\pi/T \cong c/N + Bc^2 + 2Cc^3. \quad (24.3)$$

Используя выражение свободной энергии (24.1), легко вычислить не только осмотическое давление, но и другие термодинамические характеристики системы — химические потенциалы, теплоемкость, теплоту смешения и т. д.

---

\*) Обращаем внимание, что в настоящей главе, следуя традиции, мы обозначаем концентрацию звеньев через  $c$ , тогда как выше, в том числе в формулах (9.3), (9.4), (15.7), эта величина обозначалась  $n$  (тоже по традиции, но относящейся к другому контексту).

Исторически первая теория молекулярных растворов и расплавов была построена в 40-х годах П. Флори и П. Хаггинсом в терминах решеточной модели. Впоследствии было осознано, что в основе теории Флори—Хаггинса лежит приближение самосогласованного поля. Хотя теория Флори—Хаггинса более сложная и громоздкая и менее общая, чем изложенная выше концепция, тем не менее она до сих пор часто используется в литературе, поэтому мы кратко изложим ее в приложении к § 24.

**24.2. Конформация отдельной цепи в полимерном расплаве, концентрированном или полуразбавленном растворе на больших масштабах отвечает гауссову клубку (теорема Флори).**

Фундаментальный вопрос конформационной теории полимерных растворов и расплавов состоит в следующем: какова конформация пробной (или меченой; см. п. 23.5) цепочки в плотной полимерной системе, т. е. отвечает ли она состоянию набухшего клубка, гауссова клубка или глобулы?

Концентрированный полимерный раствор, а тем более расплав, является весьма плотной системой, взаимодействия звеньев в ней очень сильны, поэтому на первый взгляд кажется, что ничего универсального о конформации отдельной макромолекулы сказать нельзя. Но в действительности это не так: существует важнейшее утверждение, впервые высказанное в 1949 г. П. Флори и называемое теоремой Флори, согласно которому в системе перепутанных макромолекул пробная цепь имеет конформацию идеального гауссова клубка с размером  $R$ , пропорциональным  $N^{1/2}$ .

Особенно просто теорема Флори формулируется для полимерного расплава, где размер пробной макромолекулы по порядку величины совпадает с размером гауссова клубка, который данная макромолекула сформировала бы в разбавленном растворе в отсутствие объемных взаимодействий (или в  $\theta$ -условиях):

$$R \sim aN^{1/2} \quad (\text{в расплаве}). \quad (24.4)$$

В концентрированном или полуразбавленном полимерном растворе, как мы покажем ниже, теорема Флори тоже справедлива в том смысле, что размер отдельной цепочки  $R$  пропорционален  $N^{1/2}$ , однако коэффициент пропорциональности зависит от концентрации раствора (см. (25.16), (26.11)).

Доказательство теоремы Флори в приближении самосогласованного поля элементарно. В однородной системе потенциал самосогласованного поля (15.18) есть не зависящая от координат постоянная величина  $\mu^*(c, T)$ —следовательно, со стороны самосогласованного поля на звенья не действует никакая сила и оно не ведет ни к набуханию, ни к коллапсу цепочек. Действительно, мы знаем, что клубок набухает, если самосогласованное поле имеет вид потенциального горба (п. 17.2), и сжимается в случае потенциальной ямы (§ 20)—в однородной же системе цепочка остается гауссовой.

Физический смысл изложенных соображений разъясняется следующим простым замечанием: в однородном полимерном расплаве

окружение каждого звена пробной цепи одинаково вне зависимости от того, набухает пробная цепь или, наоборот, сжимается (при набухании уменьшается, а при сжатии растет доля звеньев «своей» цепи среди пространственного окружения данного звена—но это безразлично, если звенья всех цепей одинаковы)—следовательно, все конформации цепи в расплаве равновероятны, что и отвечает гауссовой статистике.

Следует сделать еще замечание о динамической стороне дела. Мы знаем (п. 5.2), что гауссов клубок—сильнофлуктуирующая система. Но ясно, что в растворе или расплаве такие флуктуации затруднены из-за запретов на взаимопересечение цепей (§ 11). Поэтому установление равновесной гауссовой статистики пробной цепи в расплаве требует довольно значительного времени, в течение которого ее концы как бы «прошивают» петли и складки окружающих макромолекул (подробнее см. § 35).

Из сказанного следует также, что для установления равновесной гауссовой конформации принципиальную роль играют концы пробной цепи, поэтому, например, для раствора или расплава кольцевых макромолекул теорема Флори неприменима.

Приведенное выше обоснование теоремы Флори хотя и совершенно правильно по существу, но несколько формально. Желательно углубить наше понимание этой теоремы. С этой целью заметим следующее. Для того чтобы пробная макромолекула была идеальной, необходимо, чтобы между ее звеньями отсутствовали объемные взаимодействия—другими словами, в растворе или расплаве должен существовать какой-то механизм эффективного притяжения между звеньями и это эффективное притяжение должно вести к компенсации или экранировке неизбежного эффекта исключенного объема. Предметом следующих двух пунктов будет исследование природы и свойств этого эффективного притяжения. Первый шаг на этом пути,—вычисление парного коррелятора плотностей.

*24.3. Парная корреляционная функция концентраций в полимерном растворе экспоненциально убывает по закону Орнштейна—Цернике; радиус корреляции является убывающей функцией концентрации раствора.*

Применение метода самосогласованного поля к вычислению корреляционных функций традиционно называется приближением случайных фаз. Существуют разные подходы к этому методу; здесь мы кратко опишем простейший из них. Он основан на наглядной аналогии с простейшей механической системой—частицей в потенциальной яме; равновесное положение отвечает минимуму потенциала, для изучения гармонических колебаний вблизи равновесия необходимо найти квадратичные члены разложения потенциала вблизи минимума. Точно такая же ситуация и в нашем случае. Равновесному однородному состоянию раствора отвечает в приближении самосогласованного поля минимум свободной энергии (15.2), а для анализа флуктуаций необходимо найти квадратичные члены разложения вблизи минимума. Запишем для этого сво-

бодную энергию (15.5), включающую члены (9.3), (9.4) и (15.7):

$$F\{c(\mathbf{x})\} = \int \{f^*(c(\mathbf{x})) - T(a^2/6)c^{1/2}(\mathbf{x})\Delta c^{1/2}(\mathbf{x}) + T(c(\mathbf{x})/N) \ln(c(\mathbf{x})/Ne)\} d^3x; \quad (24.5)$$

затем положим  $c(\mathbf{x}) = c + \delta c(\mathbf{x})$ , где  $c$  — не зависящая от  $\mathbf{x}$  средняя (равновесная) концентрация,  $\delta c(\mathbf{x})$  — малая добавка к  $c$ , и после этого разложим свободную энергию (24.5) по степеням  $\delta c$ :

$$F\{c + \delta c(\mathbf{x})\} = \mathcal{F}(c) + \frac{Ta^2}{24c} \int \left[ \frac{(\delta c)^2}{\xi^2} + (\nabla \delta c)^2 \right] d^3x. \quad (24.6)$$

Здесь мы ввели обозначение для характерной длины  $\xi$  согласно

$$\xi^2 = \frac{a^2}{12} \left( \frac{1}{T} \frac{\partial p^*}{\partial c} + \frac{1}{N} \right)^{-1}. \quad (24.7)$$

Как и должно быть, минимальное значение свободной энергии достигается при  $\delta c(\mathbf{x}) = 0$  и равно свободной энергии однородного раствора (24.1). Но если нас интересует корреляционная функция, то необходимо найти минимум (24.6) при определенных дополнительных условиях. Например, можно рассуждать так. Допустим, что одно звено закреплено в начале координат  $\mathbf{x} = 0$ , и найдем вызванное этим обстоятельством возмущение концентрации  $\delta c(\mathbf{x})$ . Минимизируя (24.6), найдем для  $\delta c$  уравнение

$$\Delta \delta c - (1/\xi^2) \delta c = 0 \quad (x \neq 0); \quad (24.8)$$

его убывающее на бесконечности решение имеет вид

$$\delta c(\mathbf{x}) = \text{const} \cdot (1/x) \exp(-x/\xi).$$

Постоянный множитель здесь можно определить из следующего физического соображения. На малых расстояниях от закрепленного звена почти вся концентрация создается близкими звеньями той же цепи, поэтому  $\delta c$  должно совпадать с локальной концентрацией звеньев в обычном клубке из одной цепи с закрепленным звеном. Эта величина была нами найдена раньше (формула (5.10)) и равна  $3/(2\pi a^2 x)$ . Следовательно,

$$\langle c_{\Gamma}(\mathbf{x}) c_{\Gamma}(0) \rangle - c^2 = c \delta c(\mathbf{x}) = [3c/(2\pi a^2 x)] \exp(-x/\xi) \quad (24.9)$$

(мы рекомендуем читателю самостоятельно убедиться, что определенная указанным выше способом величина  $\delta c(\mathbf{x})$  с точностью до множителя  $c$  равна парной корреляционной функции, как это написано в формуле (24.9)).

Экспоненциальное выражение корреляционной функции типа (24.9) называют обычно формулой Орнштейна—Цернике, а величина  $\xi$  (24.7) есть радиус корреляции. Нетрудно убедиться, что величина  $\xi$  убывает с ростом концентрации раствора и становится микроскопической (порядка размера звена) в расплаве. В дальнейшем нам понадобится выражение для  $\xi$  (24.7), переписанное с использованием вириального разложения:

$$\xi^2 = (a^2/12)(2Bc + 6Cc^2 + 1/N)^{-1}. \quad (24.10)$$

Переходя к обсуждению выражения корреляционной функции (24.9), можно отметить, что оно свидетельствует об исчезновении корреляций между участками цепи на расстоянии больше  $\xi$ . Это заключение можно сопоставить с тем, к которому мы пришли при обсуждении гибкости отдельной полимерной цепи (п. 2.3, 3.2), поскольку корреляция направлений убывает тоже экспоненциально (2.2), а исчезает на длине порядка персистентной. Руководствуясь этой аналогией, можно понять, что отдельная цепочка в полимерном растворе имеет гауссову статистику; однако решение вопроса о конкретной оценке ее размера удобно отложить до п. 25.8.

Выражение (24.9) напоминает хорошо известный элементарный факт из физики плазмы или растворов электролитов, где кулоновское взаимодействие заряженных частиц экранируется на расстояниях, больших дебаевского радиуса. На основании этой аналогии можно сказать, что объемные взаимодействия в полимерном растворе экранируются на расстоянии порядка  $\xi$  (С. Эдвардс, 1966). Результат этот, однако, был получен выше как чисто формальный. Поэтому в следующем пункте мы постараемся пояснить его качественно. При этом желательнее ответить на принципиальный вопрос — почему свойство экранировки характерно именно для полимерного раствора?

В заключение данного пункта сделаем еще одно замечание. Изложенный способ вычисления корреляционных функций полностью применим для глобул, а результат (24.7), (24.9) прямо описывает корреляции в ядре большой глобулы в объемном приближении (при этом, как будет ясно из п. 25.1, в глобулярном режиме надлежит пренебречь членом  $1/N \rightarrow 0$  в (24.7)). Обратим также внимание на совпадение величины  $\xi$  и толщины поверхностного слоя ядра глобулы  $a/\delta_+$  (20.23). Это совпадение не случайное, оно означает, что влияние поверхности глобулы простирается в глубь ее ядра на расстояние, равное радиусу корреляции.

*24.4\*. Эффективное взаимодействие пробных частиц через среду полимерного раствора имеет характер притяжения, оно оказывается сильным из-за высокой восприимчивости полимерного раствора; если пробные частицы тождественны звеньям полимера, то эффективное притяжение ведет к уменьшению их вириального коэффициента в  $N$  раз, т. е. к почти полной экранировке (компенсации) исключенного объема.*

Рассмотрим две частицы, погруженные в среду полимерного раствора. Допустим сначала, что их взаимодействие со звеньями имеет характер отталкивания. Тогда вокруг первой частицы возникает так называемая «корреляционная полость» — область, где концентрация раствора несколько понижена из-за выталкивающего действия первой частицы. Поскольку вторая частица отталкивается от звеньев, то область их пониженной концентрации играет для нее роль потенциальной ямы — следовательно, за счет вытеснения полимера между пробными частицами возникает эффективное притяжение. Подчеркнем, что этот эффект оказывается сильным именно для полимерной среды. Действительно, поскольку проиг-

рыш энтропии от перераспределения концентраций определяется числом независимых частиц, т. е. цепей, то восприимчивость именно полимерной системы к любому внешнему воздействию должна быть особенно большой. В частности, и воздействие пробных частиц сильно именно потому, что раствор полимерный; поэтому же и их эффективное притяжение существенно.

Заметим, что если взаимодействие пробных частиц со звеньями имеет характер притяжения, то все равно эффективное взаимодействие отвечает притяжению: вокруг одной частицы возникает «корреляционное сгущение», которое по-прежнему для другой частицы играет роль потенциальной ямы.

Попробуем теперь перевести эти качественные соображения на формальный язык; при этом для краткости вычисления только наметим, предоставив подробное их проведение читателю. Допустим, что в точках  $r_1$  и  $r_2$  полимерного раствора находятся пробные частицы. Для простоты будем сразу рассматривать пробные частицы той же природы, что и звенья; потенциал их взаимодействия между собой или с любым звеном обозначим через  $u(x-x')$ . Тогда к свободной энергии раствора (24.6) мы должны, очевидно, добавить величину (ср. (15.16))

$$F_{ad} = \int (c + \delta c(x)) u(x-r_1) d^3x + \int (c + \delta c(x)) u(x-r_2) d^3x + u(r_1-r_2), \quad (24.11)$$

описывающую взаимодействие звеньев с пробными частицами (первый и второй члены) и пробных частиц между собой (третий член). Минимизируя сумму вкладов (24.6) и (24.11) согласно основному правилу метода самосогласованного поля (15.2), найдем для  $\delta c(x)$  уравнение

$$\Delta \delta c - (1/\xi^2) \delta c(x) = (12c/Ta^2) [u(x-r_1) + u(x-r_2)]. \quad (24.12)$$

Это уравнение легко решить, потому что (24.9)—его функция Грина. Подставляя решение в (24.6) и (24.11) (это удобно делать в  $k$ -представлении), можно найти минимальное значение свободной энергии. Оно будет, очевидно (ввиду однородности), функцией от  $r_1-r_2$ ; чтобы получить потенциал эффективного взаимодействия пробных частиц, осталось только вычесть постоянный предел, к которому указанная функция стремится при  $|r_1-r_2| \rightarrow \infty$  (этот предел отвечает свободной энергии двух независимых пробных частиц, помещенных в раствор далеко друг от друга). В итоге вычислений получается следующее выражение:

$$F_{int}(r_1-r_2) = u(r_1-r_2) - \frac{24cT\xi^2}{(2\pi)^3 a^2} \int \frac{\exp[ik(r_1-r_2)] \cdot u_k^2}{1+k^2\xi^2} d^3k. \quad (24.13)$$

Итак, мы видим, что добавочный потенциал взаимодействия, как и следовало из наших качественных рассуждений, имеет характер притяжения (отрицателен); можно сказать, что это притяжение возникает из-за обмена флуктуациями полимерной среды. Далее, характерный радиус действия эффективного притяжения

порядка радиуса корреляции  $\xi$  (это хорошо видно, если  $u(r)$  — короткодействующий потенциал, тогда  $u_k$  в (24.13) — константа, и эффективный потенциал оказывается просто пропорциональным корреляционной функции (24.9)).

Если считать эффект слабым и использовать выражение  $\xi$  (24.10), то по формуле (12.4)\*) легко вычислить вириальный коэффициент эффективного взаимодействия частиц через полимерную среду:

$$B_{\text{ef}} = B/(2NcB + 1). \quad (24.14)$$

В частности, экстраполируя этот результат к расплаву ( $cB = 1$ ), получим

$$B_{\text{ef}} = B/2N \ll B \quad (\text{в расплаве}). \quad (24.15)$$

**24.5\*.** *Пробная макромолекула в расплаве  $N$ -звенных цепей ведет себя как гауссов клубок, если ее длина меньше  $N^2$ , и как клубок с исключенным объемом — при больших длинах.*

Вернемся еще раз к системе, изображенной на рис. 4.1 (меченая цепь в полимерном расплаве), но рассмотрим теперь случай, когда длина пробной макромолекулы  $N_1$  может отличаться от длины цепей расплава  $N$ . Какова будет конформация цепи  $N_1$ ? Мы знаем, что при  $N_1 = N$  пробная цепь имеет конформацию гауссова клубка (теорема Флори; см. п. 24.2), а при  $N = 1$  или при  $N_1 \rightarrow \infty$  мы имеем по сути дела низкомолекулярный растворитель для пробной цепи — и она должна формировать сильно набухший клубок. Спрашивается, когда происходит переход от одного режима к другому при изменении  $N$  (или  $N_1$ )?

Для решения этого вопроса рассмотрим параметр объемного взаимодействия (13.12)  $z_1$  звеньев в клубке  $N_1$ ; поскольку звенья пробной макромолекулы взаимодействуют «через среду» расплава  $N$ -звенных цепей, то для их вириального коэффициента надлежит использовать результат (24.15):

$$z_1 \sim N_1^{1/2} B_{\text{ef}}/a^3 \sim N_1^{1/2}/N. \quad (24.16)$$

Если  $N_1 = N$ , то получается  $z_1 \sim N^{-1/2} \ll 1$ , что и свидетельствует об идеальности «своей» цепи в расплаве. Если же  $N_1 \geq N^2$ , то  $z_1 \geq 1$  и цепь  $N_1$  набухает. Таким образом, переход от режима идеального клубка к существенному набуханию происходит при  $N_1 \sim N^2$ .

**24.6.** *При фазовом расслоении раствора  $N$ -звенных цепей в плохом растворителе концентрация разбавленной фазы оказывается очень низкой ( $\ll N^{-1/2}$ ), она может отвечать неперекрывающимся глобулам или слабонерекрывающимся клубкам; критическая температура расслоения ниже  $\theta$ -точки на малую величину ( $\sim N^{-1/2}$ ).*

Если путем понижения температуры или другим изменением условий поместить полимерную систему в плохой растворитель, где в объемном взаимодействии звеньев превалирует притяжение,

\*) Упростив ее до вида  $B = \int [u(r)/2T] d^3r$ .



то однородное состояние раствора окажется неустойчивым, полимер отделится от растворителя, т. е. выпадет в осадок. Более точно говоря, полимерный раствор расслоится на две фазы — концентрированную (осадок) и разбавленную.

Наглядно эти обстоятельства можно систематизировать с помощью диаграммы состояний раствора. На рис. 4.2 схематически изображена такая диаграмма состояний в переменных концентрация — температура. Ясно, что состояние раствора в целом изображается точкой на диаграмме.

Если изображающая точка находится в незаштрихованной области, то состояние раствора однородное. Если при данной температуре средняя концентрация раствора (т. е. отношение полного числа звеньев к полному объему системы) отвечает заштрихованной области (жирная точка на рис. 4.2), то раствор расслаивается на две фазы, концентрации которых соответствуют краям области расслоения; при этом объемы фаз определяются так называемым правилом рычага — общий объем системы делится пропорционально расстояниям от изображающей точки до границ области расслоения.

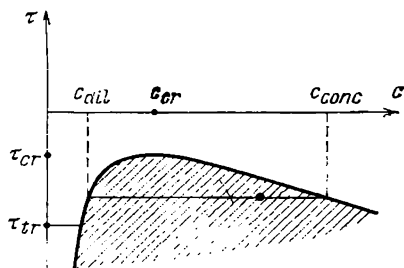


Рис. 4.2. Диаграмма фазового расслоения полимерного раствора

Сказанное относится, конечно, к любому раствору, а не только полимерному. Специфика расслоения полимерного раствора заключается в чрезвычайно низкой концентрации одной из фаз; для умеренно чувствительных экспериментальных методов равновесная разбавленная фаза оказывается неотличимой от чистого растворителя. Это обстоятельство нетрудно объяснить качественно.

Действительно, если мы стартуем от концентрированной полимерной системы, находящейся в контакте с чистым растворителем, то установление равновесия потребует растворения («испарения») некоторого количества макромолекул, и число это определяется балансом энергетического проигрыша (поскольку цепям выгоднее контактировать друг с другом, чем с плоским растворителем) и энтропийного выигрыша. Но энергетический выигрыш пропорционален числу «испарившихся» звеньев, а энтропийный проигрыш определяется гораздо меньшим числом цепей (ср. аналогичное рассуждение в п. 24.4). Поэтому ясно, что концентрация разбавленной фазы  $c_{dil}$  действительно должна быть очень малой при  $N \gg 1$ . Что касается концентрированной фазы, то ее тоже легко описать из физических соображений: с локальной точки зрения концентрированную фазу можно представить себе как ядро «очень большой» глобулы, поэтому соответствующая концентрация  $c_{conc}$  должна определяться услвием (20.2) или (20.27), т. е.  $c_{conc} = n_0$  или

$$c_{conc} = n_0 = -B/2C. \quad (24.17)$$

Постараемся теперь перевести эти качественные соображения на формальный язык. Для определения концентрации равновесно сосуществующих фаз имеется общее термодинамическое правило, согласно которому две неизвестные величины,  $c_{\text{conc}}$  и  $c_{\text{dil}}$ , определяются двумя уравнениями — условиями равенства в обеих фазах осмотических давлений и химических потенциалов.

Осмотическое давление концентрированной фазы дается известной нам формулой (24.2); если разбавленную фазу считать идеальным газом (точнее, конечно, раствором), то получим

$$p^*(c_{\text{conc}}) + Tc_{\text{conc}}/N = Tc_{\text{dil}}/N. \quad (24.18)$$

Если здесь пренебречь малыми членами  $1/N$ , то получится ожидавшееся условие  $p^*(c_{\text{conc}}) = 0$  (20.2), т. е. (24.17). Разумеется, из (24.18) легко найти поправку  $\sim 1/N$  к (24.17). Подчеркнем, что результат (24.17) получен в точном соответствии с предшествующим качественным обсуждением, поскольку опущенные идеально-газовые члены малы ( $\sim 1/N$ ) именно потому, что звенья соединены в цепи.

Обратимся теперь к условию равенства химических потенциалов, оно позволит нам определить концентрацию разбавленной фазы. Поскольку фазы могут обмениваться не звеньями, а только целыми цепями, то и приравнивать надлежит химические потенциалы цепей. Концентрация цепей есть  $c/N$ , поэтому, зная свободную энергию  $\mathcal{F}/V$ , химический потенциал цепи можно определить как

$$\mu_p = \frac{\partial (\mathcal{F}/V)}{\partial (c/N)} = N \frac{\partial (\mathcal{F}/V)}{\partial c}.$$

Следовательно, в концентрированной фазе (24.1)

$$\mu_p = T \ln(c_{\text{conc}}/N) + N \mu^*(c_{\text{conc}}).$$

Что же касается разбавленной фазы, то к химическому потенциалу идеального газа  $T \ln(c_{\text{dil}}/N)$  надлежит еще добавить свободную энергию отдельной цепи, которая по-разному записывается в случаях, когда цепи в разбавленном растворе являются клубками или глобулами:

$$N \mu^*(c_{\text{conc}}) + T \ln(c_{\text{conc}}/N) = T \ln(c_{\text{dil}}/N) + \begin{cases} 0, & T > T_{\text{tr}}; \\ N \mu^*(n_0) + \mathcal{F}_{\text{surf}}, & T < T_{\text{tr}}, \end{cases}$$

где  $T_{\text{tr}}$  — температура перехода клубок — глобула, а для свободной энергии глобулы мы использовали результат (20.18).

Рассмотрим сначала случай  $T < T_{\text{tr}}$ . Помня, что  $c_{\text{conc}} = n_0$  (24.17), и используя выражение (20.32) для поверхностной энергии глобулы  $\mathcal{F}_{\text{surf}}$ , найдем

$$c_{\text{dil}} \cong c_{\text{conc}} \exp(-\mathcal{F}_{\text{surf}}/T) \sim \sim (-B/C) \exp(-\text{const} \cdot N^{2/3} |B|^{4/3} a C^{-5/6}). \quad (24.19)$$

Если же  $T > T_{\text{tr}}$ , то

$$c_{\text{dil}} \cong c_{\text{conc}} \exp(N \mu^*(c_{\text{conc}})) \sim (-B/C) \exp(-NB^2/4C). \quad (24.20)$$

Полученные результаты отражены на рис. 4.2, где представлена фазовая диаграмма полимерного раствора в переменных температура—концентрация. Напомним, что от температуры в полученных выше формулах зависит главным образом коэффициент  $B = b\tau = b(T - \theta)/\theta$  (12.5). На рис. 4.2 заштрихована область расслоения: если параметры раствора ( $\tau$ ,  $c$ ) попадают в эту область (жирная точка на рис. 4.2), то равновесное состояние раствора не однородное, а фазово-расслоенное.

Координаты критической точки, поскольку вблизи нее  $c_{dl} \sim \sim c_{\text{сопс}}$ , легко определить из (24.20):

$$|B_{\text{cr}}| = b|\tau_{\text{cr}}| \sim C^{1/2}/N^{1/2}, \quad (24.21)$$

$$c_{\text{cr}} \sim -B_{\text{cr}}/C \sim 1/(C^{1/2}N^{1/2}). \quad (24.22)$$

Таким образом, критическая температура близка к  $\theta$ -точке, а критическая концентрация весьма мала.

Обратим также внимание на сравнение критической температуры (24.21) с температурой перехода клубок—глобула (21.8):

$$|\tau_{\text{cr}}| \sim |\tau_{\text{tr}}|(C^{1/4}/a^{3/2}).$$

Поскольку, как уже говорилось в п. 13.9, параметр  $C^{1/2}/a^3$  заведомо меньше единицы, а для большинства полимеров (особенно для жестких) довольно мал, то  $|\tau_{\text{cr}}| < |\tau_{\text{tr}}|$ ; т. е. критическая температура лежит ближе к  $\theta$ -точке. Это отражено на рис. 4.2: если мы понижаем температуру, то при появлении расслоения разбавленная фаза первоначально состоит из клубков и лишь затем в ней происходит переход клубок—глобула.

Принципиальная особенность полимерных систем, как уже говорилось, состоит в чрезвычайно малой концентрации разбавленной фазы. Даже вблизи критической точки концентрация разбавленной фазы в смысле зависимости от  $N \gg 1$  порядка концентрации перекрывания клубков  $c^*$  (23.1), хотя и превышает ее на довольно большой множитель  $a^3/C^{1/2}$ . При понижении температуры концентрация разбавленной фазы резко падает. Что же касается разбавленного раствора глобул, то в нем концентрация (24.19) особенно низкая, гораздо ниже той ( $c_{\text{сопс}}$ ), при которой глобулы начали бы перекрываться.

Отметим кстати, что последнее обстоятельство служит причиной исключительной сложности экспериментального наблюдения перехода клубок—глобула: при понижении температуры подавляющая доля цепей не переходит в глобулярное состояние, а выпадает в осадок.

В заключение отметим, что структура границы концентрированной и разбавленной фаз полимерного раствора и ее поверхностное натяжение совпадают со структурой границы и поверхностным натяжением большой глобулы, т. е. описываются формулами (20.22), (20.26), (20.30)—(20.32). К этой границе также в полной мере применимы замечания, сделанные о границе глобулы в п. 20.6, 22.2 и 24.3.

Приложение к § 24. Решеточная теория Флори  
полимерных растворов и расплавов

Исторически теория П. Флори, построенная в 40-х годах и давшая первое количественное описание конформационных свойств полимерных растворов, сыграла очень большую роль; до сих пор многие экспериментальные результаты интерпретируются на языке теории Флори.

Теория Флори формулируется в терминах решеточной модели полимерного раствора (п. 12.5, рис. 2.2). Каждой паре соседних узлов решетки, занятых не соседними по цепи звеньями, т. е. контакту звено—звено, приписывается энергия  $T\chi_{pp}$ ; контакту звено—растворитель, т. е. паре из занятого и свободного соседних узлов,— энергия  $T\chi_{ps}$ ; контакту растворитель—растворитель, т. е. паре из двух свободных соседних узлов,— энергия  $T\chi_{ss}$ .

Свободная энергия равна  $\mathcal{F} = \bar{E} - T\bar{S}$ . Внутренняя энергия полимерного раствора  $\bar{E}$  в теории Флори записывается в виде

$$\bar{E}/(N_0T) = \chi_{pp}\Phi^2/2 + \chi_{ps}\Phi(1-\Phi) + \chi_{ss}(1-\Phi)^2/2 = \text{const} + \text{const} \cdot \Phi - \chi\Phi^2, \quad (24.23)$$

$$\chi = \chi_{ps} - (\chi_{pp} + \chi_{ss})/2, \quad (24.24)$$

где  $N_0$ —общее число узлов решетки,  $\Phi$ —доля занятых узлов, т. е. объемная доля полимера в растворе. Энтродия  $\bar{S}$  равна логарифму числа способов размещения на решетке  $N$ -звенных непересекающихся блужданий с объемной долей  $\Phi$ . Это число приближенно определяется в теории Флори комбинаторным путем; для этого, как и в (24.23), делается предположение о статистической независимости звеньев, окружающих каждую цепь, т. е. предположение типа самосогласованного поля (п. 15.5). В результате с точностью до несущественных постоянных и линейных по  $\Phi$  членов получается

$$\bar{S} = -(\Phi/N) \ln \Phi - (1-\Phi) \ln (1-\Phi). \quad (24.25)$$

Результат теории Флори (24.23), (24.25) точно соответствует общей формуле теории самосогласованного поля (24.1) при использовании для  $f^*$  интерполяции (15.12).

Поясним различие между  $E$  и  $\bar{E}$ ,  $S$  и  $\bar{S}$ . В выводе Флори взаимная непроницаемость звеньев (эффект исключенного объема) и их связанность в цепи образуют систему геометрических ограничений на возможные расположения звеньев и тем самым определяют энтропию  $\bar{S}$ ; это—истинная термодинамическая энтропия; соответственно  $\bar{E}$  есть внутренняя энергия. В то же время  $S$  в (15.5) есть лишь часть энтропии, связанная с цепями, т. е. конформационная энтропия; вклад же в энтропию от локального расположения звеньев включается в  $E$  (см. также п. 15.2).

Таким образом, в рамках теории Флори объемные взаимодействия характеризуются единственной безразмерной величиной  $\chi$ ; она называется параметром Флори—Хаггинса. Значение  $\chi = 0$  соответствует отсутствию энергетических взаимодействий в полимерном растворе, когда между звеньями действуют только силы стерического отталкивания (исключенного объема). Это случай так называемого атермического раствора. Ясно, что атермический растворитель хороший. Так как  $\theta$ -условиям отвечает  $\chi = 1/2$  (15.15), то  $\chi < 1/2$  есть область хорошего растворителя,  $\chi > 1/2$ —плохого.

## § 25. Скейлинговая теория полимерных растворов

25.1. *Предсказания теории самосогласованного поля неудовлетворительны для полуразбавленного раствора гибкоцепного полимера в хорошем растворителе.*

В предыдущем параграфе было показано, что теория самосогласованного поля позволяет в простой и конструктивной форме описывать любые свойства полимерного раствора—уравнение состояния, корреляции, конформации пробных цепей, фазовое расслоение и т. д. Но мы знаем, что метод самосогласованного поля основан на пренебрежении флуктуациями (п. 15.1) или корреляциями между звеньями (п. 15.5). Кроме того, мы знаем, что в клубке—как в гауссовом, так и в набухшем—флуктуации велики, а межзвенные корреляции простираются на всю цепь (п. 5.3, 5.5, 18.6). Хотя с ростом концентрации раствора флуктуации подавляются, а радиус корреляции убывает (в теории самосогласованного поля—согласно формулам (24.7), (24.10)), но очевидно, что в режиме полуразбавленного раствора флуктуации остаются еще достаточно большими, а корреляции—дальнодействующими. Из этих общих соображений вытекает, что результаты теории самосогласованного поля не должны использоваться бездумно—во всяком случае, в применении к полуразбавленному раствору.

Цель настоящего параграфа—разработка на качественном уровне, т. е. с помощью метода скейлинга (§ 16), последовательной флуктуационной теории полимерных растворов, основанной на фундаментальной для сильнофлуктуирующих систем принципе масштабной инвариантности, или скейлинга (§ 16, 18).

Для простоты будем сначала рассматривать атермический, т. е. отвечающий предельно хорошему растворителю, раствор гибких цепей. Согласно (12.5) в атермическом пределе  $B = v$ , а для гибких цепей  $v \sim a^3$  (13.17). К общему случаю мы вернемся в следующем параграфе, где проанализируем зависимости основных характеристик раствора от температуры и жесткости цепей.

25.2\*. *Если не стремиться к качественному пониманию, то формальное описание полуразбавленного раствора можно извлечь из результатов флуктуационной теории поля или из аналогии полимер—магнетик.*

Исторически первая флуктуационная теория полуразбавленных полимерных растворов гибких цепей в атермическом растворителе была разработана Ж. де Клуазо (1975) в рамках аналогии полимер—магнетик. Заметив, что система многих цепей аналогична магнетик в внешнем поле, и воспользовавшись известными к тому времени результатами флуктуационной теории магнетиков, де Клуазо показал, что, например, для осмотического давления полимерного раствора имеет место следующее выражение:

$$\pi/T = a^{-d} N^{-\nu d} \varphi(\Phi N^{\nu d-1}), \quad (25.1)$$

где  $d$ —размерность пространства,  $\nu$ —критический показатель корреляционного радиуса (п. 16.1, при  $d=3$  имеем  $\nu \approx 3/5$ ; см. также п. 17.5), а  $\varphi$ —универсальная функция своего аргумента с асимптотиками

$$\varphi(x) \cong \begin{cases} x, & x \ll 1, \\ \text{const} \cdot x^{\nu d/(\nu d-1)}, & x \gg 1. \end{cases} \quad (25.2)$$

Формула (25.1) называется законом де Клуазо.

Главный недостаток подхода, основанного на аналогии полимер — магнетик, — громоздкость необходимых вычислений и полное отсутствие наглядности. В связи с этим большое развитие и применение в физике полимерных растворов получил метод скейлинга (п. 16.3), который мы уже неоднократно использовали в § 19. Перейдем к последовательному изложению скейлинговой теории полимерных растворов.

**25.3. Масштабная инвариантность, т. е. единственность характерного размера полимерного клубка, требует единственности характерной концентрации полимерного раствора.**

Мы уже говорили, что клубок характеризуется только одним макроскопическим размером  $R$ , и это важное заключение специально доказывалось с помощью метода ренормализационной группы (п. 18.6). Соответственно характерная концентрация звеньев внутри клубка может быть определена только единственным образом,  $c^* \sim \bar{N}/R^3$ . Тем самым ясно, что и для полимерного раствора существует только одна характерная концентрация, она порядка  $c^*$  и, как уже говорилось в п. 23.1, отвечает переходу от разбавленного режима отдельных клубков к полуразбавленному режиму сильно перепутанных цепочек.

Однако теория самосогласованного поля не согласуется с фактом единственности характерной концентрации. Для дальнейшего нам будет важно показать это. Имея в виду атермический раствор гибких цепей ( $B = v \sim a^3$ ), вернемся еще раз к «среднеполевому» выражению осмотического давления (24.3) и запишем следующие его асимптотики:

$$\pi/T \cong \begin{cases} c/N = \Phi/Na^3, & \Phi \ll 1/N, \\ c^2B = \Phi^2/a^3, & 1/N \ll \Phi \ll 1. \end{cases} \quad (25.3)$$

$$c^2B = \Phi^2/a^3, \quad 1/N \ll \Phi \ll 1. \quad (25.4)$$

Очевидно, что формула (25.3) соответствует режиму разбавленного раствора, потому что она дает просто давление идеального газа клубков с плотностью  $c/N$ . Формула же (25.4) соответствует полуразбавленному режиму, где теория самосогласованного поля (п. 15.5) трактует давление как результат парных столкновений нескоррелированных частиц. Таким образом, в теории самосогласованного поля переходная концентрация (или объемная доля) между разбавленным и полуразбавленным растворами пропорциональна  $1/N$ . Между тем из простых геометрических соображений (п. 23.1) следует другой результат (23.3):  $\Phi^* \sim N^{-4/5}$ . Наличие двух характерных концентраций противоречит, как мы показали выше, принципу масштабной инвариантности.

Совершенно аналогичная ситуация возникает и при анализе формулы (24.10) для корреляционного радиуса, но в этом случае кроме неправильной оценки переходной концентрации получается и неправильный результат  $\xi \sim aN^{1/2}$  для радиуса корреляции (правильный результат, как мы знаем, есть  $\xi \sim R \sim aN^{3/5}$ ).

Из сказанного ясно, что для правильного описания флуктуационных эффектов в основу теории должно быть положено требование единственности характерной концентрации  $c^*$ .

**25.4. Осмотическое давление полуразбавленного полимерного**

раствора зависит от концентрации согласно флуктуационной теории и в соответствии с опытом по закону  $c^{3/4}$ .

В качестве первой характеристики полуразбавленного раствора, которую мы вычислим методом скейлинга, рассмотрим осмотическое давление.

Рассмотрим сначала разбавленный раствор ( $\Phi \ll N^{-4/5}$ ). Осмотическое давление  $\pi$  такого раствора, очевидно, совпадает с осмотическим давлением идеального газа клубков:

$$\pi/T \cong c/N \text{ при } c \ll c^*, \text{ т. е. } \Phi \ll N^{-4/5} \quad (25.5)$$

( $c/N$  есть число клубков в единице объема), поскольку при  $\Phi \ll N^{-4/5}$  полимерные клубки можно в первом приближении считать не взаимодействующими. Вывод (25.5) для разбавленного режима тривиален и, конечно же, совпадает с соответствующим результатом теории самосогласованного поля (25.3).

Будем теперь увеличивать концентрацию полимера в растворе  $c$ . Согласно скейлинговому утверждению о единственности характерной концентрации  $c^*$  общее выражение для  $\pi$  можно записать в виде

$$\pi/T = (c/N) \varphi(c/c^*). \quad (25.6)$$

Безразмерная функция  $\varphi(x)$  в (25.6) должна иметь следующие асимптотики. При  $x \ll 1$  мы находимся в области разбавленного раствора; для того чтобы выполнялось соотношение (25.5), должно быть  $\varphi(x) \cong 1$ . В области полуразбавленного раствора  $x \gg 1$  ( $c \gg c^*$ ) функция  $\varphi(x)$  должна иметь некоторую степенную асимптотику  $\varphi(x) \sim x^m$ , или согласно (23.3)

$$\pi/T \sim (c/N) (c/c^*)^m \sim (c/N) (ca^3 N^{3\nu-1})^m, \quad (25.7)$$

где  $m$  — некоторый, не известный показатель степени. Этот показатель можно определить из того физически ясного дополнительного соображения, что поскольку в полуразбавленном растворе цепи сильно перепутаны, осмотическое давление такого раствора не должно зависеть от числа звеньев в цепи  $N$ . Из соотношения (25.7) получаем, что для этого должно быть  $m = 1/(3\nu - 1)$ , т. е. при  $c^* \ll c \ll a^{-3}$

$$\pi/T \sim c (ca^3)^{1/(3\nu-1)} \sim a^{-3} \Phi^{3\nu/(3\nu-1)} \quad (25.8)$$

или, поскольку  $\nu \approx 3/5$  (п. 17.5),

$$\pi a^3/T \sim \Phi^{3/4}. \quad (25.9)$$

Если сравнить формулу (25.9) с соотношением (25.4), которое получается в теории самосогласованного поля, то можно видеть, что эти результаты различаются весьма существенно: если согласно самосогласованной теории осмотическое давление полуразбавленного раствора растёт с ростом концентрации раствора как  $c^2$ , то теория скейлинга предсказывает зависимость  $\pi \sim c^{2.25}$ . Специально поставленные эксперименты полностью подтвердили скейлинговое соотношение (25.9). Как уже отмечалось, причина неточности

самосогласованной теории—неучет в этой теории существенных скоррелированных флуктуаций в полимерном растворе.

Мы специально изложили выше скейлинговое рассуждение для осмотического давления полуразбавленного полимерного раствора достаточно подробно, чтобы были ясны основные шаги такого типа рассуждений. Как правило, начинают с написания выражения для искомой характеристики в таком режиме (в данном случае—в разбавленном растворе—(25.5)), в котором это выражение является тривиальным. Далее делается скейлинговое предположение о единственности характерного параметра для той величины (концентрации, температуры, размера), зависимость от которой мы хотим определить, и искомая характеристика записывается в виде, аналогичном (25.6). Нас интересует обычно степенная асимптотика функции типа (25.6). Показатель степени в этой асимптотике должен быть определен с использованием дополнительных физических соображений. В целом следует отметить, что определение неизвестных величин с помощью метода скейлинговых рассуждений оказывается проще не только теоретико-полевых вычислений флуктуационной теории, но зачастую и вычислений самосогласованной теории (типа Флори)—в этом можно убедиться, если сравнить вывод формулы (24.25) в теории Флори с выводом соотношения (25.9) в теории скейлинга.

Хотя мы уже неоднократно пользовались скейлинговыми рассуждениями (§ 19), остановимся еще раз на вопросе: почему при записи (25.7) мы предположили именно степенную асимптотику функции  $\varphi(x)$ ? Помимо того аргумента, что это довольно естественно и соответствует тому, что мы знаем о свойствах других сильнофлуктуирующих систем, можно отметить, что ни при какой другой асимптотике этой функции нам не удалось бы добиться независимости  $\pi$  от  $N$  в полуразбавленном режиме. Напомним, наконец, что в каждом конкретном случае скейлинговые рассуждения можно проверить с помощью аппарата флуктуационной теории.

В заключение данного пункта сделаем три замечания. Во-первых, соотношение (25.6), найденное нами из принципа масштабной инвариантности, точно соответствует формально выведенному закону де Клуазо (25.1).

Во-вторых, из формулы (25.6) можно найти оценки вириальных коэффициентов взаимодействия клубков, поскольку при малых концентрациях должно иметь место вириальное разложение

$$\pi/T = c/N + A_2(c/N)^2 + \dots \quad (25.10)$$

(ср. (14.7)). Сопоставляя (25.10) с (25.6), находим  $\varphi(x) = 1 + \text{const} \cdot x + \dots$  при  $x \ll 1$  и  $A_2 \sim a^3 N^{3\nu}$  ( $3\nu \approx 9/5$ )—в точном соответствии с результатом п. 19.2 (19.1).

В-третьих, осмотическое давление (25.9) совпадает с давлением, которое оказывает на стенки полости глобулизованный в полости цепь с исключенным объемом—см. п. 19.4. Это совпадение, конечно, не случайное. Мы теперь можем сказать, что



глобула, рассмотренная в п. 19.4, с локальной точки зрения представляет собой полуразбавленный раствор.

25.5. Вероятность столкновения звеньев в полуразбавленном растворе из-за корреляций пропорциональна не концентрации  $\Phi$ , а меньшей величине  $\Phi^{5/4}$ .

Дадим здесь дополнительное физическое пояснение причин различия самосогласованного результата (25.4) и скейлинговой формулы (25.9). Будем исходить из соотношения (23.5), выражающего осмотическое давление через свободную энергию раствора. Очевидно, что нетривиальная часть свободной энергии  $\mathcal{F}$  пропорциональна произведению температуры на число  $Q$  контактов звеньев различных макромолекул. Для  $Q$  можно записать оценку  $Q \sim \mathcal{N}\omega$ , где  $\mathcal{N}$  — полное число звеньев в растворе, а  $\omega$  — вероятность контакта для данного звена. Итак,  $\mathcal{F}/V \sim T\mathcal{N}\omega/V \sim T\Phi\omega/a^3$ . Отсюда  $\pi/T \sim (\Phi^2/a^3) d\omega/d\Phi$ , и, таким образом, концентрационная зависимость  $\pi$  связана с зависимостью вероятности контакта  $\omega$  от объемной доли  $\Phi$  звеньев в растворе. В приближении самосогласованного поля (т. е. в пренебрежении всякими корреляциями между звеньями, когда полимерный клубок представляется в виде облака независимых звеньев)  $\omega = \Phi$ , откуда и следует равенство (25.4). Напротив, скейлинговый результат (25.9) получается при

$$\omega \sim \Phi^{1/(3\nu-1)} \sim (ca^3)^{1/(3\nu-1)} \quad (1/(3\nu-1) \approx 5/4). \quad (25.11)$$

Таким образом, в скейлинговой теории вероятность контакта данного звена с каким-либо звеном другой макромолекулы не равна объемной доле  $\Phi$  звеньев в растворе, а существенно меньше (так как  $\Phi \ll 1$ ). Это уменьшение вероятности контакта связано с тем, что в действительности отдельные звенья макромолекулы являются не независимыми, а связанными в цепь, поэтому каждое звено окружено «шубой» из близких по цепи звеньев. При контакте двух звеньев контактируют и окружающие их «шубы», что и приводит к дополнительному эффективному отталкиванию, т. е. к уменьшению вероятности контакта (ср. аналогичные рассуждения в п. 19.4).

25.6. Корреляционная длина полуразбавленного полимерного раствора уменьшается с ростом концентрации пропорционально  $c^{-3/4}$ ; эта длина совпадает с размером блока.

Мгновенную конформацию полуразбавленного полимерного раствора можно себе представить в виде некоторой квазисетки с характерным размером  $\xi$  (рис. 4.3). Ясно, что величина  $\xi$  имеет физический смысл среднего пространственного расстояния между двумя последовательными по одной цепи контактами с другими цепями. Легко получить оценку для величины  $\xi$ . С учетом (25.11) в полуразбавленном растворе среднее число звеньев  $g$  между двумя последовательными по цепи контактами есть

$$g \sim \omega^{-1} \sim (ca^3)^{-1/(3\nu-1)} \quad (-1/(3\nu-1) \approx -5/4). \quad (25.12)$$

Далее, поскольку цепь из  $g$  звеньев между двумя контактами не соприкасается с другими цепями, ее можно считать изолирован-

ным участком  $\xi$  обычной цепи с исключенным объемом, поэтому

$$\xi \sim ag^{\nu} \sim a(ca^3)^{-\nu/(3\nu-1)} \quad (-\nu/(3\nu-1) \approx -3/4). \quad (25.13)$$

Величина  $\xi$  представляет собой весьма важную характеристику полуразбавленного полимерного раствора. На масштабах  $r < \xi$  полимерная цепь ведет себя как изолированная, в то время как при  $r > \xi$  на конформацию макромолекулы существенное влияние оказывают другие цепи. В частности, на масштабах  $r < \xi$  полимерный раствор (так же, как и изолированный клубок) является

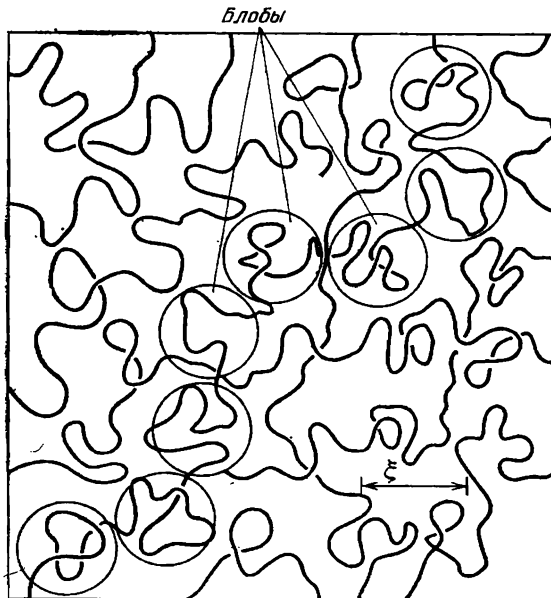


Рис. 4.3. Мгновенная конформация полуразбавленного полимерного раствора как «сетка» с ячейкой  $\xi$  или как система блобов

сильнофлуктуирующей системой: флуктуация локальной концентрации звеньев порядка самой этой концентрации. В то же время при  $r > \xi$  эти флуктуации должны подавляться, так как отдельные полимерные клубки ведут себя независимо. Таким образом, определяемая формулой (25.13) величина  $\xi$  есть радиус корреляционной флуктуаций концентрации или так называемая корреляционная длина полимерного раствора. Эта величина, как мы говорили в п. 23.3, может быть непосредственно измерена в экспериментах по упругому рассеянию света или нейтронов от полимерного раствора. Такие измерения подтвердили справедливость соотношения (25.13).

Выражение (25.13) для корреляционной длины полуразбавленного полимерного раствора поучительно найти и непосредственно с помощью скейлинговых рассуждений. Действительно, мы показывали в § 18, что в разбавленном растворе при  $c \ll c^*$  корреляционная длина порядка размера клубка, т. е.  $\xi \sim R_{c \ll c^*} \sim aN^{\nu}$ .

Поскольку  $c^*$  есть единственная характерная концентрация, то

$$\xi = R_{c \ll c^*} \Phi(c/c^*). \quad (25.14)$$

При  $c \gg c^*$  (в режиме полуразбавленного раствора) функция  $\Phi(x)$  должна выходить на степенную асимптотику  $\Phi(x) \sim x^l$ . Показатель степени  $l$  должен быть выбран из условия независимости  $\xi$  от  $N$  в полуразбавленном режиме (см. рис. 4.3). Поэтому имеем  $l = -\nu/(3\nu-1) \approx -3/4$ , откуда и получаем формулу (25.13).

*25.7. Полуразбавленный раствор можно представлять себе как почти плотноупакованную систему блобов; вместе с тем число контактов блока с другими участками цепи в каждый момент времени порядка единицы, свободная энергия раствора порядка  $T$  в расчете на блок.*

Удобное представление для конформации полимерных цепей в полуразбавленном растворе изображено на рис. 4.3. Цепи представляют в виде последовательности так называемых блобов размера  $\xi$  (ср. с блобами в различных задачах в § 19). Внутри блока цепь ведет себя как изолированная макромолекула с исключенным объемом, а разные блобы статистически независимы друг от друга, так как размер блока  $\sim \xi$ . Число звеньев в блобе  $g$  определяется условием  $ag^\nu \sim \xi$ , т. е. (25.12)  $g \sim (ca^3)^{-1/(3\nu-1)}$ . Заметим, что  $g \sim c\xi^3$ ; поэтому, как и показано на рис. 4.3, полуразбавленный раствор представляет собой плотноупакованную систему блобов.

Обратим также внимание, что осмотическое давление полуразбавленного раствора (25.8) можно записать в виде  $\pi/T \sim c/g$ . С этой точки зрения полуразбавленный раствор представляется идеальным газом блобов со свободной энергией  $\sim T$  на блок (ср. п. 19.3).

Специфическое свойство полуразбавленного полимерного раствора состоит как раз в том, что для него оба указанных, казалось бы, противоположных, представления—идеального газа и плотноупакованной системы—справедливы с одинаковой точностью порядка единицы.

*25.8. Каждая макромолекула в полимерном растворе представляет собой гауссову цепочку из блобов; в полуразбавленном растворе размер каждой макромолекулы уменьшается с ростом концентрации пропорционально  $c^{-1/4}$ .*

Рассмотрим еще одну важную характеристику полуразбавленного раствора—размер  $R$  отдельной макромолекулы в таком растворе. Как уже говорилось в п. 23.5, он может быть измерен методом нейтронного рассеяния от полимерного раствора с малой долей дейтерированных (меченых) цепей.

В предыдущем пункте мы отметили, что полуразбавленный полимерный раствор представляет собой плотноупакованную систему блобов. Если каждую макромолекулу рассматривать как цепочку блобов, то раствор можно представить как расплав «блочных» цепей. Но для расплава справедлива теорема Флори (24.4), согласно которой в данном случае

$$R^2 \sim (N/g) \xi^2, \quad (25.15)$$

поскольку  $\xi$  есть размер эффективного звена (блоба), а  $N/g$  есть число блобов в одной макромолекуле. Соотношение (25.15) следует также из условия статистической независимости блобов (между блобами нет ни отталкивания, ни притягивательных корреляций, поэтому цепь блобов должна вести себя как идеальная цепь). Подставляя в формулу (25.15) равенства (25.12) и (25.13), имеем при  $c^* \ll c \ll a^3$

$$R^2 \sim Na^2 (ca^3)^{-(2\nu-1)/(3\nu-1)} \quad (-(2\nu-1)/(3\nu-1) \approx -1/4). \quad (25.16)$$

Видно, что в полуразбавленном растворе коэффициент набухания макромолекулы  $\alpha^2 \equiv R^2/(Na^2)$  равен  $\alpha^2 \sim (ca^3)^{-1/4}$ . В концентрированных растворах и расплавах  $ca^3 \sim 1$ , так что (25.16) дает  $R^2 \sim Na^2$  и  $\alpha^2 \sim 1$ , как и должно быть в силу теоремы Флори. При  $c \sim c^* \sim a^{-3}N^{-4/5}$  формула (25.16) дает  $R \sim aN^{3/5}$ , так что она плавно переходит в результат разбавленного предела. В целом из формулы (25.16) следует, что в полуразбавленном растворе набухание макромолекул за счет отталкивательных объемных взаимодействий уменьшается с ростом концентрации. Это связано с уже отмечавшимся экранированием объемных взаимодействий в концентрированных полимерных системах (п. 24.4).

Получим теперь результат (25.16), исходя из скейлинговых рассуждений. При  $c \ll c^*$  имеем  $R^2 \sim a^2 N^{2\nu}$ . В силу основного скейлингового предположения должно быть

$$R^2 = R_c^2 \ll c^* \Phi(c/c^*). \quad (25.17)$$

При  $c \gg c^*$  асимптотически  $R^2 \sim a^2 N^{4/5} (c/c^*)^n$ , где показатель  $n$  должен быть выбран из того условия, чтобы в полуразбавленном режиме величина  $R^2$  была пропорциональна  $N$ . Это условие есть следствие того, что корреляционная длина  $\xi$  в этом режиме намного меньше  $R$  и соответственно на масштабах  $r > \xi$  отдельные участки цепи являются статистически независимыми и подчиняются гауссовой статистике. Отсюда получаем  $n = -(2\nu-1)/(3\nu-1)$ , откуда и следует формула (25.16).

**25.9\*.** *Парные корреляционные функции меченой цепи и полной концентрации полуразбавленного раствора убывают на расстоянии порядка соответственно размера клубка и размера блоба.*

Мы уже говорили в § 23, что для экспериментального изучения корреляционных свойств полимерного раствора методом нейтронного (или свето-) рассеяния можно использовать как раствор одинаковых цепей, так и смесь обычных цепей с мечеными (дейтерированными). При этом измеряется статический структурный фактор, или, что то же самое, (23.8)—парный коррелятор, соответственно полной концентрации звеньев раствора  $G(r)$  и концентрации звеньев индивидуальной меченой цепи  $G_s(r)$ . Вычислим обе эти величины.

Используем для этого то представление корреляционной функции, о котором шла речь в § 24 (см. (24.9)): допустим, что одно звено закреплено в начале координат  $r=0$ , и найдем вызванное

этим обстоятельством возмущение концентрации в точке  $r$ ; это будет  $G(r)/c$  (или  $G_s(r)/c$ ).

На расстояниях  $r < \xi$  от закрепленного звена вся концентрация создается звеньями той же цепи. Поэтому, во-первых, на этих масштабах  $G(r) \cong G_s(r)$  и, во-вторых, обе эти величины совпадают со структурным фактором одиночной цепи с исключенным объемом (19.13):

$$G(r) \cong G_s(r) \sim r^{-(3\nu-1)/\nu} a^{-1/\nu}, \quad -(3\nu-1)/\nu = -4/3, \quad r < \xi. \quad (25.18)$$

Что же касается масштабов, больших радиуса корреляции  $\xi$ , то на них флуктуации полной концентрации подавляются; для их описания становится применимым приближение самосогласованного поля (или случайных фаз—п. 24.3), и  $G(r)$  дается формулой Орнштейна—Цернике  $G(r) \cong (\text{const}/r) \exp(-r/\xi)$ . Величина же  $G_s(r)$  на масштабах  $r > \xi$  определяется тем, что меченая цепь на этих масштабах ведет себя как гауссова, т. е. согласно (5.17) должно быть  $G_s(r) \cong \text{const}/r$ . Постоянные множители в указанных выражениях можно определить из условия плавного сшивания с асимптотикой (25.18) при  $r \sim \xi$ . В итоге получаем

$$G(r) \sim a^{-1/\nu} \xi^{-(2\nu-1)/\nu} r^{-1} \exp(-r/\xi), \quad \xi < r, \quad (25.19)$$

$$G_s(r) \sim a^{-1/\nu} \xi^{-(2\nu-1)/\nu} r^{-1}, \quad \xi < r < R. \quad (25.20)$$

Наконец, при  $r > R$  по экспоненциальному закону убывает и  $G_s(r)$ , хотя эта величина и остается, как ясно из формул (25.19) и (25.20) при  $r \sim R$ , гораздо больше, чем  $G(r)$ . Последнее обстоятельство совершенно естественно—флуктуации одной цепи, конечно, гораздо больше, чем у системы цепей.

Таким образом, в опытах с мечеными цепями можно измерить как размер отдельной цепи  $R$ , так и длину корреляции  $\xi$ . В опытах же с обычным раствором, где непосредственно измеряется фурье-образ функции  $G(r)$ , равный

$$G(k) \sim \begin{cases} (ka)^{-1/\nu}, & 1/\nu \approx 5/3, \quad k\xi > 1; \\ \xi^{-(2\nu-1)/\nu} a^{-1/\nu} / [k^2 + (1/\xi)^2], & (2\nu-1)/\nu \approx 1/3, \quad k\xi < 1, \end{cases}$$

можно определить  $\xi$ . Именно с помощью таких экспериментов была определена величина  $\xi$  и подтверждена скейлинговая формула (25.13) (М. Коттон и др., 1976).

## § 26. Диаграмма состояний полимерного раствора

26.1. На диаграммах состояний полимерных растворов кроме линий фазовых переходов отмечают также условные линии кроссовера, разделяющие области, отвечающие одной и той же фазе, но качественно различным режимам поведения основных физических характеристик.

В предыдущих параграфах мы обсудили много разных свойств полимерных растворов. Мы знаем, что в разбавленном растворе индивидуальные макромолекулы могут быть набухшими клубками

(§ 17—19), гауссовыми клубками (§ 4) или глобулами (§ 20—22). Мы исследовали свойства концентрированных и полуразбавленных растворов в приближении самосогласованного поля (§ 24) — хотя еще не ответили на вопрос об области его применимости. Наконец, мы обсудили флуктуационную теорию полуразбавленных растворов гибких цепей в атермическом растворителе (§ 25).

Естественно желание систематизировать эти данные, а также исследовать все вообще возможные состояния полимерного раствора. Это делается с помощью диаграмм состояний раствора в переменных температура — концентрация.

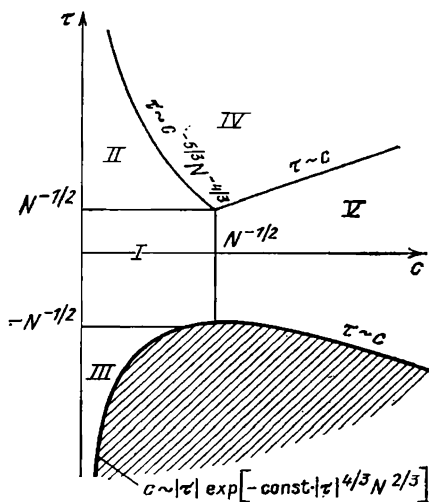


Рис. 4.4. Диаграмма состояний раствора гибких полимерных цепей

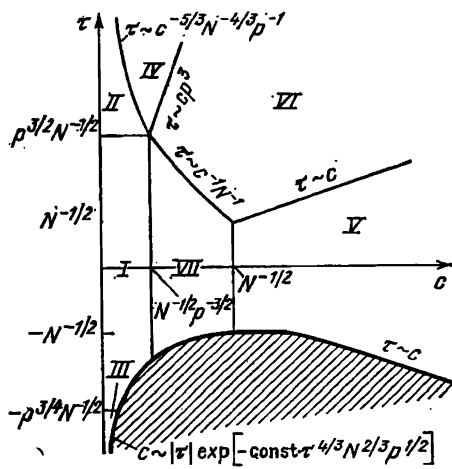


Рис. 4.5. Диаграмма состояний раствора жестких полимерных цепей

На рис. 4.4 и 4.5 изображены диаграммы состояний для растворов гибких цепей (М. Дауд, Ж. Жаннинк, 1976) и жестких макромолекул (Д. Шафер, Ж. Жоанни, П. Пинкус, 1980; Т. М. Бирштейн, 1982). На диаграммах заштрихована область фазового расслоения; ее граница, изображенная толстой линией, была исследована в п. 24.6. Незаштрихованная область отвечает фазово-однородным состояниям. Но мы убедились в предыдущих параграфах, что даже в однородном состоянии возможны разные режимы поведения; они разделены на диаграммах тонкими линиями. Разумеется, эти линии обозначают не резкие скачкообразные изменения состояния раствора (фазовые переходы), а лишь области плавного перехода от одного режима поведения раствора к другому.

Обсуждая различные режимы, мы будем вычислять три основные характеристики раствора — осмотическое давление  $\pi$ , длину корреляции  $\xi$  и размер индивидуальной цепочки  $R$ . Таким путем мы получим достаточно полное представление о конформационных свойствах полимерного раствора во всех режимах.

Все результаты данного параграфа выражены через критический показатель  $\nu$ . А на рис. 4.4 и 4.5, как и в приведенной таблице, те же результаты представлены с использованием флориевского значения  $\nu \approx 3/5$  (п. 17.5).

Таблица основных характеристик полимерного раствора в различных режимах  $\pi$  — осмотическое давление,  $\xi$  — длина корреляции,  $R$  — среднеквадратичное расстояние между концами одной цепи в растворе,  $c$  — концентрация раствора,  $d$  — толщина цепей,  $\rho d$  — эффективный сегмент,  $Nd$  — контурная длина,  $\tau$  — относительное отклонение от  $\theta$ -точки,  $\Phi = cd^3$

Режим	№	$\pi d^3/T$	$\xi/d$	$R/d$
Разбавленный раствор гауссовых клубков	I	$\Phi/N$	$N^{1/2} \rho^{1/2}$	$N^{1/2} \rho^{1/2}$
Разбавленный раствор набухших клубков	II	$\Phi/N$	$N^{3/5} \tau^{1/5} \rho^{1/5}$	$N^{3/5} \tau^{1/5} \rho^{1/5}$
Разбавленный раствор глобул	III	$\Phi/N$	$\rho^{1/2}  \tau ^{-1}$	$N^{1/3}  \tau ^{-1/3}$
Полуразбавленный сильно-флуктуирующий раствор	IV	$\Phi^{3/4} \tau^{3/4} \rho^{3/4}$	$\Phi^{-3/4} \tau^{-1/4} \rho^{-1/4}$	$N^{1/2} \Phi^{-1/8} \tau^{1/8} \rho^{1/8}$
Полуразбавленный слабо-флуктуирующий раствор в $\theta$ -растворителе (доминируют тройные контакты)	V	$\Phi^3$	$\Phi^{-1} \rho^{1/2}$	$N^{1/2} \rho^{1/2}$
<i>Для жестких цепей</i>				
Полуразбавленный слабо-флуктуирующий раствор в хорошем растворителе (доминируют парные контакты)	VI	$\tau \Phi^2$	$\Phi^{-1/2} \tau^{-1/2} \rho^{1/2}$	$N^{1/2} \rho^{1/2}$
Раствор перекрывающихся, но практически не взаимодействующих гауссовых клубков	VII	$\Phi/N$	$N^{1/2} \rho^{1/2}$	$N^{1/2} \rho^{1/2}$

Границы режимов указаны на рис. 4.5.

**26.2.** Конформационные свойства полимерного раствора умеренной концентрации универсальны — полностью определяются четырьмя величинами: концентрацией, температурным отклонением от  $\theta$ -точки, длиной и жесткостью цепей; для их описания можно использовать стандартную модель бусинок с правильно подобранными параметрами.

Об универсальности конформационных свойств полимерного раствора мы говорили уже многократно (п. 13.6, 13.7, 20.8, 21.7, 23.2). Диаграммы состояния полимерного раствора естественно описывать в терминах стандартной «бусиновой» модели макромолекул. Перед тем как перейти к непосредственному построению диаграмм, напомним решение вопроса об определении параметров  $N$ ,  $a$ ,  $B$ ,  $C$ , с наиболее удобной стандартной модели (п. 13.8).

При построении диаграмм состояния наиболее естественно считать звеном участок цепи с длиной порядка толщины  $d$  — в этом случае число звеньев-бусинок  $N = L/d$  и их концентрация  $c = \Phi/d^3$  связаны с непосредственно измеряемыми молекулярной массой цепи и весовой концентрацией полимера в растворе коэффициентами пропорциональности, которые определяются только свойствами мономерных звеньев, но не цепи. Согласно п.13.8 в этом случае

$$N = L/d, \quad a \sim dp^{1/2}, \quad B \sim d^3\tau, \quad C \sim d^6, \quad c \sim \Phi/d^3. \quad (26.1)$$

Поскольку для модели бусинок  $B \sim v\tau$ ,  $C \sim v^2$ , то

$$v/a^3 \sim p^{-3/2}, \quad p = l/d. \quad (26.2)$$

От температуры среди параметров модели бусинок существенно зависит только  $B$ . Конечно, линейная зависимость  $B \sim v\tau$  имеет место только вблизи  $\theta$ -точки. Но так как вдали от  $\theta$ -точки  $B \sim v$ , то можно, не ограничивая общности, всегда полагать  $B \sim v\tau$ , но помнить при этом, что атермическому пределу отвечает  $\tau \sim 1$ .

Перейдем теперь к непосредственному обсуждению диаграмм состояния. При этом сразу будем строить диаграмму рис. 4.5 для жестких цепей ( $p \gg 1$ ) и лишь затем вернемся к рис. 4.4.

**26.3.** Существуют три режима поведения разбавленного полимерного раствора; в этих режимах отдельные цепи являются соответственно гауссовыми клубками, набухшими клубками и глобулами.

В  $\theta$ -точке, а также в некоторой ее окрестности объемные взаимодействия практически не возмущают структуру гауссова клубка в разбавленном растворе; это отвечает области I на диаграммах рис. 4.4 и 4.5. В режиме I (п. 3.2 и 5.1)  $R \sim \xi \sim dN^{1/2}p^{1/2}$ .

Достаточно, однако, уже небольшого повышения температуры выше  $\theta$ -точки, чтобы параметр объемного взаимодействия в клубке (13.12)  $z \sim BN^{1/2}/a^3 \sim \tau N^{1/2}p^{-3/2}$  превысил величину порядка единицы; при  $z \sim 1$  или  $\tau \sim N^{-1/2}p^{3/2}$  макромолекула переходит в режим II, в котором характеристики макромолекулы существенно изменяются за счет эффекта исключенного объема (п. 17.3);



в этом режиме согласно (17.1) и (26.2)

$$R \sim \xi \sim dN^{\nu} \tau^{2\nu-1} \rho^{2-3\nu}. \quad (26.3)$$

Граница областей *I* и *II* соответствует, таким образом,  $\tau \sim N^{-1/2} \rho^{3/2}$ .

При небольшом понижении температуры ниже  $\theta$ -точки поведение раствора тоже меняется: клубок превращается в глобулу — это соответствует режиму *III*. Граница областей *II* и *III* есть температура перехода клубок—глобула, т. е. согласно (21.8)  $\tau_{tr} \sim N^{-1/2} \rho^{3/4}$ . В режиме *III* размер макромолекулы (глобулы) порядка

$$R \sim dN^{1/3} |\tau|^{-1/3}, \quad (26.4)$$

а длина корреляции в глобуле гораздо меньше  $R$  (длина корреляции в большой глобуле находится из формулы (24.10) при  $N \rightarrow \infty$ ):

$$\xi \sim d\rho^{1/2} |\tau|^{-1}. \quad (26.5)$$

Границы разбавленных режимов со стороны больших концентраций мы обсуждали в п. 23.1 и 24.6. Для клубковых режимов *I* и *II* эта граница есть концентрация перекрывания клубков, или, что то же самое, концентрация звеньев внутри одного клубка  $c^* \sim N/R^3$ , т. е.

$$c^* d^3 \sim N^{-1/2} \rho^{-3/2} \quad (\text{граница } I\text{—}VII), \quad (26.6)$$

$$c^* d^3 \sim N^{1-3\nu} \tau^{-3(2\nu-1)} \rho^{-3(2-3\nu)} \quad (\text{граница } II\text{—}IV). \quad (26.7)$$

Для глобулярного же режима *III* ограничивающим фактором является не геометрическое перекрывание глобул, а выпадение их в осадок; согласно (24.19) и (26.1) это происходит при

$$cd^3 \sim c_{dl} d^3 \sim |\tau| \exp(-\text{const} \cdot |\tau|^{4/3} N^{2/3} \rho^{1/2}). \quad (26.8)$$

**26.4.** Для полуразбавленного раствора в хорошем растворителе уменьшение осмотического давления  $\sim \tau^{3/4}$  и размера отдельной цепи  $\sim \tau^{1/4}$  и рост длины корреляции  $\sim \tau^{-1/4}$  при приближении температуры к  $\theta$ -точке (при уменьшении  $\tau$ ) легко исследуется методом скейлинга; цепи в таком растворе ведут себя как набухшие клубки на малых масштабах (меньше длины корреляции) и как гауссовы — на больших.

При переходе через концентрацию  $c^*$  перекрывания полимерных клубков мы попадаем в область полуразбавленного раствора. В предыдущем параграфе мы уже вычислили величины  $\pi$ ,  $\xi$  и  $R$  в режиме *IV* при  $\tau \sim 1$  (атермический предел) и  $\rho \sim 1$  (гибкие цепи). Обобщим теперь проведенное в § 25 рассмотрение, учтя зависимость от  $\tau$  и  $\rho$ .

В соответствии с основным принципом масштабной инвариантности и для произвольных  $\tau$  и  $\rho$  концентрация  $c^*$  должна быть единственной характерной концентрацией, связанной с кроссовером между разбавленным и полуразбавленным режимами. Соответственно для  $\pi$ ,  $\xi$  и  $R$  по-прежнему должны быть справедливы формулы (25.6), (25.14), (25.17), но для  $c^*$  следует использовать не оценку  $c^* \sim a^{-3} N^{1-3\nu}$  (23.3), применимую только при  $\tau \sim 1$ ,

$p \sim 1$ , а более общую формулу (26.7). В результате для режима IV получаем

$$\pi/T \sim (c/N) (c/c^*)^m \sim c (cd^3)^{1/(3v-1)} \tau^{3(2v-1)/(3v-1)} p^{3(2-3v)/(3v-1)}, \quad (26.9)$$

$$\xi/d \sim N^v \tau^{2v-1} p^{2-3v} (c/c^*)^l \sim (cd^3)^{-v/(3v-1)} \tau^{-(2v-1)/(3v-1)} p^{-(2-3v)/(3v-1)}, \quad (26.10)$$

$$R/d \sim N^v \tau^{2v-1} p^{2-3v} (c/c^*)^n \sim N^{1/2} (cd^3)^{-(2v-1)/2(3v-1)} \tau^{(2v-1)/2(3v-1)} p^{(2-3v)/2(3v-1)}. \quad (26.11)$$

Здесь показатели степени  $m = 1/(3v-1)$ ,  $l = -v/(3v-1)$  и  $n = -(2v-1)/2(3v-1)$  определены из тех же соображений и имеют те же значения, что и в § 25.

Легко проверить (мы советуем читателю проделать это), что в обсуждаемом режиме IV справедлива интерпретация, использующая представление о блоках, которое обсуждалось в п. 25.6—25.8, если формально определить число звеньев в блоке  $g$  так, чтобы  $g$ -звенная цепь имела размер  $\xi$ , т. е. (26.3)  $\xi/d \sim g^v \tau^{2v-1} p^{2-3v}$  или, согласно (26.10),

$$g \sim (cd^3)^{-1/(3v-1)} \tau^{-3(2v-1)/(3v-1)} p^{-3(2-3v)/(3v-1)}. \quad (26.12)$$

Отметим, что при  $\tau \ll 1$  определенный таким образом блок не соответствует участку цепи между двумя контактами с другими цепями. Однако данное определение имеет то преимущество, что, приняв его, можно интерпретировать осмотическое давление (26.9) в терминах идеального газа блоков ( $\pi/T \sim c/g$ ), система блоков оказывается плотноупакованной ( $g \sim c\xi^3$ ), а размер макромолекулы (26.11) можно определить как размер гауссова клубка из цепи блоков ( $R/d \sim \xi(N/g)^{1/2}$ ).

Обратимся к вопросу о границе рассмотренного режима IV со стороны высоких концентраций. Заметим, что с ростом концентрации размер макромолекулы (26.11) уменьшается—это есть проявление усиливающейся с ростом  $c$  экранировки эффекта исключенного объема (п. 24.4). Но за счет экранировки значение  $R$  не может стать меньше размера одиночного гауссова клубка, который порядка  $dN^{1/2}p^{1/2}$ . Легко непосредственно убедиться, что указанные величины сравниваются при концентрации

$$c^{**} d^3 \sim \tau p^{-3} \quad (\text{граница IV—VI}). \quad (26.13)$$

При увеличении концентрации раствора  $c$  сверх  $c^{**}$  режим поведения раствора меняется.

Чтобы понять, что происходит при  $c \sim c^{**}$ , вычислим для режима IV параметр объемного взаимодействия  $g$ -звенного участка цепи  $g^{1/2}B/a^3$ , составляющего один блок. Эта величина убывает с ростом концентрации; с помощью (26.1) и (26.12) легко проверить, что при  $c \sim c^{**}$  она оказывается порядка единицы. Следовательно, при  $c > c^{**}$  статистика цепочек гауссова не только на больших масштабах, но и на малых—внутри одного блока.

**26.5. Режимы, в которых статистика цепей гауссова на всех масштабах, описывается теорией самосогласованного поля.**

То обстоятельство, что при  $c \gg c^{**}$  цепочки становятся гауссовыми, с физической точки зрения означает, что в столкновениях звеньев перестает вмешиваться окружающие их и скоррелированные с ними «шубы» (п. 19.2, 19.4, 25.5). Можно сказать, что за счет роста концентрации звенья других цепей настолько приближаются к данному звену, что оказываются «внутри» его шубы. Следовательно, картина объемных взаимодействий в полимерном растворе при  $c \gg c^{**}$  такая же, как в облаке нескоррелированных звеньев, т. е. отвечает условиям применимости метода самосогласованного поля. Этим методом мы и опишем области  $V—VII$  диаграммы рис. 4.5.

Из формул теории самосогласованного поля для осмотического давления (24.3) или для радиуса корреляции (24.10) видно, что для полуразбавленного раствора они дают два режима— $VI$  и  $V$ , где доминируют соответственно парные и тройные столкновения; их можно назвать режимами хорошего и  $\theta$ -растворителя. С помощью указанных формул и оценок (26.1) легко найти как границу режимов

$$c^{***} d^3 \sim \tau \quad (\text{граница } V—VI), \quad (26.14)$$

так и все характеристики раствора: для режима  $VI$  (доминирование парных столкновений)

$$\pi/T \sim c (cd^3) \tau, \quad (26.15)$$

$$\xi/d \sim (cd^3)^{-1/2} \tau^{-1/2} \rho^{1/2}; \quad (26.16)$$

для режима  $V$  (доминирование тройных столкновений)

$$\pi/T \sim c (cd^3)^2, \quad (26.17)$$

$$\xi/d \sim (cd^3)^{-1} \rho^{1/2}. \quad (26.18)$$

В обоих режимах ( $VI$  и  $V$ )  $R \sim dN^{1/2} \rho^{1/2}$ .

Наконец, возможен еще режим  $VII$ —он осуществляется в той области, в которой формулы (26.16) и (26.18) дают для длины корреляции  $\xi$  нефизическое значение, превышающее размер клубка. Из условия  $\xi \sim dN^{1/2} \rho^{1/2}$  нетрудно определить соответствующие границы:

$$cd^3 \sim N^{-1/2} \quad (\text{граница } V—VII), \quad (26.19)$$

$$cd^3 \sim \tau^{-1} N^{-1} \quad (\text{граница } VI—VII). \quad (26.20)$$

Отметим, что граница  $V—VII$  отвечает по порядку величины той же концентрации, что и критическая точка фазового расслоения раствора (24.22). Характеристики раствора в режиме  $VII$  также без труда определяются из общих формул (24.3) и (24.10):  $\pi/T \sim c/N$ ,  $\xi \sim R \sim dN^{1/2} \rho^{1/2}$ . Таким образом, осмотическое давление раствора в режиме  $VII$  равно давлению идеального газа клубков. Это значит, что хотя клубки в режиме  $VII$  сильно перекрываются (геометрическое перекрытие наступает при переходе из  $I$  в  $VII$ , (26.6)), но взаимодействие между ними остается несущественным—из-за близости к  $\theta$ -точке и малости концентрации.

26.6. Область режимов с развитыми флуктуациями велика только для растворов очень гибких цепей; параметр жесткости цепей  $p$  играет роль числа Гинзбурга, контролирующего применимость метода самосогласованного поля.

Итак, мы изучили все режимы поведения раствора жестких цепей и исследовали всю диаграмму состояний рис. 4.5. Более простая диаграмма рис. 4.4 для гибких цепей описывается формулами настоящего параграфа при  $p \sim 1$ ; она отличается от рис. 4.5 исчезновением режимов *VI* и *VII*—они как бы «поглощаются» областями *IV* и *I*.

Отметим, что с ростом жесткости цепей  $p$  резко расширяется область применимости метода самосогласованного поля и сужается, отодвигаясь к большим температурам и меньшим концентрациям, флуктуационная область. Поскольку  $\tau \leq 1$ , то при  $p > N^{1/3}$  (или  $N < p^3$ ) флуктуационная область вообще отсутствует (это замечание весьма важно для многих жесткоцепных полимеров—эфиров целлюлозы, двуспиральной ДНК и др., для которых случай  $N < p^3$  типичен). В теории фазовых переходов величина, определяющая ширину флуктуационной области, называется числом Гинзбурга  $G_i$ . Таким образом, для полимерного раствора  $G_i \sim p^{-3/2} \sim v/a^3$  (26.2): чем меньше  $v/a^3$  или больше  $p$ , т. е. чем больше жесткость цепей, тем шире область применимости теории самосогласованного поля и меньше—флуктуационной теории.

Отметим, что даже для самых гибких полимеров, как показывает опыт, число  $p$  превышает несколько единиц (около пяти, п. 13.9), поэтому флуктуационная область никогда не бывает слишком широкой.

## Глава 5

### ДРУГИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

В данной главе на основе развитых выше методов и представлений мы рассмотрим ряд более специальных полимерных систем, представляющих интерес и с теоретической и с практической точек зрения,—смеси разных полимеров, растворы и расплавы блок-сополимеров или дифильных веществ, полимерные жидкие кристаллы, полиэлектролиты и полимерные сетки. Изложение в разных параграфах данной главы невязанно, так что § 27—30 можно читать в любом порядке. Знания данной главы не требуются также для понимания гл. 6 и 7.

#### § 27. Смеси полимеров и блок-сополимеры

*27.1. Разные полимеры, как правило, чрезвычайно плохо смешиваются—достаточно очень небольшого отталкивания между звеньями, чтобы смесь расслоилась на практически чистые фазы.*

Многие встречающиеся на практике полимерные системы включают макромолекулы не одного типа, а нескольких разных. При этом требования, предъявляемые к такой системе практикой, могут быть самые разнообразные. Например, если речь идет об изготовлении какого-либо оптического устройства, то необходимо обеспечить полную однородность, чтобы система не утратила прозрачности; напротив, при изготовлении различных композиционных материалов необходимые механические свойства могут быть обеспечены только при определенной сегрегации компонентов композиции.

Здесь мы рассмотрим кратко только простейшую такую систему—смесь двух разных полимеров; назовем их поли-А и поли-В. Естественный первый вопрос при исследовании такой системы—вопрос об условиях однородного смешивания или, наоборот, фазового расслоения такой смеси. Эту проблему мы и обсудим.

Поскольку поставленный вопрос чисто термодинамический, необходимо начать с поисков выражения для свободной энергии смеси. Такое выражение элементарно находится в приближении самосогласованного поля. Для однородной системы мы можем сразу написать

$$F/V = T(c_A/N_A) \ln c_A + T(c_B/N_B) \ln c_B + f^*(c_A, c_B, T), \quad (27.1)$$

26.6. Область режимов с развитыми флуктуациями велика только для растворов очень гибких цепей; параметр жесткости цепей  $p$  играет роль числа Гинзбурга, контролирующего применимость метода самосогласованного поля.

Итак, мы изучили все режимы поведения раствора жестких цепей и исследовали всю диаграмму состояний рис. 4.5. Более простая диаграмма рис. 4.4 для гибких цепей описывается формулами настоящего параграфа при  $p \sim 1$ ; она отличается от рис. 4.5 исчезновением режимов VI и VII — они как бы «поглощаются» областями IV и I.

Отметим, что с ростом жесткости цепей  $p$  резко расширяется область применимости метода самосогласованного поля и сужается, отодвигаясь к большим температурам и меньшим концентрациям, флуктуационная область. Поскольку  $\tau \leq 1$ , то при  $p > N^{1/3}$  (или  $N < p^3$ ) флуктуационная область вообще отсутствует (это замечание весьма важно для многих жесткоцепных полимеров — эфиров целлюлозы, двуспиральной ДНК и др., для которых случай  $N < p^3$  типичен). В теории фазовых переходов величина, определяющая ширину флуктуационной области, называется числом Гинзбурга  $G_i$ . Таким образом, для полимерного раствора  $G_i \sim p^{-3/2} \sim v/a^3$  (26.2): чем меньше  $v/a^3$  или больше  $p$ , т. е. чем больше жесткость цепей, тем шире область применимости теории самосогласованного поля и меньше — флуктуационной теории.

Отметим, что даже для самых гибких полимеров, как показывает опыт, число  $p$  превышает несколько единиц (около пяти, п. 13.9), поэтому флуктуационная область никогда не бывает слишком широкой.

## Глава 5

### ДРУГИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

В данной главе на основе развитых выше методов и представлений мы рассмотрим ряд более специальных полимерных систем, представляющих интерес и с теоретической и с практической точек зрения,—смеси разных полимеров, растворы и расплавы блок-сополимеров или дифильных веществ, полимерные жидкие кристаллы, полиэлектролиты и полимерные сетки. Изложение в разных параграфах данной главы невязаносвязанно, так что § 27—30 можно читать в любом порядке. Знания данной главы не требуются также для понимания гл. 6 и 7.

#### § 27. Смеси полимеров и блок-сополимеры

*27.1. Разные полимеры, как правило, чрезвычайно плохо смешиваются—достаточно очень небольшого отталкивания между звеньями, чтобы смесь расслоилась на практически чистые фазы.*

Многие встречающиеся на практике полимерные системы включают макромолекулы не одного типа, а нескольких разных. При этом требования, предъявляемые к такой системе практикой, могут быть самые разнообразные. Например, если речь идет об изготовлении какого-либо оптического устройства, то необходимо обеспечить полную однородность, чтобы система не утратила прозрачности; напротив, при изготовлении различных композиционных материалов необходимые механические свойства могут быть обеспечены только при определенной сегрегации компонентов композиции.

Здесь мы рассмотрим кратко только простейшую такую систему—смесь двух разных полимеров; назовем их поли-*A* и поли-*B*. Естественный первый вопрос при исследовании такой системы—вопрос об условиях однородного смешивания или, наоборот, фазового расслоения такой смеси. Эту проблему мы и обсудим.

Поскольку поставленный вопрос чисто термодинамический, необходимо начать с поисков выражения для свободной энергии смеси. Такое выражение элементарно находится в приближении самосогласованного поля. Для однородной системы мы можем сразу написать

$$F/V = T(c_A/N_A) \ln c_A + T(c_B/N_B) \ln c_B + f^*(c_A, c_B, T), \quad (27.1)$$

где первые члены описывают энтропию трансляционного движения (9.4)  $A$ - и  $B$ -клубков при длинах цепей  $N_A$  и  $N_B$  и концентрациях  $c_A$  и  $c_B$ , третье слагаемое есть вклад объемных взаимодействий; из аналогии с (15.7) ясно, что  $f^*(c_A, c_B)$  есть характеристика смеси разорванных звеньев—вклад взаимодействий в свободную энергию единицы ее объема. Как и для аналогичной величины  $f^*(c)$  в однокомпонентной системе (п. 15.3), для  $f^*(c_A, c_B)$  можно написать вириальное разложение, но поскольку речь чаще всего идет о плотной системе, концентрированном растворе или расплаве, то приходится использовать интерполяционные формулы. Наиболее удобна из них формула Флори—Хаггинса; она записывается обычно в терминах объемных долей компонентов  $\Phi_A \sim c_A$ ,  $\Phi_B \sim c_B$  и объемной доли растворителя  $\Phi_s$ :

$$f^*/T = \Phi_s \ln \Phi_s + \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B + \chi_{As} \Phi_A \Phi_s + \chi_{Bs} \Phi_B \Phi_s. \quad (27.2)$$

Как правило, дополнительно можно считать выполненным условие несжимаемости

$$\Phi_s + \Phi_A + \Phi_B = 1. \quad (27.3)$$

В рамках формул (27.1)—(27.3) исследование вопроса о фазовом расслоении представляет собой уже чисто алгебраическую задачу, и мы предоставляем ее решение читателю. Приведем лишь некоторые результаты.

Для расплава двух полимеров, т. е. для случая  $\Phi_s = 0$ , критическая точка смешивания компонентов дается следующими равенствами:

$$\chi_{AB}^{(cr)} = (N_A^{1/2} + N_B^{1/2})^2 / (2N_A N_B), \quad (27.4)$$

$$\Phi_A^{(cr)} = N_B^{1/2} / (N_A^{1/2} + N_B^{1/2}), \quad \Phi_B^{(cr)} = N_A^{1/2} / (N_A^{1/2} + N_B^{1/2}). \quad (27.5)$$

Формула (27.4) говорит о чрезвычайно слабой смешиваемости полимеров с цепями сопоставимых больших длин: если  $N_A \sim N_B \sim N$ , то  $\chi_{AB}^{(cr)} \sim 1/N$ , т. е. достаточно уже очень небольшого отталкивания звеньев, чтобы компоненты смеси сегрегировались друг от друга. Реально оказывается довольно трудно найти пару полимеров, для которых было бы  $\chi_{AB} < 1/N$  и имелась бы возможность смешивания.

Важно, что смешиваемость полимеров с цепями разной длины определяется короткими макромолекулами: если, скажем,  $N_A \gg N_B$ , то  $\chi_{AB}^{(cr)} \sim 1/N_B$ .

В заключение данного пункта сделаем еще два замечания.

Во-первых, если смесь полимеров находится в однородном состоянии, то для нее справедлива теорема Флори (п. 24.2)—цепи всех компонент ведут себя как гауссовы (на всех масштабах для концентрированного раствора или расплава и на масштабах больше длины корреляции для полуразбавленного раствора).

Во-вторых, если смесь расслаивается, то достаточно очень небольшого ( $\sim N^{-1/2}$ ) превышения  $\chi_{AB}$  над критическим значением  $\chi_{AB}^{(cr)}$ , чтобы каждая из фаз представляла собой практически чистый



компонент (концентрация каждого полимера в «чужой» фазе ничтожна).

27.2. Если цепи несмешиваемых полимеров включены в качестве блоков в макромолекулы сополимера, то раствор или расплав таких блок-сополимеров не может расслоиться и формирует доменную структуру с доменами надлежащих размеров и симметрии.

Микрофазное расслоение раствора или расплава блок-сополимеров, которое мы кратко обсудим в данном пункте, представляет собой очень красивое явление, с ним связано много еще до конца не понятых вопросов, возможности его практического использования также еще далеко не исчерпаны.

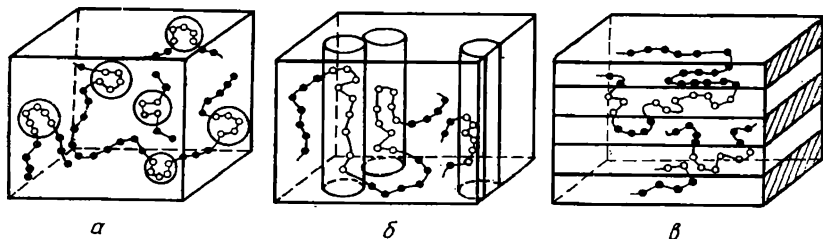


Рис. 5.1. Микрофазное расслоение в расплаве блок-сополимеров: а — шаровые мицеллы А-фазы в массе В-фазы; б — цилиндрические мицеллы; в — чередующиеся плоские ламеллы

Напомним, что блок-сополимером называют цепь, состоящую из последовательно соединенных блоков, каждый из которых представляет собой длинную гомополимерную цепь. Например, химическая структура двублочного сополимера имеет вид  $A \dots \dots - A - B - \dots - B$ . Число блоков в молекуле, как и число звеньев в блоке, может быть произвольным.

Что же произойдет, если приготовить достаточно концентрированный раствор или расплав из цепей блок-сополимера? Мы знаем из предыдущих пунктов, что типичной является ситуация несовместимости цепей поли-А и поли-В — т. е. в нашем случае блоков. Однако фазовое расслоение в системе невозможно из-за ковалентного соединения блоков в единые цепи.

Результатом является то, что фазовое расслоение, невозможное в масштабах всей системы, происходит на некотором ограниченном масштабе длин, определяемых размерами блоков. Возникающая доменная, или микрорасслоенная, структура схематически изображена на рис. 5.1.

Если общее количество одного из компонентов, скажем А, относительно мало, то соответствующая фаза, богатая А-компонентом (А-фаза), занимает небольшой процент общего объема и представляет собой систему шарообразных мицелл, разбросанных подобно «островам» в «море» фазы, обогащенной компонентом В (В-фазы). При увеличении доли А-звеньев шарообразные мицеллы превращаются в цилиндрические, пронизывающие В-фазу подобно

армирующим нитям. Далее при увеличении доли *A* возникает ламеллярная, или слоистая, структура—в ней *A*- и *B*-фазы располагаются чередующимися плоскими слоями. Наконец, при еще большем увеличении доли *A*-звеньев возникают так называемые обращенные фазы—сначала цилиндрическая (цилиндры *B*-фазы, пронизывающие *A*), затем сферические («изюминки» *B* в «пудинге» *A*).

Мы не будем останавливаться здесь на теории микрофазного расслоения.

Отметим в заключение, что микрорасслоенные, или мицеллярные, структуры характерны не только для блок-сополимеров, но и для систем из так называемых дифильных молекул—у них один из блоков не является высокомолекулярным, но по своим термодинамическим свойствам обеспечивает несмешиваемость с другим блоком. Например, таковы молекулы фосфолипидов, состоящие из гидрофильной «головой» и полимерного (хотя обычно и не очень длинного) гидрофобного «хвоста». Растворы таких молекул в воде образуют мицеллярные структуры с гидрофобной (почти свободной от воды) и гидрофильной (пропитанной водой) фазами.

## § 28. Жидкокристаллические полимеры

*28.1. В жидких кристаллах анизотропия свойств сочетается с отсутствием дальнего трансляционного порядка; жидкокристаллические фазы могут быть нематическими (имеется только направление преимущественной ориентации), холестерическими (нематик со спиральной закруткой направления преимущественной ориентации) и смектическими (имеется дальний трансляционный порядок в одном или двух измерениях).*

Свойства вещества в жидкокристаллическом состоянии являются промежуточными между свойствами жидкости и кристаллического твердого тела. Подобно жидкостям в жидких кристаллах отсутствует дальний трансляционный порядок. В то же время в жидкокристаллической фазе молекулы все еще сохраняют дальний ориентационный порядок, т. е. подобно кристаллическим твердым телам жидкие кристаллы анизотропны.

Жидкие кристаллы были открыты еще в конце XIX века, но интерес к их изучению особенно возрос в 60-х годах XX века, когда выявились важные практические применения этого класса веществ, в частности в технике индикаторных устройств. Основы физики жидких кристаллов подробно изложены в монографиях [30, 31] и в учебном пособии [32].

Известны три основные разновидности жидкокристаллических фаз—нематическая, холестерическая и смектическая (рис. 5.2). В нематическом жидком кристалле имеется направление преимущественной ориентации, вдоль него молекулы вещества стремятся ориентироваться своими длинными осями (рис. 5.2а); дальний трансляционный порядок в расположении молекул при этом полностью отсутствует. Холестерическая фаза отличается от нематической тем, что направление преимущественной ориентации в ней

закручено в спираль (рис. 5.2б); такая фаза может возникнуть в веществе из хиральных молекул (т. е. молекул, отличающихся от своего зеркального изображения). Сметктические жидкие кристаллы представляют собой слоистые структуры (рис. 5.2в); наряду с локальным ориентационным порядком они обладают и дальним трансляционным порядком в одном или двух измерениях.

28.2. *Образование жидкокристаллической фазы характерно для растворов и расплавов жесткоцепных макромолекул, а также сополимеров, содержащих жесткие и гибкие фрагменты цепи.*

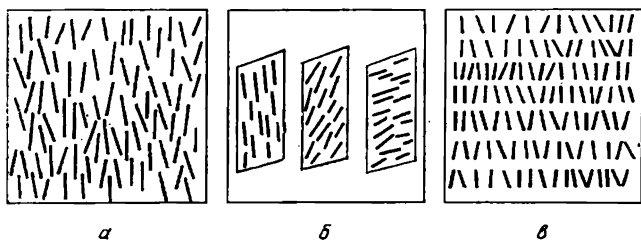


Рис. 5.2. Схематическое изображение нематического (а), холестерического (б) и смектического (в) жидких кристаллов

Из рис. 5.2 ясно, что тенденция к образованию жидкокристаллической фазы должна быть наиболее выражена для тех веществ, молекулы которых имеют вытянутую форму. В этом случае анизотропия может возникать даже по чисто стерическим причинам — в силу невозможности разместить изотропным образом достаточно плотную систему анизодиаметричных частиц.

С этой точки зрения ясно, что жесткоцепные макромолекулы, т. е. макромолекулы, у которых длина куновского сегмента цепи  $l$  много больше характерной толщины цепи  $d$ , должны легко образовывать жидкокристаллическую (прежде всего, нематическую или, если звенья хиральны, холестерическую) фазу. Это действительно так; примерами макромолекул, способных к образованию жидкокристаллических фаз различного типа, являются любые спирализованные макромолекулы ( $\alpha$ -спиральные полипептиды, макромолекулы ДНК и т. д.), ароматические полиамиды, ряд эфиров целлюлозы и т. д. Параметр асимметрии формы таких макромолекул (т. е. отношение  $l/d$ ) может быть очень большим (для первых двух из упомянутых выше примеров он достигает нескольких десятков).

В этом случае нематическая (или холестерическая) фаза, как правило, образуется не только в чистом полимерном веществе (в полимерном расплаве), но и в более или менее концентрированном растворе таких макромолекул. Жидкокристаллические полимерные расплавы часто называют термотропными полимерными жидкими кристаллами (поскольку для таких веществ жидкокристаллический переход наиболее естественно можно вызвать

изменением температуры), а анизотропные полимерные растворы — лиотропными жидкими кристаллами.

И в термотропном, и в лиотропном случае свойства образующейся нематической (или холестерической) фазы в системе резко анизодиаметричных полимерных молекул ( $l \gg d$ ) должны, разумеется, значительно отличаться от свойств низкомолекулярных жидких кристаллов, для которых параметр асимметрии  $l/d$  обычно не столь велик. В частности, при теоретическом рассмотрении жидкокристаллического упорядочения в растворах и расплавах жесткоцепных полимеров наиболее важной задачей является нахождение асимптотических характеристик при  $l/d \gg 1$ . Существование дополнительного большего параметра ведет к определенному упрощению задачи о жидких кристаллах на основе жесткоцепных полимеров по сравнению с задачей о низкомолекулярных жидких кристаллах.

Жесткоцепные макромолекулы — не единственный класс полимеров, обладающих способностью к образованию жидкокристаллической фазы. Такая фаза может возникать и в расплавах (реже — в концентрированных растворах) сополимеров, содержащих как гибкие, так и жесткие участки цепи. Как правило, специфика равновесных свойств таких жидких кристаллов выражена в значительно меньшей степени, чем для случая жесткоцепных макромолекул (так как обычно параметр асимметрии жесткого участка цепи не столь велик), однако с точки зрения динамических свойств эти системы остаются весьма своеобразными объектами, сочетающими особенности полимеров и жидких кристаллов. Если для растворов (расплавов) жесткоцепных макромолекул характерно образование нематической и холестерической фаз, то для случая сополимеров часто наблюдается и смектическое упорядочение. Образование слоевой смектической структуры при этом происходит вследствие микрофазного расслоения, аналогичного тому, которое мы рассматривали в п. 27.2. В результате формируются богатые жесткоцепным компонентом слои, разделенные прослойкой гибких участков цепей (подобно рис. 5.16).

В данном параграфе мы изложим основы теории нематического жидкокристаллического упорядочения в разбавленных растворах жесткоцепных макромолекул, которая к настоящему времени лучше всего разработана. О других аспектах статистической физики жидкокристаллических полимеров можно прочитать в обзорной статье [33].

Мы начнем с рассмотрения раствора длинных жестких стержней — одной из наиболее простых систем, в которых может происходить образование нематической фазы.

**28.3.** *Приближение Онсагера в теории нематического упорядочения соответствует второму вириальному приближению для системы асимметричных частиц; для предельного случая раствора длинных тонких стержней это приближение асимптотически точно.*

Первая молекулярная теория нематического упорядочения была

предложена Л. Онсагером в 1949 г. для раствора цилиндрических длинных жестких стержней длины  $L$  и диаметра  $d$  ( $L \gg d$ ). На полимерном языке такая система является моделью раствора предельно жесткоцепных макромолекул, гибкость которых столь незначительна, что она не успевает проявиться на длине  $L$ .

Пусть  $N$  стержней расположены в объеме  $V$ , так что их концентрация есть  $c = N/V$ , а объемная доля стержней в растворе  $\Phi = \pi c L d^2 / 4$ . Будем считать, что раствор стержней атермический, т. е. между стержнями действуют лишь силы отталкивания за счет их взаимной непроницаемости, — в этом случае жидкокристаллическое упорядочение происходит по чисто стерическим причинам. Введем функцию распределения стержней по ориентациям  $f(\mathbf{u})$  (ср. п. 9.4);  $c f(\mathbf{u}) d\Omega_{\mathbf{u}}$  есть число стержней в единице объема с направлениями, лежащими в пределах малого телесного угла  $d\Omega_{\mathbf{u}}$  вокруг направления, которое характеризуется единичным вектором  $\mathbf{u}$ . В изотропном состоянии в силу (9.5)  $f(\mathbf{u}) = \text{const} = 1/4\pi$ ; в нематической фазе  $f(\mathbf{u})$  представляет собой функцию с максимумом вокруг оси анизотропии.

В приближении Онсагера свободная энергия раствора стержней как функционал от  $f(\mathbf{u})$  записывается в виде

$$F = NT \ln \Phi + NT \int f(\mathbf{u}) \ln [4\pi f(\mathbf{u})] d\Omega_{\mathbf{u}} + \\ + NTc \iint f(\mathbf{u}_1) f(\mathbf{u}_2) B(\gamma) d\Omega_{\mathbf{u}_1} d\Omega_{\mathbf{u}_2}. \quad (28.1)$$

Первое слагаемое в формуле (28.1) представляет собой свободную энергию трансляционного движения стержней (ср. (9.4)). Второе слагаемое описывает потери в ориентационной энтропии за счет нематического упорядочения макромолекул — общий метод их вычисления был изложен в п. 9.4; для рассматриваемого случая жестких стержней эти энтропийные потери определяются той же формулой (9.8), что и для цепей шарнирно-сочлененных жестких сегментов. Наконец, третье слагаемое в выражении (28.1) есть свободная энергия взаимодействия стержней во втором вириальном приближении. В этом последнем слагаемом  $B(\gamma)$  есть второй вириальный коэффициент взаимодействия стержней, длинные оси которых, задаваемые единичными векторами  $\mathbf{u}_1$  и  $\mathbf{u}_2$ , составляют между собой угол  $\gamma$ .

Поскольку мы рассматриваем случай, когда взаимодействие стержней сводится к их взаимной непроницаемости, величина  $B(\gamma)$  равна половине объема, исключенного одним стержнем для движения другого (см. (12.4) и (14.8)). Вычисление этого исключенного объема иллюстрируется рис. 5.3; результат имеет вид

$$B(\gamma) = L^2 d |\sin \frac{1}{2} \gamma| \quad (28.2)$$

в согласии с оценкой (13.18).

Таким образом, фундаментальное приближение метода Онсагера заключается в том, что взаимодействие стержней учитывается во втором вириальном приближении; следовательно, этот

метод применим лишь при достаточно малой концентрации раствора стержней. Для количественного определения области применимости приближения Онсагера оценим порядок величины третьего вириального коэффициента  $C$  раствора стержней. В случае стерического взаимодействия коэффициент  $C$  пропорционален объему в фазовом пространстве трех частиц, в котором осуществляется перекрывание каждой из этих частиц с двумя другими [34]. Если в системе трех стержнеобразных макромолекул зафиксировать один из стержней, то тем самым будет исключен объем  $\sim L^2 d$  для движения второго стержня и такой же объем для движения треть-

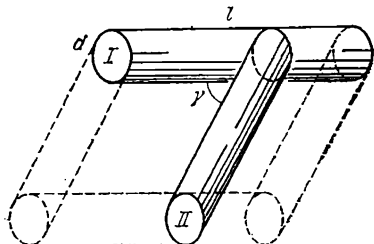


Рис. 5.3. К вычислению второго вириального коэффициента взаимодействия стержнеобразных макромолекул. Изображенная штриховой линией фигура близка к призме толщиной  $d$ ; в ее основании — параллелограмм площадью  $l^2 |\sin \gamma|$ ; объем фигуры близок к  $l^2 d |\sin \gamma|$ . Запрещен для стержня II объем  $2l^2 d |\sin \gamma|$  (по две стороны от стержня I)

его, однако для реализации контакта каждого стержня с каждым (только такие конфигурации дают вклад в  $C$ ) необходимо, чтобы все три стержня лежали приблизительно в одной плоскости—это дает дополнительный фактор малости  $d/L$ . Поэтому для коэффициента  $C$  можно записать оценку (ср. (13.18))

$$C \sim dL^2 \cdot dL^2 \cdot d/L \sim d^3 L^3. \quad (28.3)$$

Более аккуратный расчет дает  $C \sim d^3 L^3 \ln(L/d)$ , т. е. подтверждает оценку (28.3) с точностью до логарифмического фактора.

Второе вириальное приближение для раствора стержней концентрации  $c$  справедливо при условии  $Bc \gg Cc^2$ . Подставляя сюда оценку (28.3) для  $C$  и следующую из (28.2) оценку  $B \sim L^2 d$  для  $B$ , получим условие применимости приближения Онсагера в виде

$$c \ll 1/(Ld^2) \quad \text{или} \quad \Phi \ll 1. \quad (28.4)$$

В п. 28.4 мы увидим, что для предельного случая длинных стержней ( $L \gg d$ ) жидкокристаллический переход происходит как раз при  $\Phi \ll 1$ , поэтому для исследования этого перехода и свойств возникающей анизотропной фазы в пределе  $L \gg d$  (который наиболее интересен с точки зрения применения к жесткоцепным макромолекулам) метод Онсагера является асимптотически точным.

**28.4.** В атермическом растворе стержней длины  $L$  и диаметра  $d$  жидкокристаллическое упорядочение является фазовым переходом первого рода и происходит при объемных долях стержней в растворе  $\Phi \sim d/L \ll 1$ ; возникающая при переходе нематическая фаза является сильноупорядоченной.

Для нахождения равновесной функции распределения необходимо проминимизировать по  $f(u)$  выражение (28.1). Непосредственная минимизация приводит к интегральному уравнению,

которое можно решить лишь численно. Онсагер использовал приближенный вариационный метод с пробной функцией

$$f(u) = \frac{\alpha}{4\pi} \frac{\text{ch}(\alpha \cos \vartheta)}{\text{sh} \alpha}, \quad \int f(u) d\Omega_u = 1, \quad (28.5)$$

где  $\vartheta$  — угол между вектором  $u$  и направлением оси анизотропии, а  $\alpha$  — вариационный параметр. Пробную функцию (28.5) необходимо подставить в выражение (28.1) и минимизировать его по  $\alpha$ . Найденные минимумы при этом будут отвечать возможным фазам (изотропной и нематической). Переход между этими фазами можно исследовать обычным способом, приравнявая давления  $\pi = -F/V + c \partial(F/V)/\partial c$  и химические потенциалы  $\mu = c \partial(F/V)/\partial c$  обеих фаз.

В результате тривиальных по идее, но громоздких математических выкладок получаются следующие выводы.

1. Ориентационное упорядочение в растворе длинных жестких стержней является фазовым переходом первого рода, происходящим при низких концентрациях стержней в растворе ( $\Phi \sim d/L \ll 1$ ), при которых еще применимо второе вириальное приближение.

2. При  $\Phi < \Phi_i$  раствор является изотропным; при  $\Phi > \Phi_a$  он анизотропен, а при  $\Phi_i < \Phi < \Phi_a$  раствор расслаивается на изотропную и анизотропную фазы, причем

$$\Phi_i = 3,34 d/L, \quad \Phi_a = 4,49 d/L, \quad w \equiv \Phi_a/\Phi_i - 1 = 0,34. \quad (28.6)$$

3. Степень упорядоченности возникающей нематической фазы можно характеризовать «параметром порядка»

$$s = \langle 3 \cos^2 \vartheta - 1 \rangle / 2 = (1/2) \int (3 \cos^2 \vartheta - 1) f(u) d\Omega_u. \quad (28.7)$$

В изотропной фазе  $s = 0$ , в полностью ориентированной  $s = 1$ , в промежуточных случаях величина  $s$  изменяется от 0 до 1, принимая тем большие значения, чем выше степень упорядоченности раствора. Вычисление по формуле (28.7) показывает, что для атермического раствора жестких стержней в точке возникновения нематической фазы (т. е. при  $\Phi = \Phi_a$ ) параметр порядка равен

$$s_0 = 0,84, \quad (28.8)$$

т. е. анизотропная фаза является довольно сильно ориентированной.

Подчеркнем, что единственное фундаментальное физическое ограничение метода Онсагера связано со вторым вириальным приближением, т. е. с условием  $\Phi \ll 1$ . Использование вариационной процедуры является лишь способом упростить вычисления. Интегральное уравнение, возникающее при точной минимизации функционала (28.1), может быть решено численно с большой степенью точности; в результате для  $\Phi_i$ ,  $\Phi_a$  и  $s_0$  получаются значения

$$\Phi_i = 3,290 d/L, \quad \Phi_a = 4,223 d/L, \quad s_0 = 0,796. \quad (28.9)$$

Это показывает, что использование вариационного метода приводит к очень небольшой погрешности (около 5 %) при определении характеристик жидкокристаллического перехода.

28.5. В растворах полугибких цепей, для которых длина куновского сегмента, значительно превышая толщину цепи, намного меньше ее полной контурной длины, может происходить нематическое упорядочение; характеристики соответствующего фазового перехода зависят от механизма гибкости полимерной цепи.

Реальные жесткоцепные макромолекулы всегда обладают некоторой конечной гибкостью, поэтому для применения полученных выше результатов к реальным полимерным растворам необходимо проанализировать влияние гибкости цепи на свойства жидкокристаллического перехода.

В зависимости от соотношения полной контурной длины макромолекулы  $L$  и длины эффективного куновского сегмента  $l$  жесткоцепные макромолекулы можно отнести к одному из трех следующих основных классов: а) если длина куновского сегмента настолько велика, что  $l \gg L \gg d$ , то гибкостью полимерной цепи можно пренебречь, и мы приходим к случаю предельно жесткоцепных макромолекул (жестких стержней), рассмотренному выше; б) если  $L \gg l \gg d$ , жесткоцепная макромолекула включает много куновских сегментов и с глобальной точки зрения пребывает в состоянии статистического клубка (такие макромолекулы называются полугибкими); в) разумеется, возможны промежуточные случаи, когда контурная длина макромолекулы и длина куновского сегмента имеют один и тот же порядок величины:  $L \sim l$ .

Во всех трех случаях составляющие раствор молекулы характеризуются значительной асимметрией (так как  $L \gg d$ ,  $l \gg d$ ), поэтому следует ожидать, что нематическая фаза образуется уже в разбавленном растворе. Ниже мы проиллюстрируем влияние гибкости цепи на свойства жидкокристаллического упорядочения на примере раствора полугибких макромолекул ( $L \gg l \gg d$ ). О переходе изотропная фаза — нематик для макромолекул с  $L \sim l$  можно прочитать в обзорной статье [33].

Полугибкие макромолекулы различаются в зависимости от механизма гибкости полимерной цепи. Мы рассмотрим два наиболее хорошо изученных механизма гибкости: свободно-сочлененный (рис. 1.1; цепь представляется в виде последовательности шарнирно-скрепленных длинных жестких стержней длины  $l$  и диаметра  $d$ ,  $l \gg d$ ) и персистентный (рис. 1.2; цепь является однородной цилиндрической упругой нитью с куновским сегментом  $l$  и диаметром  $d$ ,  $l \gg d$ ).

Зададимся вопросом: зависят ли характеристики перехода из изотропной в нематическую фазу от механизма гибкости полугибкой цепи или же только от значений параметров  $l$  и  $d$ ? Для ответа на этот вопрос запишем выражение для свободной энергии атермического раствора полугибких цепей, аналогичное выражению (28.1) для раствора стержней.

Первое слагаемое в данном случае будет отвечать энтропии трансляционного движения макромолекул как целого относительно друг друга. Для длинных полугибких цепей ( $l \gg d$ ) этот вклад в свободную энергию весьма незначителен (ср. с аналогичным



выводом в п. 24.6) и не оказывает существенного влияния на свойства нематического упорядочения, поэтому им можно пренебречь. Таким образом, свободная энергия раствора полугибких макромолекул в приближении Онсагера должна складываться из вклада  $F_{\text{conf}} = -TS\{f(\mathbf{u})\}$ , описывающего энтропийные потери  $S\{f(\mathbf{u})\}$  при ориентационном упорядочении, и свободной энергии  $F_{\text{ster}}$  стерического взаимодействия макромолекул во втором вириальном приближении:

$$F = F_{\text{conf}} + F_{\text{ster}} = -TS\{f(\mathbf{u})\} + F_{\text{ster}}. \quad (28.10)$$

Метод определения энтропийного вклада  $F_{\text{conf}} = -TS\{f(\mathbf{u})\}$  был описан в п. 9.4; там же были получены выражения (9.7) и (9.8) для энтропии  $S\{f(\mathbf{u})\}$  растворов длинных персистентных и свободно-сочлененных макромолекул. Видно, что эти выражения имеют существенно различный вид. Уже отсюда можно сделать вывод о том, что характеристики жидкокристаллического перехода в растворе полугибких цепей зависят не только от значений  $l$  и  $d$ , но и от механизма гибкости полимерной цепи.

Для записи выражения  $F_{\text{ster}}$  заметим, что поскольку для полугибких макромолекул  $l \gg d$ , всегда можно разбить полимерные цепи на участки длины  $\lambda$  такой, что  $d \ll \lambda \ll l$ , и назвать эти участки элементарными звеньями. Определенные таким образом элементарные звенья являются, по сути дела, длинными жесткими стержнями, поэтому второй вириальный коэффициент взаимодействия двух звеньев с ориентациями  $\mathbf{u}_1$  и  $\mathbf{u}_2$  равен  $B_\lambda(\gamma) = \lambda^2 d |\sin \gamma|$  (ср. с. (28.2)). С учетом этого выражение для  $F_{\text{ster}}$  можно записать в виде (ср. с третьим слагаемым в равенстве (28.1))

$$F_{\text{ster}} = N \frac{L}{\lambda} T \frac{4}{\pi} \frac{\Phi}{\lambda d^2} \iint f(\mathbf{u}_1) f(\mathbf{u}_2) \cdot \lambda^2 d |\sin \gamma| d\Omega_{\mathbf{u}_1} d\Omega_{\mathbf{u}_2} \quad (28.11)$$

( $N$  — общее число макромолекул в растворе,  $f(\mathbf{u})$  — функция распределения по ориентациям тангенциальных к цепи единичных векторов  $\mathbf{u}$ ), поскольку  $L/\lambda$  есть число элементарных звеньев в макромолекуле, а  $4\Phi/(\pi\lambda d^2)$  — их концентрация в растворе. Видно, что, как и должно быть, величина  $\lambda$  в выражении (28.11) сокращается, так что окончательно имеем

$$F_{\text{ster}} = N \frac{4}{\pi} T \frac{L\Phi}{d} \iint f(\mathbf{u}_1) f(\mathbf{u}_2) |\sin \gamma| d\Omega_{\mathbf{u}_1} d\Omega_{\mathbf{u}_2}. \quad (28.12)$$

*28.6. В растворах полугибких персистентных макромолекул нематическое упорядочение происходит при больших концентрациях раствора, а возникающая анизотропная фаза является менее упорядоченной, чем для свободно-сочлененных макромолекул с той же длиной куновского сегмента и тем же диаметром цепи.*

Равенства (9.7), (9.8) и (28.12) полностью определяют свободную энергию (28.10) раствора полугибких персистентных или свободно-сочлененных макромолекул как функционал от функции распределения  $f(\mathbf{u})$ . Минимизация  $F$  по  $f(\mathbf{u})$  и все дальнейшие вычисления могут быть проведены в полной аналогии с п. 28.4. В результате приходим к следующим выводам.

1. Для обоих механизмов гибкости ориентационное упорядочение атермического раствора имеет характер фазового перехода первого рода и происходит при малых концентрациях полимера в растворе.

2. При  $\Phi < \Phi_i$  раствор однороден и изотропен, при  $\Phi > \Phi_a$  — однороден и анизотропен, при  $\Phi_i < \Phi < \Phi_a$  расслоен на изотропную и нематическую фазы, при этом  $\Phi_i \sim \Phi_a \sim d/l \ll 1$ .

Для атермического раствора свободно-сочлененных полугибких цепей характеристики жидкокристаллического перехода таковы:

$$\Phi_i = 3,25 d/l, \quad \Phi_a = 4,86 d/l, \quad \omega = 0,50, \quad s_0 = 0,87. \quad (28.13)$$

Сравнивая результаты (28.13) с (28.6) и (28.8), заключаем, что шарнирное связывание стержней в длинные цепи приводит лишь к весьма незначительным изменениям в характеристиках перехода изотропная фаза — нематик: область фазового расслоения немного расширяется, а параметр порядка возникающей ориентационно-упорядоченной фазы немного увеличивается.

Для атермического раствора персистентных полугибких цепей имеем

$$\Phi_i = 10,48 d/l, \quad \Phi_a = 11,39 d/l, \quad \omega = 0,09, \quad s_0 = 0,49. \quad (28.14)$$

Легко видеть, что ориентационное упорядочение в растворе персистентных цепей происходит при существенно больших концентрациях, чем в растворе свободно-сочлененных макромолекул (при тех же величинах параметров  $d$  и  $l$ ). Кроме того, относительный скачок концентрации полимера в растворе при переходе, а также параметр порядка при возникновении жидкокристаллической фазы оказываются в этом случае значительно меньшими.

Эти различия обусловлены различной формой записи выражений (9.7) и (9.8) для энтропийных потерь от ориентационного упорядочения персистентных и свободно-сочлененных цепей (так как выражение (28.12) для  $F_{ster}$  одинаково в обоих случаях). Анализ формул (9.7) и (9.8), который мы рекомендуем читателю провести самостоятельно, показывает, что в случае сильного ориентационного упорядочения (например, при больших значениях  $\alpha$  в формуле (28.5)) энтропийные потери для персистентного механизма гибкости оказываются существенно большими, чем для свободно-сочлененного. Физический смысл этого прост: для ориентации сегмента свободно-сочлененной цепи в пределах телесного угла  $\Delta\Omega$  достаточно его один раз направить в соответствии с заданной ориентацией; та же процедура для эффективного сегмента персистентной цепи при  $\Delta\Omega \ll 1$  требует многократной корректировки направления цепи. Именно поэтому персистентные цепи оказываются труднее ориентировать: нематическое упорядочение происходит при больших концентрациях раствора, а возникающий параметр порядка оказывается меньшим, чем для случая свободно-сочлененных цепей.

*28.7. С ростом ориентационного упорядочения в растворе персистентных цепей растет и средний размер цепи вдоль оси упо-*

рядочения, т. е. макромолекулы разворачиваются; для раствора свободно-сочлененных цепей ориентация не сопровождается разворачиванием макромолекул.

Различие в характере нематического упорядочения в растворах полугибких макромолекул с разными механизмами гибкости проявляется не только в термодинамических характеристиках самого фазового перехода, но и в конформациях полимерных цепей в жидкокристаллической фазе. Рассмотрим, например, вопрос о среднем квадратичном расстоянии между концами полимерной цепи вдоль направления оси упорядочения,  $\langle R_z^2 \rangle$ , для свободно-сочлененного и персистентного механизмов гибкости.

Легко видеть, что в этих двух случаях ориентация цепи в нематической фазе должна по-разному отражаться на величине  $\langle R_z^2 \rangle$ : в случае предельно ориентированного раствора ( $s = 1$ ) каждый сегмент свободно-сочлененной цепи может принимать два противоположных направления, благодаря чему  $\langle R_z^2 \rangle = Ll$ , тогда как персистентная цепь должна распрямиться полностью, т. е.  $\langle R_z^2 \rangle = L^2$ . Поэтому естественно ожидать, что и при конечной степени упорядоченности раствора ( $s < 1$ ) будет наблюдаться аналогичное различие. Ориентация раствора свободно-сочлененных цепей не приводит к разворачиванию цепей вдоль оси упорядочения ( $\langle R_z^2 \rangle < Ll$ ) из-за эквивалентности противоположных направлений и возможности резкого изменения направлений в точках шарнирного сочленения. В то же время для раствора персистентных цепей ориентация ведет к существенному разворачиванию цепей. Действительно, в силу континуального характера персистентной цепи для перехода к противоположному направлению необходимо реализовать все промежуточные ориентации цепи, что для сильноупорядоченного раствора весьма невыгодно — самосогласованное поле, возникающее в таком растворе, стремится ориентировать все макромолекулы вдоль оси упорядочения. Поэтому величина  $\langle R_z^2 \rangle$  должна существенно возрастать при приближении параметра порядка раствора к единице:  $s \rightarrow 1$ . Количественный расчет подтверждает эти качественные соображения и показывает экспоненциальный характер возрастания величины  $\langle R_z^2 \rangle$  для персистентной модели при  $s \rightarrow 1$ .

**28.8.** При наличии сильного притяжения сегментов область фазового расслоения, отвечающая нематическому упорядочению, существенно расширяется; в этом случае возможно также сосуществование двух различных нематических фаз.

До сих пор речь шла исключительно об атермических полимерных растворах; в этом случае нематическое упорядочение происходит при малых концентрациях жесткоцепного полимера. При попытке учесть влияние сил притяжения между макромолекулами на свойства жидкокристаллического перехода сразу же возникает проблема, связанная с тем, что отслаивающаяся анизотропная фаза может быть очень концентрированной и второе вириальное приближение Онсагера для ее описания неприменимо. Следовательно, для рассмотрения нематического упорядочения с учетом

сил притяжения сегментов изложенная выше теория должна быть обобщена на случай высоких концентраций полимера в растворе. Об одной из возможностей такого обобщения можно прочитать в работе [33]; не останавливаясь здесь на этом подробно, приведем лишь качественный вид получающихся фазовых диаграмм.

На рис. 5.4 показаны фазовые диаграммы для жидкокристаллического перехода в растворе жестких стержней в переменных

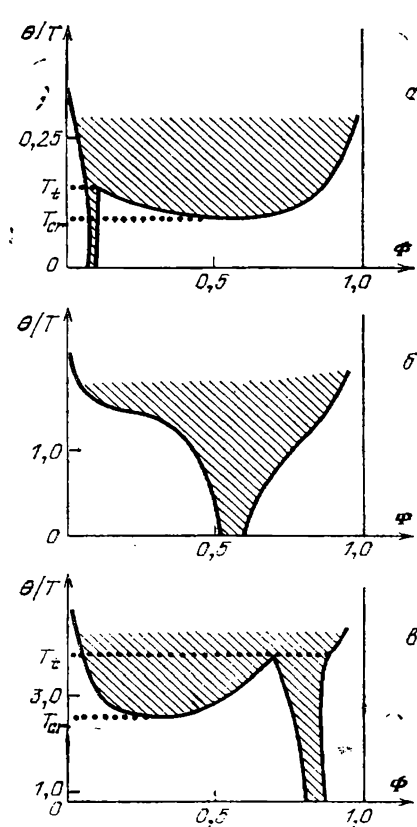


Рис. 5.4. Диаграммы состояний жидкокристаллического раствора стержнеобразных макромолекул различной длины

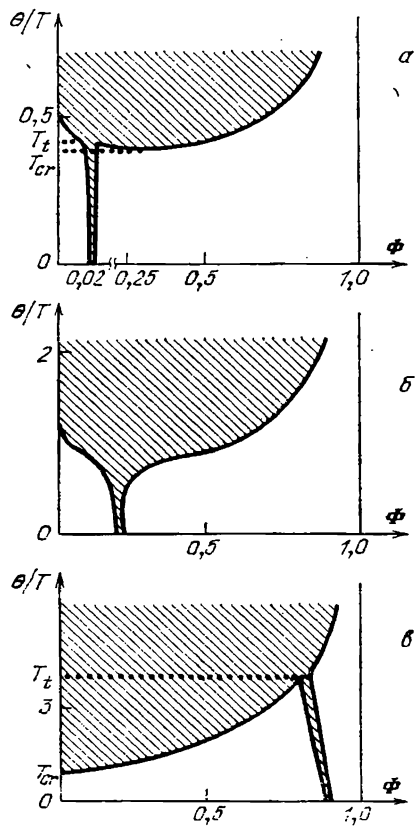


Рис. 5.5. Диаграммы состояний жидкокристаллического раствора персистентных макромолекул различной жесткости

$\theta/T$ ,  $\Phi$  для нескольких значений параметра асимметрии  $L/d$  ( $\theta$  есть температура обращения в нуль осмотического второго вириального коэффициента, т. е.  $\theta$ -температура). При больших  $L/d$  фазовая диаграмма имеет характерную форму, показанную на рис. 5.4а. В области относительно высоких температур мы имеем узкий коридор

дор фазового расслоения на изотропную и анизотропную фазы, лежащий в области разбавленного раствора. Напротив, при низких температурах область фазового расслоения очень широкая, причем сосуществуют изотропная практически полностью разбавленная и концентрированная сильноанизотропная фаза. Эти два режима разделены интервалом между температурой тройной точки  $T_t$  и критической температурой  $T_{cr}$  ( $T_{cr} > T > T_t$ ), в котором есть две области фазового расслоения: между изотропной и нематической фазами и между двумя нематическими фазами с разной степенью анизотропии. Температуры  $T_t$  и  $T_{cr}$  существенно превышают  $\theta$ -температуру.

С убыванием отношения  $L/d$  интервал между  $T_{cr}$  и  $T_t$  становится уже и пропадает при  $(L/d)_{cr1} \approx 15$ . При  $L/d < 15$  на фазовой диаграмме нет критической и тройной точек (рис. 5.4б) и можно говорить лишь о температуре кроссовера  $T_{cross}$  между узким высокотемпературным коридором фазового расслоения и очень широкой низкотемпературной областью расслоения. Температура  $T_{cross}$  уменьшается с убыванием  $L/d$ ; при  $(L/d)_{cr2} \approx 3,5$ , когда эта температура становится ниже  $\theta$ -точки, ситуация качественно меняется еще раз: теперь мы имеем тройную и критическую точки, отвечающие дополнительному фазовому переходу между двумя изотропными фазами (рис. 5.4в). Физический смысл этого результата достаточно очевиден: при малых значениях параметра асимметрии свойства раствора стержней должны приближаться к свойствам раствора изотропных частиц, в частности при достаточно низких температурах должна существовать область обычного изотропно-жидкого фазового разделения (п. 24.6).

Если теперь от раствора жестких стержней перейти к раствору полугибких свободно-сочлененных макромолекул, то оказывается, что с уменьшением отношения  $l/d$  фазовые диаграммы для этого случая претерпевают ту же последовательность изменений, что и на рис. 5.4, причем

$$(l/d)_{cr1} \approx 20, \quad (l/d)_{cr2} \approx 6,8.$$

Та же ситуация и для раствора полугибких цепей с персистентным механизмом гибкости (рис. 5.5). Критические значения параметра асимметрии для этого случая таковы:  $(l/d)_{cr1} \approx 125$ ;  $(l/d)_{cr2} \approx 50$ . Это означает, что в растворе персистентных цепей обычное изотропно-жидкое фазовое расслоение должно иметь место даже для случая макромолекул с довольно высокой степенью жесткости ( $l/d \leq 50$ ). Более того, как видно из сравнения рис. 5.4 и 5.5, все характеристические температуры ( $T_{cr}$ ,  $T_t$ ) для раствора персистентных цепей оказываются существенно ниже, чем для раствора стержней с тем же параметром асимметрии. Таким образом, и при наличии сил притяжения получить ориентационно-упорядоченную фазу в растворе персистентных цепей гораздо труднее, чем в соответствующем растворе жестких стержней или свободно-сочлененных цепей.

## § 29. Высокоэластичность полимерных сеток

*29.1. Сетчатые полимеры могут обладать свойством высокоэластичности, т. е. способностью к очень большим деформациям, сохраняющим даже в сильнонелинейной области упругий (обратимый) характер.*

Как уже отмечалось во введении, полимерная сетка (или гель) в простейшем случае представляет собой совокупность цепных макромолекул, химически соединенных друг с другом ковалентными связями и образующих благодаря этим соединениям единый пространственный каркас.

Наиболее яркая особенность полимерных гелей — свойство высокоэластичности, которым обладают все сетки, если только они не чрезмерно густо сшиты. Свойство высокоэластичности состоит в том, что тело может претерпевать очень большие (нелинейные) деформации и при этом сохраняет упругость, т. е. способность к восстановлению недеформированного первоначального размера и формы после снятия внешней нагрузки. Это свойство хорошо всем известно на примере обычных резин, для которых пределы упругости часто отвечают деформации в десятки, а иногда и в сотни процентов.

Подчеркнем, что от обычных (низкомолекулярных) твердых тел высокоэластические полимеры существенно отличаются, прежде всего тем, что упругость они сохраняют и в той области, где взаимосвязь деформации и напряжения уже сильно нелинейна, тогда как для обычных твердых тел линейность (т. е. закон Гука) утрачивается примерно тогда же, когда деформации перестают быть упругими.

Наконец, отметим еще, что при адиабатическом деформировании высокоэластического полимера его температура, как правило, заметно увеличивается. Это обстоятельство наводит на мысль о главенствующей роли энтропийных факторов в природе высокоэластичности; ниже мы убедимся, что упругость полимерных сеток действительно определяется конформационной энтропией цепей.

*29.2. Классическая теория высокоэластичности основана на предположениях о фантомности и гауссовой статистике цепей, образующих сетку.*

Высокоэластичность — одно из наиболее известных и часто используемых на практике свойств полимерных материалов, поэтому построение молекулярной теории нелинейной высокоэластичности полимерных сеток явилось одной из основных задач статистической физики макромолекул с самого начала ее развития.

Классическая теория высокоэластичности была развита в 40-х годах нашего века независимо рядом авторов (Х. Джеймс и Е. Гут, Ф. Уолл, Л. Трилор, П. Флори); подробный обзор результатов классической теории дан в книге [35].

Основным упрощением классической теории является пренебрежение топологическими ограничениями на конформации цепей

сетки: предполагается, что каждая субцепь сетки \*), хотя и сильно перепутана с окружающими цепями, может с одинаковой вероятностью принимать любую конформацию, совместимую с данным расстоянием между концами, т. е. между ограничивающими субцепь шивками с другими цепями или точками ветвления. Это соответствует предположению о фантомности субцепей (п. 11.1).

Дополнительное упрощение классической теории состоит в том, что фантомные субцепи считаются гауссовыми. Это предположение отчасти можно оправдать тем, что полимерные сетки являются обычно довольно концентрированными системами, а в концентрированном полимерном растворе, как мы знаем из теоремы Флори (п. 24.2), цепи действительно подчиняются гауссовой статистике.

Ввиду простоты классической теории удобно сначала изложить ее позитивное содержание; затем мы вернемся к обсуждению условий применимости этой теории.

**29.3.** *В классической теории упругость полимерной сетки объясняется энтропийными потерями при растяжении субцепей, а свойство высокоэластичности не слишком густой сетки — малостью модуля упругости и большим пределом упругости длинных гауссовых субцепей.*

Если сетка состоит из фантомных гауссовых субцепей, то упругость ее, очевидно, имеет чисто энтропийную природу и возникает за счет того, что при деформации сетки соответствующим образом изменяются и положения точек ветвления, т. е. расстояния между концами субцепей, а это приводит к обеднению набора возможных конформаций совокупности субцепей и к проигрышу конформационной энтропии. Энтропийную упругость отдельной гауссовой цепочки мы обсуждали в п. 8.1; было показано, что для  $N$ -звенной цепи ( $N \gg 1$ ) модуль упругости мал ( $\sim 1/N$ ), а предел упругости очень велик (поскольку расстояние между концами у свободного ненапряженного клубка  $\sim N^{1/2}$ , а у вытянутой цепи  $\sim N \gg N^{1/2}$ ). Очевидно, что уже эти обстоятельства качественно объясняют упомянутые выше основные особенности высокоэластического поведения; из них ясно также, что высокоэластичностью может обладать только такая сетка, в которой концентрация точек ветвления или шивок невелика, т. е. субцепи длинные.

Перейдем теперь к изложению количественной стороны классической теории высокоэластичности.

**29.4.** *Классическая теория высокоэластичности дает вполне определенную нелинейную зависимость напряжения от деформации для каждого типа деформаций (растяжение — сжатие, сдвиг и т. д.), причем результат оказывается универсальным — напряжение не зависит ни от каких молекулярных параметров цепи, а определяется только температурой и плотностью шивок.*

---

\*) Под субцепью полимерной сетки здесь и в дальнейшем мы будем понимать полимерную цепь, соединяющую две точки ветвления (или, в зависимости от способа получения сетки, две шивки; см. приложение к данному параграфу). При этом имеется в виду, что субцепь не проходит через другие точки ветвления, кроме тех, которые ее ограничивают.

Вычислим свободную энергию упругой деформации полимерной сетки с учетом сделанных выше предположений классической теории. Пусть образец полимерной сетки подвергся деформации, в результате чего его размеры в направлениях осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  изменились соответственно в  $\lambda_x$ ,  $\lambda_y$ ,  $\lambda_z$  раз. Простейшее предположение состоит в том, что система точек, где расположены ветвления (или сшивки), деформируется аффинно вместе с образцом сетки. Это значит, что если вектор, соединяющий концы какой-либо субцепи, до деформации был равен  $\mathbf{R}_0$ , т. е. имел компоненты  $(\mathbf{R}_0)_x$ ,  $(\mathbf{R}_0)_y$ ,  $(\mathbf{R}_0)_z$ , то после деформации компоненты соответствующего вектора  $\mathbf{R}$  определяются соотношениями  $(\mathbf{R})_i = \lambda_i (\mathbf{R}_0)_i$ ,  $i = x, y, z$ . Предположение аффинности в сформулированном виде означает пренебрежение флуктуациями положений точек ветвления и потому не выполняется точно, однако оказывается, что вносимые при этом погрешности не влияют на окончательное выражение для свободной энергии деформированной сетки (подробнее см. [35]).

Статистика каждой субцепи по сделанному предположению гауссова (п. 29.2), поэтому изменение свободной энергии субцепи при деформации полимерной сетки дается формулой (8.1), т. е.

$$\begin{aligned} \Delta F(\mathbf{R}) &= F(\mathbf{R}) - F(\mathbf{R}_0) = (3T/2Ll) \sum_i [(R)_i^2 - (\mathbf{R}_0)_i^2] = \\ &= (3T/2Ll) \sum_i (\lambda_i^2 - 1) (\mathbf{R}_0)_i^2, \end{aligned} \quad (29.1)$$

где  $L$  — контурная длина субцепи,  $l$  — длина ее куновского сегмента, а суммирование ведется по всем декартовым компонентам  $i = x, y, z$ . Чтобы получить изменение свободной энергии всей полимерной сетки  $\Delta F$ , выражение (29.1) нужно просуммировать по всем субцепям сетки, т. е., другими словами, усреднить по всем возможным значениям  $\mathbf{R}_0$  и умножить на полное число субцепей в сетке  $\nu V$ , где  $V$  — объем образца, а  $\nu$  — число субцепей в единице объема:

$$\Delta F = (3T\nu V/2l) \sum_i (\lambda_i^2 - 1) \langle (\mathbf{R}_0)_i^2 / L \rangle. \quad (29.2)$$

Если учесть, что для гауссовой статистики

$$\langle \mathbf{R}_0^2 / L \rangle = \sum_i \langle (\mathbf{R}_0)_i^2 / L \rangle = l \quad (29.3)$$

и что в недеформированном образце все три координатных направления равноправны, получим  $\langle (\mathbf{R}_0)_i^2 / L \rangle = l/3$  и

$$\Delta F = T\nu V \sum_i (\lambda_i^2 - 1)/2 = T\nu V (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)/2. \quad (29.4)$$

Подчеркнем, что полученное соотношение (29.4), а вслед за ним и все выводы классической теории высокоэластичности оказываются универсальными — не зависят ни от деталей структуры субцепей, ни от их длин, ни от длины куновского сегмента. Анализируя приведенный выше вывод, легко заключить, что этот универсальный результат является прямым следствием двух сле-



данных предположений—о гауссовой статистике и фантомности субцепей.

Применим соотношение (29.4) для определения зависимости между напряжением и деформацией при одноосном растяжении или сжатию полимерной сетки. Как правило, обычные полимерные вещества относительно слабо поддаются всестороннему сжатию. Это означает, что при одноосном растяжении сетки ее объем практически не меняется: растяжение (сжатие) вдоль оси  $x$  в  $\lambda$  раз приводит к сжатию (растяжению) вдоль осей  $y$  и  $z$  в  $\lambda^{1/2}$  раз. Поэтому в данном случае  $\lambda_x = \lambda$ ,  $\lambda_y = \lambda_z = \lambda^{-1/2}$  и из соотношения (29.4) получаем

$$\Delta F = T\nu V (\lambda^2 + 2/\lambda - 3)/2. \quad (29.5)$$

Отсюда определим напряжение  $\tau$ , т. е. силу упругости на единицу площади недеформированного поперечного сечения образца:

$$\tau = \frac{1}{A} \frac{\partial(\Delta F)}{\partial D} = \frac{1}{V} \frac{\partial(\Delta F)}{\partial \lambda} = T\nu \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (29.6)$$

( $A$ —площадь поперечного сечения недеформированного образца,  $D$ —длина деформированного образца). Как и должно быть, напряжение оказалось пропорциональным температуре, потому что упругость в обсуждаемой модели имеет чисто энтропийную природу.

Формула (29.6) является одним из основных результатов классической теории высокоэластичности полимерных сеток. Важно то, что эта формула предсказывает не только модуль упругости в области линейной зависимости напряжения от деформации\*), но и нелинейные свойства.

Формула (29.6), а также подобные формулы классической теории высокоэластичности для других типов деформаций (кручения, двухосного растяжения, сдвига и т. д.) во многих случаях довольно хорошо согласуются с опытом. И числовые значения упругих модулей, и их зависимость от температуры, и вид нелинейной зависимости напряжения от деформации—все это во многих случаях подтверждается с удовлетворительной точностью. Легко понять, что причина относительного успеха простой классической теории связана с отмечавшейся универсальностью соотношения (29.4), т. е. по сути дела с тем, что высокоэластичность сеток обусловлена крупномасштабными свойствами целых цепочек, а не мелкомасштабными особенностями химического строения и взаимодействий отдельных атомных групп и звеньев.

Однако в целом классическая теория должна рассматриваться лишь как первое приближение, поскольку для большинства сеток она нуждается в тех или иных поправках, иногда весьма существенных. Обсуждение пределов применимости классической теории, отклонений от нее и соответствующих усовершенствован-

---

\*) Относительное растяжение образца равно, очевидно,  $\lambda - 1$ ; если  $(\lambda - 1) \ll 1$ , то (29.6) дает линейный «закон Гука»  $\tau \cong 3T\nu(\lambda - 1)$ , т. е. коэффициент линейной упругости равен  $3T\nu$ .

ных теоретических подходов удобно начать с общего вопроса о взаимосвязи свойств сетки со способом ее приготовления.

*29.5. Структура и свойства полимерной сетки существенно зависят от условий и способа ее приготовления.*

В § 26 мы показали, что равновесные свойства раствора линейных полимерных цепей определяются такими его параметрами, как концентрация, термодинамическое качество растворителя (температура), длина и гибкость цепей, но не зависят от условий и способа синтеза макромолекул. Для полимерных сеток ситуация прямо противоположная—свойства сетки зависят не только от условий, в которых она находится в данный момент, но и от тех условий, при которых она была приготовлена, а также от способа приготовления.

Причина этого проста. Прежде всего, при ковалентном «сшивании» фиксируется расположение «сшивок» или разветвлений на всех цепях сетки, другими словами—фиксируются длины и количество как субцепей, соединяющих узлы сетки, так и количество цепочек, присоединенных к основному каркасу сетки лишь одним концом. Кроме того, при синтезе сетки фиксируется ее топологическая структура: поскольку полимерные цепи не могут проходить «друг сквозь друга» без разрыва (п. 11.1), то, соединяясь в единый пространственный каркас, они фиксируют топологию своего расположения относительно друг друга. Топологическая структура остается неизменной при всех процессах, происходящих с сеткой, если только при этих процессах не разрываются ковалентные связи.

Таким образом, можно сказать, что полимерная сетка хранит память об условиях и способе своего приготовления. Соответственно ниже мы будем обсуждать отдельно свойства сеток, приготовленных различными способами.

*29.6. Гауссова статистика субцепей характерна для сухой (не содержащей растворителя) сетки, приготовленной сшиванием цепей расплава, для сжатия и слабого растяжения такой сетки удовлетворительна классическая теория высокоэластичности; при других способах приготовления сетки статистика субцепей не обязана быть гауссовой.*

Рассмотрим простейший способ получения полимерной сетки: пусть в некоторый момент времени мы имели обычный полимерный расплав и произвели быстрое сшивание макромолекул этого расплава (химическими агентами или ионизирующим излучением). В силу теоремы Флори (п. 24.2) до сшивания конформации макромолекул расплава отвечали гауссову клубку. При быстром сшивании структура фиксируется, и ансамбль субцепей сетки, естественно, сохраняет имевшуюся у него гауссову статистику, а именно это и использовалось в формулах (29.2) и (29.3) при усреднении по всем субцепям сетки.

По-видимому, субцепи можно приближенно считать гауссовыми клубками и в том случае, когда сухая сетка готовится из расплава мономеров в присутствии мультифункциональных звеньев.

При других способах приготовления сетки статистика субцепей, разумеется, отнюдь не обязана оказаться гауссовой. Например, предположим, что сетка получена путем быстрого сшивания цепей полуразбавленного полимерного раствора с последующим удалением растворителя. Поскольку степень перепутанности цепей в полуразбавленном растворе существенно меньше, чем в расплаве, и эта степень перепутанности фиксируется при сшивании, то после удаления растворителя субцепи сетки должны принять «частично сегрегированные» конформации (рис. 5.6), чтобы обеспечить меньшую степень перепутанности (т. е. меньший порядок топологического зацепления каждой субцепи с окружающими), чем это характерно для гауссовых конформаций субцепей.

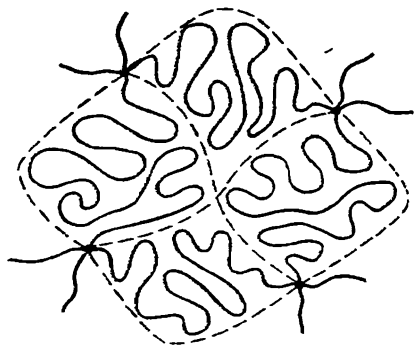


Рис. 5.6. Структура полимерной сетки, приготовленной сшиванием в полуразбавленном растворе с последующим удалением растворителя

Если полимерная сетка находится в растворителе, то статистические свойства составляющих ее субцепей будут, естественно, меняться при изменении качества растворителя. Так, например, если синтезировать сетку быстрым сшиванием цепей расплава, чтобы исходная статистика субцепей была гауссовой, а затем ввести в систему хороший растворитель, то в конформациях субцепей проявится эффект исключенного объема, и статистика станет отвечать не гауссовым, а набухшим клубкам. Напротив, при добавлении  $\theta$ -растворителя к «частично сегрегированной» сетке типа изображенной на рис. 5.6 набухание поведет к приближению статистики к гауссовой.

Список подобных примеров легко продолжить, но уже из сказанного ясно, что гауссова статистика субцепей, предполагаемая в классической теории, характерна отнюдь не для всех типов полимерных сеток.

**29.7.** *Классическая зависимость напряжения от деформации может быть использована для описания относительно быстрого сжатия или растяжения набухших полимерных сеток или сеток, приготовленных в присутствии растворителя; для этого в классическую зависимость  $\tau(\lambda)$  должен быть введен феноменологический коэффициент — фронтфактор.*

Предположим, что полимерная сетка приготовлена сшиванием макромолекул расплава или каким-либо другим способом, при котором в сухом состоянии (без растворителя) статистика субцепей гауссова. При набухании такой сетки в хорошем растворителе статистические свойства субцепей изменяются (п. 29.6), поэтому для описания зависимости напряжения от деформации набухшей сетки классическая теория высокоэластичности (п. 29.4)

непосредственно использована быть не может. Обсудим, какие модификации должны быть внесены в классическую теорию в данном случае.

Вообще говоря, при деформации набухшей сетки изменится не только энтропия составляющих сетку субцепей, но и концентрация звеньев в сетке, т. е. энергия межцепного взаимодействия. Однако изменения концентрации звеньев происходят чрезвычайно медленно, что соответствует медленному установлению равновесия между молекулами растворителя, находящимися в пределах сетки и вне ее; для типичных случаев соответствующее характерное время может достигать многих часов [35]. Поэтому если эксперименты по упругой деформации набухших сеток проводятся достаточно быстро (что мы и будем предполагать в данном пункте), то для их анализа можно учитывать лишь энтропийный фактор.

Пусть в результате контакта с растворителем размеры сетки увеличились в  $\alpha$  раз по отношению к размерам сухой сетки. В рамках предположения аффинности (п. 29.4) мы должны считать, что во столько же раз увеличились и радиусы-векторы  $\mathbf{R}$  между концами субцепей. Поэтому функция распределения для  $\mathbf{R}$  в набухшем состоянии должна иметь вид (ср. с (4.2))

$$P(\mathbf{R}) = (3\alpha^2/2\pi Ll)^{3/2} \exp(-3\alpha^2 \mathbf{R}^2/2Ll). \quad (29.7)$$

Записывая равенство, аналогичное (8.1) для данной функции  $P(\mathbf{R})$ , и проводя для этого случая те же рассуждения, что и в п. 29.4, получим для изменения свободной энергии набухшей сетки при ее деформации вместо (29.4) соотношение

$$\Delta F = T\nu V\alpha^2 (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)/2. \quad (29.8)$$

Для напряжения  $\tau$  при одноосном растяжении—сжатии получаем отсюда (ср. с (29.6))

$$\tau = T\nu\alpha^2 (\lambda - \lambda^{-2}). \quad (29.9)$$

Фактор  $\alpha^2$ , появившийся в этой зависимости, получил название фронтфактора. Он определяет увеличение напряжения (при тех же значениях  $\lambda$  и концентрации субцепей  $\nu$ ) для набухших сеток. Что касается самого вида зависимости  $\tau(\lambda)$ , то она для набухших и сухих сеток совпадает (ср. (29.6) и (29.9)).

Выше речь шла о сетках, полученных в сухом состоянии (сшиванием или при синтезе в присутствии мультифункциональных мономеров). В п. 29.6 уже отмечалось, что в общем случае произвольных условий синтеза (например, для сеток, приготовленных в присутствии растворителя) статистику субцепей в сухом состоянии уже нельзя считать гауссовой, поэтому формула (29.1), строго говоря, неверна. Однако точный учет зависимости статистических свойств субцепей от условий синтеза явился бы превышением точности рассматриваемой здесь классической теории, которая, напомним, исходит из представления о фантомно-

сти субцепей. Поэтому обычно для анализа упругих свойств сеток в общем случае используют следующий приближенный метод.

Выберем такое (вообще говоря, набухшее) состояние полимерной сетки, в котором статистика субцепей ближе всего к гауссовой, и назовем его состоянием начала отсчета. Для сеток, которые мы рассматривали выше, состояние начала отсчета—это состояние сухой сетки. В то же время, если сетка получена быстрым сшиванием в  $\theta$ -растворителе, то состоянием начала отсчета естественно считать исходное состояние набухшей сетки, а в сухом состоянии субцепи должны принимать существенно не-гауссову конформацию, изображенную на рис. 5.5. В общем случае при синтезе сетки в присутствии растворителя состояние начала отсчета соответствует набухшей сетке, причем степень набухания тем больше, чем больше объемная доля растворителя при синтезе. Вместе с тем, следует подчеркнуть, что объемная доля растворителя при синтезе сетки, вообще говоря, не равна объемной доле растворителя в состоянии начала отсчета.

Предполагая статистику субцепей в состоянии начала отсчета приближенно гауссовой, мы можем для этого состояния повторить все рассуждения п. 29.4 и для зависимости  $\tau(\lambda)$  при одноосном растяжении—сжатии получить выражение (29.6). Если же сетка находится в набухом или сжатом состоянии относительно начала отсчета (в  $\alpha$  раз), то, проделав вычисления, аналогичные проведенным выше в настоящем пункте (формулы (29.7), (29.8)), получим зависимость (29.9).

Таким образом, в рамках излагаемого приближенного подхода классической теории соотношение (29.9) сохраняется и в общем случае, причем фронтфактор  $\alpha^2$  приобретает смысл квадрата коэффициента набухания (или сжатия) исходных линейных размеров деформируемой полимерной сетки относительно размеров в состоянии начала отсчета.

*29.8. Отклонения зависимости напряжения сетки от деформации от классического закона при растяжении описываются феноменологической формулой Муни—Ривлина; для типичных полимерных сеток поправки Муни—Ривлина обусловлены топологическими ограничениями на конформации субцепей.*

Итак, путем введения фронтфактора можно приближенно учесть зависимость свойств сеток от условий их приготовления. При этом теория предсказывает, что при одноосном растяжении—сжатии сеток зависимость напряжения от относительной деформации остается классической:  $\tau \sim \lambda - \lambda^{-2}$ . Насколько хорошо выполняется это предсказание?

Оказывается, что для большинства сеток (в том числе даже для тех, у которых статистика субцепей в исходном недеформированном состоянии гауссова) классическая зависимость  $\tau(\lambda)$  согласуется с опытом с точностью не хуже 10% лишь при  $0,4 < \lambda < 1,2$ ; при  $\lambda > 1,2$  соотношение (29.9) дает сильно завышенные значения  $\tau$  (рис. 5.7). М. Муни (1940) и Р. Ривлин (1948) предложили эмпирическую формулу, которая, как правило, поз-

воляет достаточно точно описать зависимость  $\tau(\lambda)$  при одноосном растяжении:

$$\tau = 2(\lambda - \lambda^{-2})(C_1 + C_2\lambda^{-1}) \text{ при } \lambda > 1, \quad (29.10)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  называются константами Муни—Ривлина.

Согласно современным представлениям поправки Муни—Ривлина обусловлены в основном топологическими ограничениями доступных конформаций субцепей сетки, а в густосшитых сетках—еще и анизотропией взаимодействия ориентирующихся при

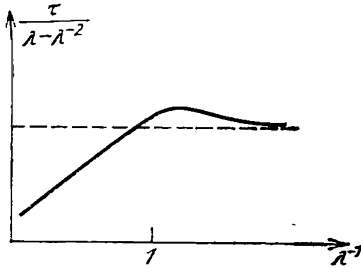


Рис. 5.7. Типичная зависимость  $\tau(\lambda)$ , наблюдаемая в экспериментах по одноосному растяжению—сжатию полимерных сеток, представленная в так называемых координатах Муни—Ривлина:  $\tau/(\lambda - \lambda^{-2})$  и  $\lambda^{-1}$ . В этих координатах результат классической теории соответствует штриховой прямой, параллельной оси абсцисс

деформации субцепей. Однако детальная микроскопическая теория этих эффектов еще не построена.

**29.9.** *Размеры образца полимерной сетки, находящейся в растворителе, определяются балансом энтропийной упругости и энергии объемных взаимодействий; при переходе через  $\theta$ -область по мере ухудшения качества растворителя размеры сетки резко уменьшаются (сетка коллапсирует).*

Помимо деформационных свойств важной характеристикой полимерной сетки является ее равновесный размер при всестороннем набухании в растворителях различного качества. Этот размер определяется балансом свободной энергии  $F_{e1}$ , связанной с энтропийной упругостью субцепей сетки, и свободной энергией  $F_{int}$  объемных взаимодействий звеньев в сетке при данной степени набухания (ср. п. 13.2). Для определения  $F_{e1}$  удобно выбрать в качестве исходного обсуждавшееся выше состояние начала отсчета. Изменение свободной энергии  $\Delta F_{e1}$  при набухании образца сетки в  $\alpha$  раз ( $\alpha < 1$  соответствует сжатию) относительно этого состояния можно получить полностью аналогично тому, как это было сделано в п. 29.4; совпадают и конечные результаты, если в соотношении (29.4) положить  $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = \alpha$ :

$$\Delta F_{e1} = (3/2) T\nu V (\alpha^2 - 1). \quad (29.11)$$

Для определения  $F_{int}$  предположим для простоты, что набухание сетки столь значительно, что объемная доля полимера в сетке намного меньше единицы. Тогда можно воспользоваться вириальным разложением и записать (ср. (12.3))

$$F_{int} = T\nu N (Bn + Cn^2), \quad (29.12)$$

где  $N$ —число звеньев в субцепи,  $B$  и  $C$ —второй и третий ви-

риальные коэффициенты взаимодействия звеньев,  $n$  — концентрация звеньев в сетке. Обозначим концентрацию звеньев в состоянии начала отсчета через  $n_0$ ; тогда  $n = n_0/\alpha^3$ , и для изменения  $F_{\text{int}}$  при набухании в  $\alpha$  раз относительно состояния начала отсчета имеем

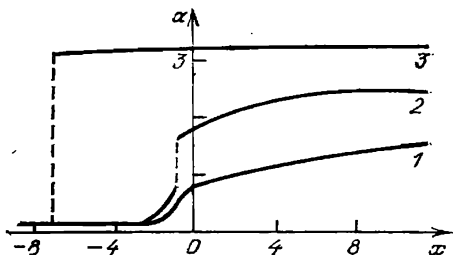
$$\Delta F_{\text{int}} = T\nu VN [B(n - n_0) + C(n^2 - n_0^2)] = \\ = T\nu VN [Bn_0(\alpha^{-3} - 1) + Cn_0^2(\alpha^{-6} - 1)]. \quad (29.13)$$

Для определения равновесного коэффициента набухания  $\alpha$  сумму  $\Delta F = \Delta F_{\text{el}} + \Delta F_{\text{int}}$  следует проминимизировать по  $\alpha$  (п. 15.1). В результате получаем уравнение

$$\alpha^5 - y/\alpha^3 = x, \quad (29.14)$$

где  $y = 2Cn_0^2N$ ,  $x = Bn_0N$  (ср. уравнение (13.5), определяющее параметр набухания индивидуальной макромолекулы). Соотношение

Рис. 5.8. Кривая 1 — зависимость  $\alpha(x)$ , задаваемая соотношением (29.14), при  $y = 0,1$ . Кривые 2, 3 — соответствующие зависимости для заряженных сеток, задаваемые формулой (30.41), при  $y = 0,1$ ,  $\lambda = 4$  и  $s = 6$  (кривая 2),  $s = 12$  (кривая 3)



(29.14) неявным образом задает функцию  $\alpha = \alpha(x, y)$ . Зависимость коэффициента набухания  $\alpha$  от параметра  $x$ , определяющего качество растворителя ( $x > 0$  — хороший растворитель,  $x < 0$  — плохой растворитель,  $x = 0$  —  $\theta$ -растворитель), для типичного значения  $y = 0,1$  представлена на рис. 5.8.

В пределе очень хорошего растворителя имеем  $\alpha \sim x^{1/5} \sim (Bn_0N)^{1/5}$ , т. е.  $n = n_0/\alpha^3 \sim n_0^{2/5}B^{-3/5}N^{-3/5}$ . Таким образом, размеры образца сетки и концентрация звеньев в нем определяются как числом звеньев в субцепях  $N$ , так и условиями синтеза сетки — через зависимость от концентрации  $n_0$  звеньев в состоянии начала отсчета.

При уменьшении  $x$ , т. е. ухудшении качества растворителя, параметр  $\alpha$  согласно (29.14) уменьшается, т. е. уменьшаются размеры образца сетки. При большом по модулю отрицательном  $x$  уравнение (29.14) дает  $\alpha^{-3} \cong -x/y$  и  $n \cong -B/2C$ , т. е. концентрация звеньев в сетке в плохом растворителе совпадает, согласно (20.27), с концентрацией звеньев в глобуле. Это означает, разумеется, что ухудшение качества растворителя в котором находится сетка (например, при понижении температуры), при переходе через  $\theta$ -точку ведет к переходу клубок — глобула в каждой из субцепей сетки; при этом размеры сетки очень резко уменьшаются (см. рис. 5.8). Такое явление получило название коллапса сетки; несколько подробнее мы обсудим его в п. 30.10.

## Приложение к § 29. *О процессах синтеза полимерных сеток*

Наиболее распространенные способы приготовления полимерных сеток основаны либо на синтезе макромолекул с участием мультифункциональных мономеров, либо на вулканизации, т. е. сшивании линейных полимерных цепей.

В первом способе химическое соединение участков линейных макромолекул осуществляется непосредственно в ходе синтеза полимера; для этого в исходную смесь мономеров наряду с бифункциональными частицами, которые соединяются в линейные цепи, вводят молекулы с тремя или большим числом функциональных групп. Если концентрация такой смеси невелика, то в ней образуется полидисперсная (т. е. содержащая макромолекулы различных масс) система разветвленных макромолекул. С ростом концентрации исходной смеси мономеров размеры возникающих макромолекул растут, но не плавно: если концентрация превосходит некоторую конечную величину, называемую порогом гелеобразования, то в системе наряду с разветвленными макромолекулами конечных размеров появляется бесконечный (т. е. макроскопический) кластер — это и есть макроскопическая сетка. Непосредственно вблизи порога гелеобразования сетка имеет очень большой (в самой точке порога — бесконечный) характерный размер ячейки; при дальнейшем росте концентрации размер ячейки уменьшается, т. е. растет густота сшивки. С теоретической точки зрения описанное явление гелеобразования аналогично и тесно связано с так называемой перколяцией (протеканием, просачиванием [27, 49]). В данной книге теория гелеобразования не обсуждается; классические основы этой теории изложены в [4], современные подходы — в монографии [8].

Другим способом полимерный гель получают из расплава концентрированного или полуразбавленного раствора линейных макромолекул, «сшивая» их друг с другом химическими связями — либо воздействием ионизирующего облучения, либо путем введения в систему бивалентных молекул-«сшивок». Исторически первое высокоэластическое вещество — резина — было получено именно таким способом при обработке серой (атомы серы играют роль «сшивок») концентрированного раствора цепочек натурального каучука (вулканизация). Разумеется, для того чтобы вулканизация привела к получению макроскопической полимерной сетки (а не системы конечных разветвленных макромолекул), необходима достаточно большая концентрация «сшивок».

Кроме обычных полимерных сеток существуют еще так называемые физические гели, в которых соединение линейных макромолекул в сетку осуществляется не ковалентными, а более слабыми связями — водородными, ионными, диполь-дипольными и т. п. В принципе возможно существование также своеобразных гелей из топологически зацепленных друг за друга кольцевых макромолекул. Свойства таких гелей весьма интересны, но изучены в настоящее время недостаточно, поэтому в данной книге мы их не касаемся.



## § 30. Полиэлектролиты

**30.1.** Конформации заряженных макромолекул полиэлектролитов в растворе зависят от доли заряженных звеньев, концентраций полимера и низкомолекулярной соли, а для слабозаряженных полиэлектролитов—еще и от некулоновских взаимодействий звеньев.

Макромолекулы, содержащие заряженные звенья, называются полиэлектролитами. Как правило, заряженные группы получаются при диссоциации звеньев в растворе; в результате образуется заряженное звено и низкомолекулярный контрион. Число заряженных звеньев равно числу контрионов; поэтому полимерный раствор в целом электронейтрален, как и должно быть.

Разделяют сильнозаряженные и слабозаряженные полиэлектролиты. В сильнозаряженных полиэлектролитах заряжено каждое звено (или значительная доля звеньев); поэтому кулоновское взаимодействие звеньев превалирует над неэлектростатическим (например, вад-дер-ваальсовым) взаимодействием. Важным примером очень сильно заряженного полиэлектролита является двойная спираль ДНК (п. 37.4). Слабозаряженными называются полиэлектролиты с малой долей заряженных звеньев; для них некулоновские взаимодействия звеньев могут играть заметную роль.

Обозначим заряд звеньев через  $e$ , диэлектрическую проницаемость растворителя—через  $\epsilon$ . Тогда потенциальная энергия кулоновского взаимодействия заряженных звеньев  $i$  и  $j$ , находящихся на расстоянии  $r_{ij}$  друг от друга, равна

$$V(r_{ij}) = (e^2/\epsilon r_{ij}) \exp(-r_{ij}/r_D), \quad (30.1)$$

где  $r_D$ —так называемый дебаевский радиус, обусловленный экранированием электростатического взаимодействия находящимися в растворе ионами [24]. Как отмечалось выше, в растворе с необходимостью присутствуют низкомолекулярные контрионы, обеспечивающие его электронейтральность; но, кроме того, очень часто раствор содержит также ионы добавленной низкомолекулярной соли. Если суммарная концентрация всех низкомолекулярных ионов (или, точнее, ионная сила) в растворе равна  $n$ , то [24]

$$r_D = (\epsilon T/4\pi n e^2)^{1/2}. \quad (30.2)$$

**30.2.** Размер полиэлектролитной макромолекулы в бессолевоом предельно разбавленном растворе пропорционален числу заряженных звеньев  $N$ , т. е. в смысле зависимости от  $N$  заряженная макромолекула оказывается полностью вытянутой.

Рассмотрим отдельную макромолекулу полиэлектролита (макроион) в неограниченном растворителе, не содержащем низкомолекулярную соль. Эта ситуация соответствует предельно разбавленному бессолевоому раствору. Поскольку в таком растворе на каждую макромолекулу конечной длины  $N$  приходится очень большой объем, то контрионы не могут удерживаться вблизи макроиона и уходят от него на большие расстояния, так как от этого получается большой выигрыш энтропии. Соответственно

концентрация контрионов вблизи макроиона очень мала, поэтому  $r_D \rightarrow \infty$  (см. (30.2)) и потенциал взаимодействия зарядов является незранированным кулоновским потенциалом.

В этой ситуации заряженная макромолекула за счет расталкивания одноименно заряженных звеньев должна оказаться полностью вытянутой — в том смысле, что среднеквадратичное расстояние между концами цепи пропорционально ее длине, т. е.  $\langle R^2 \rangle \sim N^2$  (в отличие от гауссова клубка, где  $\langle R^2 \rangle \sim N$ ). Действительно, энергия кулоновского взаимодействия звеньев порядка  $E_C \sim \sim N^2 e^2 / (\epsilon \langle R^2 \rangle^{1/2})$  (поскольку число пар звеньев  $\sim N^2$ ). Если цепь не вытянута, например  $\langle R^2 \rangle \sim N^{2-\delta}$ , то для нее  $E_C \sim \sim N^{1+\delta/2} \gg N$ , т. е. при больших  $N$  именно кулоновское взаимо-



Рис. 5.9. Конформация цепи слабозаряженного полиэлектролита в бессолевом предельно разбавленном растворе

действие дает подавляющий вклад в свободную энергию и, будучи отталкиванием, ведет к разворачиванию или вытягиванию макромолекулы. Поэтому равновесию может отвечать только вытянутая конформация с  $\langle R^2 \rangle \sim N^2$ .

**30.3. Сильнозаряженная молекула полиэлектролита в бессолевом предельно разбавленном растворе близка к полному растяжению; конформацию молекулы слабозаряженного полиэлектролита можно в этом случае представить как вытянутую цепь блобов.**

Полученный в предыдущем пункте результат не означает, что молекула полиэлектролита в бессолевом предельно разбавленном растворе полностью вытянута. Чтобы это показать, рассмотрим следующую простейшую модель заряженной макромолекулы. Пусть мы имеем стандартную гауссову цепь из  $N\sigma$  звеньев ( $\sigma \geq 1$ ) со среднеквадратичным расстоянием  $a$  между соседними по цепи звеньями. Пусть все звенья взаимодействуют обычными некулоновскими силами типа ван-дер-ваальсовых и, кроме того, каждое первое из  $\sigma$  последовательных по цепи звеньев обладает зарядом  $e$ . Случай  $\sigma \gg 1$  отвечает слабозаряженному,  $\sigma = 1$  — сильнозаряженному полиэлектролиту.

Предположим сначала, что мы находимся в  $\theta$ -точке относительно некулоновских взаимодействий, когда влияние этих взаимодействий на конформацию несущественно. Конформацию, которую принимает рассматриваемая макромолекула под влиянием только кулоновского взаимодействия, тогда удобно представить в виде

последовательности блоков (рис. 5.9; ср. § 19); каждый блок содержит  $g$  последовательных по цепи зарядов, т. е.  $g\sigma$  звеньев. Размер блока  $D$  определяется из условия, чтобы энергия электростатического отталкивания двух соседних по цепи блоков была порядка тепловой энергии  $T$ :

$$g^2 e^2 / (\epsilon D) \sim T. \quad (30.3)$$

Тогда, с одной стороны, полимерная цепь внутри блока слабо возмущена кулоновскими взаимодействиями и остается гауссовой, т. е.

$$D \sim a (g\sigma)^{1/2}, \quad (30.4)$$

а с другой стороны, система блоков образует вытянутую цепочку с продольными и поперечными размерами порядка

$$R_{\parallel} \sim (N/g) D, \quad (30.5)$$

$$R_{\perp} \sim (N/g)^{1/2} D; \quad (30.6)$$

$N/g$  есть число блоков в цепи (ср. § 19). Из равенств (30.3) — (30.6) можно получить для параметров цепи блоков

$$g \sim \sigma^{1/3} u^{-2/3}, \quad D \sim a \sigma^{2/3} u^{-1/3}, \quad R_{\parallel} \sim Na (u\sigma)^{1/3}, \quad R_{\perp} \sim N^{1/2} a \sigma^{1/2}, \quad (30.7)$$

где использовано обозначение

$$u \equiv e^2 / (\epsilon a T) \quad (30.8)$$

для характерного безразмерного параметра задачи. В обычных условиях ( $e$  — заряд электрона,  $a \sim 1$  нм,  $T \sim 300$  К,  $\epsilon \approx 80$  — водный раствор) параметр  $u$  порядка единицы; оценку  $u \sim 1$  мы будем часто использовать в дальнейшем.

Из соотношений (30.7) можно видеть, что для слабозаряженных полиэлектролитов ( $\sigma \gg 1$ ) число зарядов в блоке  $g$  намного больше единицы (с учетом оценки  $u \sim 1$ ) и  $R_{\parallel} \ll N\sigma a$ , т. е. цепь далека от полностью вытянутой конформации. Именно для этого случая имеет смысл представлять макромолекулу в виде цепочки блоков (рис. 5.9). Если же  $\sigma \sim 1$  (сильнозаряженный полиэлектролит), то конформация заряженной макромолекулы в предельно разбавленном растворе близка к полностью растянутой ( $R_{\parallel} \sim Na$ ,  $g \sim 1$ ), и вводить понятие блока не имеет смысла. Последний вывод о существенном «ожестчении» цепи сильнозаряженного полиэлектролита справедлив вне зависимости от наличия некулоновского взаимодействия звеньев, поскольку для данного случая его влияние на фоне сильного электростатического отталкивания звеньев не существенно. Однако для слабозаряженных полиэлектролитов некулоновские взаимодействия должны быть учтены. Допустим сначала, что относительно этих взаимодействий имеет место режим хорошего растворителя. Тогда для описания конформации слабозаряженного полиэлектролита в предельно разбавленном растворе по-прежнему можно использовать представление о цепочке блоков (рис. 5.9); единственное отличие состоит в том, что вместо равен-

ства (30.4) в этом случае следует записать соотношение (ср. (19.2))

$$D \sim (g\sigma)^{3/5} a^{2/5} B^{1/5}, \quad (30.9)$$

где  $B$  — второй вириальный коэффициент некулоновского взаимодействия звеньев. Мы предоставляем читателю самостоятельно получить на основе равенств (30.3), (30.5), (30.6) и (30.9) основные параметры цепочки блоков для данного случая.

Рассмотрим теперь конформацию слабозаряженного полиэлектролита в плохом растворителе, когда в некулоновском взаимодействии звеньев превалирует притяжение. Поскольку соотношение  $\langle R^2 \rangle \sim N^2$  (п. 30.2) справедливо для предельно разбавленного раствора вне зависимости от наличия некулоновских взаимодействий, то и в плохом растворителе макромолекула представляет собой цепочку блоков, но каждый из блоков находится в глобулярном состоянии. Для того чтобы создать изображенную на рис. 5.9 конформацию в незаряженной глобуле, потребовалась бы, очевидно, свободная энергия  $\mathcal{F}_{\text{surf}}$  в расчете на блок, где  $\mathcal{F}_{\text{surf}}$  — поверхностная свободная энергия глобулярного блока из  $g\sigma$  звеньев (см. (20.32)). Поэтому в данном случае вместо соотношения (30.3) имеем

$$g^2 e^2 / (\epsilon D) \sim \mathcal{F}_{\text{surf}}. \quad (30.10)$$

Для размера блока  $D$  можно записать вместо (30.4)

$$D \sim (g\sigma/n_0)^{1/3}, \quad (30.11)$$

где  $n_0$  — средняя концентрация звеньев в глобулярном блоке, не возмущенном электростатическим взаимодействием.

Значения  $n_0$  и  $\mathcal{F}_{\text{surf}}$  для глобулярного состояния были получены в § 20. Предположим, что температура раствора лишь ненамного ниже  $\theta$ -температуры для некулоновского взаимодействия:  $|\tau| \equiv |T - \theta|/\theta \ll 1$ . Тогда согласно (20.27) и (20.32)

$$n_0 \sim |\tau|/v, \quad (30.12)$$

$$\mathcal{F}_{\text{surf}} \sim T (g\sigma)^{2/3} |\tau|^{4/3} (a^3/v)^{1/3}; \quad (30.13)$$

$v$  — объем мономерного звена.

С учетом (30.10) — (30.13) получаем окончательно для изолированной макромолекулы слабозаряженного полиэлектролита в плохом растворителе:

$$g \sim \sigma |\tau|/u, \quad D \sim v^{1/3} \sigma^{2/3} / u^{1/3}, \quad (30.14)$$

$$R_{\parallel} \sim N v^{1/3} u^{2/3} / (\sigma^{1/3} |\tau|), \quad R_{\perp} \sim N^{1/2} v^{1/3} (u\sigma)^{1/6} / |\tau|^{1/2}.$$

**30.4.** В полиэлектролитном растворе конечной концентрации кулоновское взаимодействие экранируется контрионами, поэтому цепи на больших масштабах запутываются в клубки; расстояние между соседними цепями в таком растворе порядка дебаевского радиуса экранирования.

Итак, макромолекулы полиэлектролита принимают в бессолевоом разбавленном растворе сильно вытянутую конформацию:  $R_{\parallel} \sim N$ .

Однако из этого же факта следует, что реализовать ситуацию разбавленного раствора в данном случае сложно—для этого должно быть  $c \ll c^* \sim N/R_{II}^3 \sim N^{-2}$  (ср. (23.1)). Более интересна область концентраций  $c \gg c^*$ , когда сферы, описанные вокруг макромолекул, сильно перекрываются. Структура бессолевого полиэлектролитного раствора в этой области схематически изображена на рис. 5.10; линии на этом рисунке соответствуют полимерным цепям в случае сильнозаряженных полиэлектролитов и цепям блобов для слабозаряженных полиэлектролитов. В отличие от случая предельно разбавленного раствора, когда контрионы

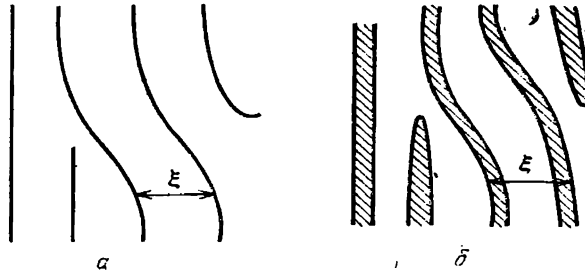


Рис. 5.10. Структура бессолевого полуразбавленного раствора полиэлектролитов: *а*—сильно заряженные цепи; *б*—слабо заряженные цепи

уходят «на бесконечность», в ситуации, изображенной на рис. 5.10 они остаются вблизи полимерных цепей, их концентрация  $n$  конечна и они оказывают существенное влияние на конформацию цепей.

Это связано, прежде всего, с тем, что в растворе с конечной концентрацией низкомолекулярных ионов существует вполне определенный радиус экранирования кулоновского взаимодействия, задаваемый формулой (30.2). Вследствие этого вывод о том, что  $\langle R^2 \rangle \sim N^2$ , для этого случая оказывается уже неверным: поскольку кулоновское отталкивание звеньев на больших масштабах заэкранировано, цепь должна запутываться в клубок. В то же время на достаточно малых масштабах, по крайней мере на масштабах, меньших дебаевского радиуса, экранирование не чувствуется и электростатическое взаимодействие «ожестчает» (или вытягивает) полиэлектролитную цепь в соответствии с рассмотрением п. 30.3 (рис. 5.10)\*).

Важный характерный размер полиэлектролитного раствора связан с расстоянием между соседними цепями (рис. 5.10). Определим эту величину для бессолевого раствора сильнозаряженного полиэлектролита, цепи которого представляют собой жесткие

\*) Отметим, что при наличии в растворе конечной концентрации низкомолекулярной соли последние утверждения справедливы также и для случая сколь угодно низкой концентрации цепей. В этом случае радиус  $r_D$  конечен даже в предельно разбавленном растворе, так что цепи на больших масштабах представляют собой запутанные клубки независимо от концентрации полимера в растворе.

нити, на которых расположено по  $N$  зарядов  $e$ , причем расстояние между соседними зарядами равно  $a$ . Из геометрических соображений очевидно, что

$$Na\xi^2 \sim N/c, \text{ т. е. } \xi \sim (c/a)^{-1/2}, \quad (30.15)$$

где  $c$  — концентрация заряженных звеньев в растворе. Если учесть, что в бессолевом растворе  $c = n$ , и сравнить для этого случая выражения (30.15) и (30.2):

$$r_D \sim (\epsilon T/ne^2)^{1/2} \sim (na)^{-1/2} u^{1/2} \sim (ca)^{-1/2} u^{1/2}, \quad (30.16)$$

то получим, что в наиболее характерном случае  $u \sim 1$  (см. (30.8))

$$\xi \sim r_D. \quad (30.17)$$

Оценку (30.17) можно получить с помощью более сложных вычислений и для бессолевых растворов слабозаряженных полиэлектролитов (для этого надо принять во внимание экранирование кулоновских взаимодействий не только низкомолекулярными контрионами, но и самими полимерными цепями). Итак, для большинства случаев характерные размеры  $\xi$  и  $r_D$  оказываются одного порядка. Это обстоятельство упрощает формирование модельных представлений о структуре полиэлектролитных растворов конечной концентрации.

**30.5.** *В растворе достаточно сильно заряженных полиэлектролитов часть контрионов удерживается в непосредственной близости к полимерным цепям, эффективно нейтрализуя их заряд; это явление получило название конденсации контрионов.*

Оказывается, что роль контрионов в полиэлектролитном растворе не всегда сводится к простому дебаевскому экранированию кулоновского взаимодействия звеньев: в ряде случаев части контрионов становится выгодно находиться в непосредственной молекулярной близости к полимерной цепи (для слабозаряженных полиэлектролитов — внутри блобов), эффективно уменьшая ее заряд. Это явление было впервые предсказано Л. Онсагером (1947) и называется обычно конденсацией контрионов.

Объяснение явления конденсации в конечном счете связано с хорошо известным фактом логарифмического распределения электрического потенциала вокруг заряженного цилиндра (напомним, что потенциал на расстоянии  $r$  от бесконечной заряженной прямой пропорционален  $\ln r$ ). Разумеется, полное самосогласованное определение распределения потенциала с учетом экранирующей роли контрионов, ненулевой толщины и конечной длины макромолекул — очень трудная задача; подходы к ней мы рассмотрим в п. 30.7. Предварительно, однако, полезно обсудить физический смысл явления конденсации контрионов, используя простейшие предположения.

Рассмотрим бессолевой раствор сильнозаряженных полиэлектролитов, представляющих собой жесткие нити, на которых заряды  $e$  расположены на расстоянии  $a$  друг от друга; линейная плотность заряда на этих нитях равна  $\rho_0 = e/a$ . Выделим условно в растворе

«область 1», отвечающую молекулярной близости к полимерным цепям (заштрихованная область на рис. 5.10б); остальное пространство раствора назовем «область 2». Будем условно считать, что контрионы в области 1 находятся в «связанном» с полимерной цепью или «сконденсированном» состоянии, тогда как контрионы в области 2 «свободны» в том смысле, что они могут перемещаться по всему раствору. Подчеркнем, что, говоря здесь о «связанном» или «сконденсированном» состоянии, мы отнюдь не имеем в виду каких-либо химических связей или реальной конденсации, а подразумеваем только факт пребывания в «области 1» вблизи полимерных цепей. Выясним, при каких условиях существование конечной доли контрионов в «связанном» состоянии в указанном выше смысле является термодинамически выгодным.

Для этого сделаем следующее упрощающее предположение (так называемое двухфазное приближение): будем считать, что электростатические потенциалы внутри областей 1 и 2 постоянны и равны  $\psi_1$  и  $\psi_2$ ,  $\delta\psi = \psi_1 - \psi_2 \neq 0$ . Разумеется, это предположение весьма грубое, но оно позволяет проанализировать основные качественные черты явления конденсации контрионов (п. 30.7). В двухфазном приближении концентрации контрионов в областях 1 и 2 постоянны и различаются на больцмановский множитель:

$$c_1 = c_2 \exp(-e\delta\psi/T), \quad (30.18)$$

где  $-e$  — заряд контриона;  $-e\delta\psi > 0$ . С помощью обозначений:  $\beta$  — доля контрионов в области 2, т. е. «свободных» контрионов, и  $\phi$  — объемная доля области 1 в растворе, уравнение (30.18) преобразуется к виду

$$\ln[(1-\beta)/\beta] = \ln[\phi/(1-\phi)] - e\delta\psi/T. \quad (30.19)$$

В качестве выражения для  $\delta\psi$  в ситуации, изображенной на рис. 5.10, естественно выбрать разность потенциалов в поле заряженного цилиндра (поскольку участки области 1 на не слишком больших масштабах представляют собой цилиндры; см. рис. 5.10б) в точках, удаленных от оси цилиндра на расстояния  $r_1$  и  $r_2$ , где  $r_1$  — радиус участков области 1, а  $r_2 = \xi/2$ ,

$$\delta\psi = -2(\rho/\epsilon) \ln(r_2/r_1) = -(\rho/\epsilon) \ln(1/\phi), \quad (30.20)$$

где  $\rho$  — линейная плотность заряда на цилиндрических участках области 1, а последнее равенство записано с учетом того, что  $r_2^2/r_1^2 = 1/\phi$  (рис. 5.10б). Дебаевское экранирование в формуле (30.20) не учитывается, поскольку, как показано в п. 30.4,  $r_D \sim \xi$  и, следовательно, возможные поправки меньше учтенного в (30.20) члена.

В качестве величины  $\rho$  в равенстве (30.20) должно быть подставлено не отношение  $e/a = \rho_0$ , а эффективная линейная плотность заряда, вычисленная с учетом того, что доля  $1-\beta$  контрионов находится в «связанном» состоянии в области 1 и частично нейтрализует заряд цепи. Поэтому

$$\rho = e\beta/a. \quad (30.21)$$

Учтем также, что для не слишком концентрированного полиэлектролитного раствора (что соответствует наиболее важным и интересным случаям)  $\varphi \ll 1$ . Тогда уравнение (30.19) принимает вид

$$\ln[(1-\beta)/\beta] = (1-u\beta) \ln \varphi, \quad (30.22)$$

где  $u \equiv e^2/(\epsilon a T)$ . Неявно задаваемая этим уравнением зависимость  $\beta(\varphi)$  при различных значениях  $u$  представлена на рис. 5.11.

Из рис. 5.11 и структуры уравнения (30.22) видно, что в зависимости от величины  $u$  можно выделить два различных режима поведения функции  $\beta(\varphi)$  при  $\varphi \ll 1$ . Если  $u < 1$ , то при  $\varphi \rightarrow 0$  и  $\beta \rightarrow 1$ ; если же  $u > 1$ , то  $\beta \rightarrow 1/u$  при  $\varphi \rightarrow 0$ , т. е. даже в очень

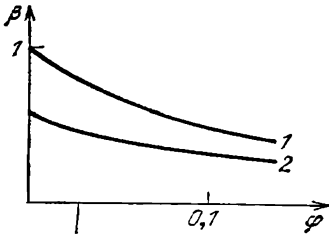


Рис. 5.11. Задаваемая формулой (30.22) зависимость  $\beta(\varphi)$  при  $u=0,5$  (кривая 1) и  $u=1,5$  (кривая 2)

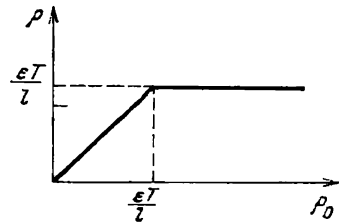


Рис. 5.12. Зависимость  $\rho(\rho_0)$  для цепи полиэлектролита

разбавленном растворе конечная доля  $1-\beta$  контрионов остается в «сконденсированном» на полимерной цепи («связанном») состоянии. Это и отвечает конденсации контрионов.

На рис. 5.12 приведена зависимость эффективной линейной плотности заряда  $\rho$  с учетом частичной конденсации контрионов (30.21) от истинной линейной плотности заряда полиэлектролитной цепи  $\rho_0 = e/a$  при  $\varphi \ll 1$ . Видно, что вплоть до значения  $\rho_0 = \epsilon T/e$ , соответствующего  $u = \rho_0 e/(\epsilon T) = 1$ , «эффективное» и «истинное» значения  $\rho$  совпадают, т. е. конденсации контрионов не происходит. В области же  $\rho_0 > \epsilon T/e$  дальнейший рост величины  $\rho$  прекращается: увеличение линейной плотности заряда на полимерной цепи полностью компенсируется соответствующей конденсацией контрионов.

Физический смысл полученного результата можно дополнительно пояснить следующим образом. Пусть контрион удерживается в среднем на расстоянии  $r$  от полимерной цепи с линейной плотностью заряда  $\rho_0$ . Тогда энергия электростатического притяжения контриона к макромолекуле порядка  $2\rho_0 e \ln r/e$ . С другой стороны, энтропийные потери в свободной энергии за счет ограничения области возможных движений контриона имеют порядок  $T \ln r^2$ . Видно, что оба вклада в свободную энергию пропорциональны  $\ln r$ ; поэтому, в зависимости от коэффициента при  $\ln r$ , при малых  $r$  доминирует тот или другой вклад: при  $\rho_0 < \epsilon T/e$



контрионам выгодно удаляться от полимерной цепи, а при  $\rho_0 > \epsilon T/e$  — конденсироваться на макромолекуле.

Изложенное выше рассмотрение проводилось, для определенности, для случая бессолевого раствора. Однако легко понять, что и при наличии в растворе низкомолекулярной соли можно провести те же рассуждения; необходимо только, чтобы дебаевский радиус  $r_D$  был намного больше расстояния  $a$  между зарядами вдоль цепи, т. е. чтобы участки области  $I$  на малых масштабах были цилиндрическими. В этом случае в качестве величины  $r_2$  в формуле (30.20) следует выбрать дебаевский радиус  $r_D$ ; в остальном все рассмотрение настоящего пункта остается неизменным.

**30.6.** *Для слабозаряженных полиэлектролитов выраженная конденсация контрионов происходит только в плохом растворителе (где блобы глобулярны) и является в этом случае лавинообразным процессом, приводящим к практически полному осаждению контрионов на макромолекулах.*

Теория, изложенная в п. 30.5, может быть применена и при рассмотрении растворов слабозаряженных полиэлектролитов, если учесть, что в этом случае конденсация контрионов может произойти не на полимерной цепи самой по себе, а на цепи блобов. Поэтому область  $I$  для слабозаряженных полиэлектролитов отвечает пространству внутри блобов. Формулы (30.18) — (30.20) для этого случая остаются справедливыми; линейная плотность заряда на цепи блобов  $\rho_0$  (без учета наличия части контрионов в области  $I$ , т. е. их «конденсации» на цепи блобов) равна  $\rho_0 = ge/D$ , где выражения для  $g$  и  $D$  в зависимости от типа некулоновского взаимодействия определяются формулами (30.7), (30.14) или соответствующим соотношением для хорошего растворителя (см. (30.9)).

Для определения величины  $\rho$  в формуле (30.20) необходимо принять во внимание частичную нейтрализацию зарядов цепи контрионами, причем следует учесть, что при конденсации контрионов в данном случае изменяется не только эффективное число зарядов  $N$  на каждой макромолекуле, но и сами параметры  $g$  и  $D$  цепи блобов. Легко понять, что эти параметры можно найти, если во всех соотношениях п. 30.3 произвести замену  $\sigma \rightarrow \sigma/\beta$ . Действительно, коль скоро только доля  $\beta$  зарядов остается нескомпенсированной, число звеньев  $\sigma$  между двумя нескомпенсированными зарядами возрастает в  $1/\beta$  раз. Отсюда получаем для  $\theta$ -температуры относительно некулоновского взаимодействия (см. (30.7))

$$g \sim \sigma^{1/3} u^{-2/3} \beta^{-1/3}, \quad D \sim a \sigma^{2/3} u^{-1/3} \beta^{-2/3}, \quad \rho = ge/D \sim e \beta^{1/3} / [a (u\sigma)^{1/3}]. \quad (30.23)$$

Подставляя соотношение (30.23) в (30.20) и (30.19), получим для данного случая вместо (30.22)

$$\ln [(1-\beta)/\beta] = (1-Q\beta^{1/3}) \ln \varphi, \quad (30.24)$$

где  $Q \sim u^{2/3}/\sigma^{1/3}$ . Для слабозаряженных полиэлектролитов ( $\sigma \gg 1$ ) величина  $Q \ll 1$ ; это означает, что для функции  $\beta(\varphi)$ , задаваемой равенством (30.24),  $\beta \rightarrow 1$  при  $\varphi \rightarrow 0$ , т. е. конденсации контрионов не происходит: при  $\varphi \ll 1$  доля контрионов внутри области  $I$  мала. Аналогичный вывод может быть сделан и для конденсации контрионов на цепи блобов в хорошем растворителе.

Рассмотрим теперь цепь глобулярных блобов в плохом растворителе. Произведя в формулах (30.14) замену  $\sigma \rightarrow \sigma/\beta$ , получим

$$g \sim \sigma |\tau| / u \beta, \quad D \sim v^{1/3} \sigma^{2/3} / (u^{1/3} \beta^{2/3}); \\ \rho = ge/D \sim e |\tau| \sigma^{1/3} / (u^{2/3} v^{1/3} \beta^{1/3}). \quad (30.25)$$

Следовательно, равенство (30.19) при  $\varphi \ll 1$  запишется с учетом (30.20) в виде

$$\ln [(1-\beta)/\beta] = (1-Q'\beta^{-1/3}) \ln \varphi, \quad (30.26)$$

где  $Q' \sim (u\sigma a^3/v)^{1/3} |\tau|$ . Поскольку  $\sigma \gg 1$ ,  $u \sim 1$ ,  $a^3 \gg v$ , уже при небольшом понижении температуры ниже  $\theta$ -точки относительно некулоновского взаимодействия ( $|\tau| \ll 1$ ) величина  $Q'$  становится больше единицы. С другой стороны, легко видеть, что при  $Q' > 1$  уравнение (30.26) не имеет физически разумного решения при  $\varphi \ll 1$ . Физический смысл этого обстоятельства может быть прояснен следующим образом.

Величина  $\rho$  для цепи глобулярных блоков согласно (30.25) пропорциональна  $\beta^{-1/3}$ . Это означает, что уменьшение  $\beta$ , т. е. увеличение доли «связанных» контрионов в области  $I$ , ведет не к уменьшению, а к увеличению линейной плотности зарядов — за счет «схлопывания» цепи блоков по мере нейтрализации заряда. В свою очередь, это обстоятельство вызывает дополнительный приток контрионов в область  $I$  и т. д. Устанавливается лавинообразный процесс, называемый лавинообразной конденсацией контрионов. Этот процесс прекратится только тогда, когда практически все контрионы окажутся внутри области  $I$ , заряд этой области полностью скомпенсируется, и конформацию цепи нельзя будет представить в виде последовательности блоков — образуется единая глобула, не сильно отличающаяся по форме от шарообразной и удерживающая в себе практически все свои контрионы.

Итак, для слабозаряженных полиэлектролитов явление конденсации контрионов существует лишь в плохом растворителе, где глобулы находятся в глобулярном состоянии. Происходящий в этом случае лавинообразный процесс приводит к кардинальному изменению конформации полиэлектролитной цепи.

**30.7\*.** *Задача о поведении системы контрионов вблизи цепи полиэлектролита может быть решена более последовательно с использованием нелинейного уравнения Пуассона — Больцмана.*

Разумеется, двухфазное приближение, использованное в п. 30.5 и 30.6, является довольно грубым. На самом деле электростатический потенциал вблизи заряженной полимерной цепи распределяется сложным образом и не может быть аппроксимирован двумя константами  $\psi_1$  и  $\psi_2$ ; для его определения необходимо решить уравнение Пуассона

$$\Delta\psi = -4\pi\tilde{\rho}/\epsilon, \quad (30.27)$$

где  $\tilde{\rho}$  — суммарная плотность заряда, включающая как заряды на полимерных цепях и соответствующих контрионах, так и заряды других ионов (имеющихся в растворе при наличии солей). При этом распределение концентрации подвижных ионов, в свою очередь, определяется потенциалом  $\psi(\mathbf{x})$ , в приближении самосогласованного поля — согласно распределению Больцмана

$$c_i(\mathbf{x}) = c_i^{(0)} \exp[-ez_i\psi(\mathbf{x})/T], \quad (30.28)$$

где индекс  $i$  нумерует сорта ионов,  $ez_i$  — заряд иона сорта  $i$ ,  $c_i^{(0)}$  — константы.

Уравнения (30.27) и (30.28) образуют замкнутую систему, потому что общая плотность зарядов всех подвижных ионов, входящая в (30.27), равна  $\sum_i ez_i c_i(\mathbf{x})$ . Например, пусть речь идет о растворе с очень (бесконечно) малой концентрацией полиэлектролитных цепей и соответственно собственных контрионов, но в присутствии добавленной одновалентной соли (как обычная NaCl); в этом случае есть только два сорта подвижных ионов с разными знаками зарядов, но с одинаковыми концентрациями, т. е.  $z_1 = 1$ ,  $z_2 = -1$ ,  $c_1^{(0)} = c_2^{(0)} = n/2$  ( $n$  — полная концентрация подвижных ионов). Комбинируя для указанного случая выражения (30.27) и (30.28), получим, что в области вне тел самих полимерных цепей потенциал удовлетворяет

следующему нелинейному уравнению:

$$\Delta \tilde{\psi} = r_D^{-2} \operatorname{sh} \tilde{\psi},$$

где  $\tilde{\psi} = e\psi/T$ ,  $r_D$  — дебаевский радиус (30.2). Это уравнение, скомбинированное из уравнений Пуассона (30.27) и Больцмана (30.28), получило в литературе название уравнения Пуассона — Больцмана. Разумеется, оно должно быть дополнено обычными для электростатики граничными условиями на поверхностях макромолекул.

Если  $\tilde{\psi} \ll 1$ , то уравнение Пуассона — Больцмана сводится к простому и хорошо известному линейному уравнению Дебая — Хюккеля  $\Delta \tilde{\psi} = r_D^{-2} \tilde{\psi}$ . Его сферически-симметричное решение имеет вид  $(\operatorname{const}/r) \cdot \exp(-r/r_D)$  и на его анализе основывается обычная концепция экранировки кулоновского взаимодействия, столь плодотворная в физике электрлитов или плазмы (см., например, § 78 книги [24]). Для полиэлектролитов, однако, линейное приближение часто неприменимо, потому что безразмерный потенциал  $\tilde{\psi}$  не мал, особенно вблизи цепей полиионов. В частности, конденсация контрионов является, разумеется, чисто нелинейным эффектом.

В полной нелинейной форме уравнение Пуассона — Больцмана поддается лишь численному решению. Такое решение, полученное для случая сильнозаряженного полиэлектролита, когда полимерная цепь представляется в виде бесконечного однородно заряженного по поверхности цилиндра, позволяет более ясно понять смысл условного понятия «связанных» контрионов и соответственно эффекта конденсации.

Как и следовало ожидать, смысл заключается в том, что макромолекула с линейной плотностью заряда  $\rho_0$  выше критической оказывается окруженной диффузным облаком контрионов, которое удерживается на полиионе даже в системе с нулевой концентрацией цепей (где выигрыш энтропии от «испарения» облака наибольший) и заряд которого как раз таков, чтобы компенсировать превышение  $\rho_0$  над критической плотностью.

Следует подчеркнуть, что уравнение Пуассона — Больцмана даже в полной нелинейной форме отнюдь не точное; оно является результатом приближения самосогласованного поля, поскольку в формуле (30.28) предполагается, что ионы взаимодействуют только через общий самосогласованный потенциал  $\psi$ . В действительности, однако, анализ показывает, что для большинства реальных ситуаций точность данного приближения вполне удовлетворительна.

**30.8. Кулоновское взаимодействие «ожестчает» цепь сильнозаряженного полиэлектролита, т. е. приводит к увеличению персистентной длины цепи  $\bar{l}$ ; соответствующий вклад в  $\bar{l}$  называется электростатической персистентной длиной.**

В бессолевом полиэлектролитном растворе конечной концентрации, а также при наличии в растворе низкомолекулярной соли кулоновское взаимодействие звеньев экранируется; радиус экранирования  $r_D$  определяется формулой (30.2). Как отмечалось в п. 30.4, при этом на больших масштабах полиэлектролитная цепь запутывается в клубок; в то же время на достаточно малых масштабах электростатическое взаимодействие приводит к существенному «ожестчению» (вытягиванию) полимерной цепи. Такое «ожестчение» отвечает эффективному увеличению персистентной длины, а также длины кулоновского сегмента полимерной цепи. Дадим количественную оценку для электростатического вклада в персистентную длину.

Предположим, что в незаряженном состоянии макромолекула полиэлектролита представляет собой персистентную цепь с длиной

куновского сегмента  $l_0$  (персистентная длина  $\bar{l}_0 = l_0/2$ , см. (3.8)). Пусть, далее, на этой цепи появляются заряды  $e$ , разделенные расстоянием  $a$  вдоль по цепи — например, цепь помещается в растворитель, в котором часть звеньев диссоциирует. Дебаевский радиус экранирования в этом растворителе обозначим через  $r_D$ . За счет электростатического взаимодействия персистентная длина полиэлектролитной цепи увеличится и станет равной  $\bar{l} = \bar{l}_0 + \bar{l}_e$  (соответственно для куновских сегментов  $l = l_0 + l_e$ ). Вклад  $\bar{l}_e$  получил название электростатической персистентной длины.

То обстоятельство, что кулоновское взаимодействие действительно приводит к эффективной перенормировке персистентной длины,

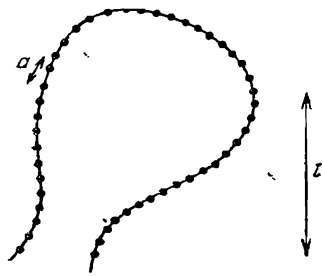


Рис. 5.13. К понятию электростатической персистентной длины

можно проиллюстрировать с помощью рис. 5.13, на котором изображена рассматриваемая цепь в случае  $a \ll r_D \ll l = l_0 + l_e$  (сильнозаряженный полиэлектролит; не слишком большая концентрация низкомолекулярной соли в растворе). В этом случае возможно кулоновское взаимодействие двух типов: а) между зарядами, разнесенными вдоль по цепи на расстояние  $\ll r_D$ , — это есть взаимодействие ближнего порядка, которое приводит к увеличению персистентной длины; б) между зарядами, разделенными вдоль по цепи длиной  $\geq l$ , — такие заряды

могут сблизиться в пространстве на расстоянии, меньшее  $r_D$ , в результате случайного изгиба цепи (такое взаимодействие естественно отнести к объемному). Это разделение на взаимодействие ближнего порядка и объемное взаимодействие при  $r_D \ll l$  вполне однозначно, поскольку звенья, разделенные по цепи расстоянием, большим  $r_D$ , но меньшим  $l$ , не могут ни взаимодействовать непосредственно из-за дебаевского экранирования, ни сблизиться в результате изгиба цепи.

Итак, при  $a \ll r_D \ll l$  кулоновское взаимодействие ближнего порядка действительно приводит к увеличению персистентной длины. В следующем пункте мы покажем, что для сильнозаряженных полиэлектролитов эти неравенства, как правило, выполняются. Что же касается слабозаряженных полиэлектролитов, то для них на один куновский сегмент приходится менее одного заряда; поэтому описанное выше разделение электростатического взаимодействия на два класса невозможно и понятие электростатической персистентной длины не может быть введено. Впрочем, для этого случая можно определить электростатическую персистентную длину цепи блобов (см. ниже).

**30.9\*.** Электростатическая персистентная длина для сильнозаряженных полиэлектролитных цепей существенно превышает дебаевский радиус экранирования.

Определим величину  $\tilde{l}_e$  для изображенной на рис. 5.13 цепи сильнозаряженного полиэлектrolита при  $a \ll r_D \ll l$ . Для этого рассмотрим короткий участок такой цепи длины  $s$ , намного меньше  $l$  ( $s \ll l$ ), но большей  $r_D$  ( $s \gg r_D$ ), и предположим, что он слегка изгибается с постоянным радиусом кривизны, так что направления концов этого участка составляют друг с другом угол  $\theta \ll 1$ . Если бы цепь была незаряженной, то энергия  $\Delta E_0$  такого изгиба согласно (2.7) и (2.9) определялась бы соотношением

$$\Delta E_0 = (1/2) T \tilde{l}_0 \theta^2 / s. \quad (30.29)$$

Для заряженной цепи возникает дополнительное отталкивание звеньев (30.1), в результате чего энергия изгиба  $\Delta E$  увеличивается:

$$\Delta E = \Delta E_0 + \Delta E_e = (1/2) T \tilde{l}_0 \theta^2 / s + (1/2) T \tilde{l}_e \theta^2 / s. \quad (30.30)$$

Последнее равенство, написанное с учетом того, что при малых изгибах электростатическая энергия изгиба  $\Delta E_e$  должна быть пропорциональна произведению квадрата кривизны  $(\theta/s)^2$  и длины участка  $s$ , определяет электростатическую персистентную длину  $\tilde{l}_e$ .

С другой стороны, заряды на рассматриваемом участке цепи взаимодействуют с энергией (30.1); поэтому

$$\Delta E_e = \frac{e^2}{\varepsilon} \sum_{i=1}^M \sum_{j=i+1}^M \left[ \frac{\exp(-r_{ij}/r_D)}{r_{ij}} - \frac{\exp(-|j-i|a/r_D)}{|j-i|a} \right], \quad (30.31)$$

где суммируются вклады в энергию от кулоновского взаимодействия всех пар звеньев в участке,  $M$  — полное число звеньев в данном участке цепи,  $r_{ij}$  — расстояние между звеньями  $i$  и  $j$  в конфигурации, изогнутой с кривизной  $\theta/s$ . Для вычисления  $\Delta E_e$  по формуле (30.31) введем вместо  $i$  и  $j$  переменные  $n$  и  $m$  согласно  $n = ia/s$ ,  $m = ja/s$  ( $0 \leq n < m \leq 1$ ) и перейдем от суммирования по  $i$  и  $j$  к интегрированию по  $n$  и  $m$ :

$$\Delta E_e = \frac{e^2 s^2}{\varepsilon a^2} \int_0^1 dn \int_n^1 dm \left[ \frac{\exp(-r_{mn}/r_D)}{r_{mn}} - \frac{\exp(-|m-n|s/r_D)}{|m-n|s} \right]. \quad (30.32)$$

Расстояние  $r_{mn}$  вычисляем с точностью до квадратичных по  $\theta^2$  членов; результат имеет вид

$$r_{mn} = s(m-n) [1 - (\theta^2/24)(m-n)^2]. \quad (30.33)$$

Подставляя (30.33) в (30.32), выделив в (30.32) основной член, пропорциональный  $\theta^2$ , и вычислив интегралы, получим

$$\Delta E_e \cong (1/24) (e^2 s / \varepsilon a^2) h(s/r_D) \theta^2, \quad (30.34)$$

где функция  $h(x)$  имеет вид

$$h(x) = 3x^{-2} - 8x^{-3} + \exp(-x) \cdot (x^{-1} + 5x^{-2} + 8x^{-3}). \quad (30.35)$$

Для рассматриваемого участка длины  $s \gg r_D$  необходимо использовать асимптотику функции  $h(x)$  при  $x \gg 1$ :  $h(x) \cong 3x^{-2}$ .

Тогда

$$\Delta E_e \cong (1/8) [e^2 r_D^2 / (\epsilon a^2)] (\theta^2 / s). \quad (30.36)$$

Сравнивая (30.36) и (30.30), получаем для электростатической персистентной длины  $\tilde{l}_e$  выражение

$$\tilde{l}_e = (1/4) e^2 r_D^2 / (\epsilon a^2 T) = (u/4) (r_D^2 / a), \quad (30.37)$$

где  $u \equiv e^2 / (\epsilon a T)$ . Учитывая, что для типичных случаев  $u \sim 1$  (п. 30.3) и  $r_D \gg a$  (если только концентрация соли не слишком велика), заключаем, что  $\tilde{l}_e \gg r_D$ , т. е. что «ожестчение» полимерной цепи электростатическим взаимодействием происходит до масштабов, существенно превышающих дебаевский радиус  $r_D$  (несмотря на то, что само по себе это взаимодействие имеет радиус действия  $r_D$ ).

Полная персистентная длина макромолекулы  $\tilde{l} = \tilde{l}_0 + \tilde{l}_e$ . Во многих случаях, если только соответствующие незаряженные цепи не являются очень жесткими,  $\tilde{l}_e \gg \tilde{l}_0$ , т. е. электростатический вклад в персистентную длину доминирует.

Отметим также, что принятые нами исходно неравенства  $a \ll \ll r_D \ll l = l_0 + l_e$  оказываются в силу результата (30.37) выполненными автоматически.

Формула (30.37) получена без учета возможной конденсации контрионов, т. е. для случая  $\rho_0 = e/a < \epsilon T/e$  или  $u < 1$  (п. 30.5). При  $u > 1$  часть контрионов будет «конденсироваться» на полимерной цепи, эффективно нейтрализуя ее заряд. С учетом результатов п. 30.5 не представляет труда обобщить для этого случая все приведенные выше рассуждения. Результат для электростатической персистентной длины имеет вид

$$\tilde{l}_e = (1/4) \epsilon T r_D^2 / e^2 \text{ при } u > 1. \quad (30.38)$$

Отметим, что в этом режиме величина  $\tilde{l}_e$  не зависит от линейной плотности заряда на полимерной цепи (т. е. от величины  $a$ ), как и должно быть, поскольку плотность заряда, превышающая значение  $\rho_0$ , компенсируется осаждающимися на цепи контрионами. Подчеркнем также, что и при  $u > 1$  неравенство  $\tilde{l}_e \gg r_D$  для всех физически разумных случаев оказывается выполненным.

Обращаясь к картине бессолевого полиэлектролитного раствора, изображенной на рис. 5.10, можно понять, почему на этих масштабах цепи показаны практически прямолинейными: согласно (30.17)  $\xi \sim r_D$ ; с другой стороны,  $l_e \gg r_D$ , отсюда  $l = l_0 + l_e \gg \xi$ . Итак, ожестчение полиэлектролитной цепи в бессолевого растворе происходит до масштабов, существенно превышающих расстояние между соседними цепями.

Наконец, заметим, что формулу (30.37) можно использовать и для слабозаряженных полиэлектролитов, если применить ее к цепи блобов. При этом все изложенные выше рассуждения остаются в силе, если произвести замены  $e \rightarrow ge$ ,  $a \rightarrow D$ , где величины  $g$  и  $D$  для некулоновского взаимодействия различного

типа определены в п. 30.3. В частности, для  $\theta$ -точки относительно некулоновского взаимодействия с учетом (30.7) имеем

$$\bar{l}_e \sim r_D^2/D. \quad (30.39)$$

При  $r_D \gg D$  (согласно п. 30.8 только в этом случае можно ввести электростатическую персистентную длину) имеем  $\bar{l}_e \gg r_D$ , т. е. жесткий участок цепи блоков намного превышает дебаевский радиус.

**30.10.** При наличии небольшой доли заряженных звеньев на цепях полимерной сетки ее коллапс по мере ухудшения качества растворителя происходит как дискретный фазовый переход первого рода; скачок размеров связан с дополнительным осмотическим давлением газа контрионов в заряженной сетке.

Перейдем теперь от полиэлектролитных растворов к обсуждению влияния заряженных звеньев на свойства других полимерных систем. В п. 29.9 мы рассматривали теорию всестороннего набухания полимерных сеток в растворителях различного качества. Оказывается, что наличие даже небольшой доли заряженных звеньев на цепях сетки существенно влияет на картину изменения степени набухания сетки при вариации качества растворителя. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Вернемся к обозначениям п. 29.9 и предположим, что помимо обычных незаряженных звеньев субцепи сетки содержат  $N/\sigma$  зарядов ( $\sigma$ , таким образом, есть среднее число нейтральных звеньев между двумя последовательными по цепи заряженными звеньями — ср. п. 30.3\*). Пусть доля заряженных звеньев невелика ( $\sigma \gg 1$ ), т. е. сетки слабо заряжены. Поскольку образец сетки в целом электронейтрален, внутри него должно содержаться  $N/\sigma$  контрионов в расчете на субцепь. Предположим также, что раствор, в котором сетка набухает, бессолевым, так что контрионы являются единственными низкомолекулярными ионами в рассматриваемой системе.

Свободная энергия заряженной полимерной сетки помимо учтенных в п. 29.9 вкладов  $F_{el}$  и  $F_{int}$  будет содержать два дополнительных вклада  $F_0$  и  $F_C$ :

$$F = F_{el} + F_{int} + F_0 + F_C. \quad (30.40)$$

Слагаемое  $F_0$  представляет собой идеальную часть (без учета электростатического взаимодействия) свободной энергии газа контрионов; поскольку полное число контрионов внутри сетки есть  $NVv/\sigma$ , а их концентрация —  $n/\sigma$ , то

$$F_0 = (TNVv/\sigma) \ln(n/\sigma). \quad (30.41)$$

Наличие свободной энергии  $F_0$  приводит к общему увеличению равновесных размеров сетки за счет дополнительного осмотического давления газа контрионов, растягивающего сетку.

---

\*) В отличие от п. 30.3 здесь и ниже через  $N$  мы будем обозначать число звеньев в цепи (субцепи), а не число зарядов.

Слагаемое  $F_C$  связано с собственно кулоновским взаимодействием заряженных звеньев и контрионов в сетке. В простейшем приближении этот вклад можно отождествить со свободной энергией кулоновского взаимодействия в электронейтральной плазме со средней концентрацией зарядов в единице объема  $n/\sigma$ . Как известно [24], в приближении Дебая—Хюккеля, которое, безусловно, справедливо в случае слабозаряженной сетки ( $\sigma \gg 1$ ),

$$F_C = -TNV\sqrt{u}^{3/2}\sigma^{-3/2}(na^3)^{1/2}, \quad (30.42)$$

где  $u \equiv e^2/(eaT)$ . То обстоятельство, что  $F_C < 0$ , означает, что это слагаемое отвечает эффективному притяжению звеньев.

С учетом соотношения  $n = n_0/\alpha^3$  (п. 29.9;  $n_0$ —концентрация звеньев в состоянии начала отсчета сетки) можно выразить вклады  $F_0$  и  $F_C$  как функции параметра  $\alpha$ ; последующая минимизация свободной энергии (30.40) по  $\alpha$  (ср. п. 29.9) приводит к уравнению

$$\alpha^5 - s\alpha^3 + \lambda\alpha^{3/2} - y/\alpha^3 = x, \quad (30.43)$$

где обозначения  $x$  и  $y$  определены в п. 29.9,  $s \equiv N/\sigma$ —число зарядов на субцепи,  $\lambda \equiv (N/2)(u/\sigma)^{3/2}(n_0a^3)^{1/2}$ . Отличие зависимости  $\alpha(x)$ , задаваемой соотношением (30.43) для типичных значений параметров  $y$  и  $\lambda$  и различных значений  $s$ , от соответствующей зависимости для нейтральной сетки (рис. 5.8) связано со слагаемым  $-s\alpha^3$  (30.43), т. е. с осмотическим давлением газа контрионов (для физически разумных значений параметров вклад от слагаемого  $\lambda\alpha^{3/2}$  несущественен). Из рис. 5.8 видно, что в условиях очень плохого растворителя размеры сетки, которая в этом случае пребывает в глобулярном («сколлапсированном») состоянии, не зависят от степени ее заряженности. Однако при увеличении  $x$  (улучшении качества растворителя) начиная с некоторого критического значения  $x_{cr}$  притяжение звеньев заряженной сетки становится слишком слабым для противодействия «расталкивающему» осмотическому давлению газа контрионов и удержания сетки в сколлапсированном состоянии. В результате при  $x = x_{cr}$  происходит скачкообразное увеличение равновесных размеров заряженной сетки, т. е. фазовый переход первого рода. При  $x > x_{cr}$  размеры сетки слабо меняются и определяются балансом упругой энергии и энергии «расталкивания» за счет осмотического давления системы контрионов (т. е. балансом первого и второго слагаемых в левой части равенства (30.43)). Описанные особенности набухания и коллапса заряженных сеток являются тем более выраженными, чем больше параметр  $s$ , т. е. чем большее число зарядов приходится на субцепь (рис. 5.8).

Явление скачкообразного коллапса заряженных полимерных сеток было открыто в 1978 г. Т. Танакой и с тех пор интенсивно исследуется. Интерес к этому явлению связан с тем, что резкое изменение объема полимерной сетки (в тысячи раз) может достигаться очень небольшой вариацией внешних условий. Как уже говорилось, с теоретической точки зрения коллапс полимерной сетки есть макроскопическое проявление перехода клубок—гло-



була, происходящего в каждой субцепи. Дополнительная резкость этого перехода для заряженных сеток связана с «расталкивающим» давлением контрионов.

**30.11. Совместимость смеси двух полимеров существенно улучшается при слабом зарядении одного из компонентов.**

Полученные в предыдущем пункте результаты можно интерпретировать как следствие условия макроскопической электронейтральности полимерной системы: именно в силу этого условия газ контрионов не может покинуть пространство внутри полимерной сетки и оказывает на сетку дополнительное и очень существенное «расталкивающее» давление. Условие электронейтральности определяет специфику поведения полиэлектролитных систем и во многих других случаях. Приведем еще один пример этого рода.

В п. 27.1 было показано, что различные полимеры в большинстве случаев плохо смешиваются друг с другом — достаточно небольшого отталкивания звеньев, чтобы смесь расслоилась на практически чистые фазы. Покажем, что можно достичь существенного улучшения совместимости, если слабо зарядить один из смешиваемых компонентов.

Вернемся к обозначениям п. 27.1 и предположим, что полимеры сорта  $A$  содержат небольшое число  $N_A/\sigma$  заряженных звеньев ( $\sigma \gg 1$ ); в силу условия электронейтральности в смеси должно находиться такое же количество контрионов в расчете на цепь  $A$ . Так же, как и для случая заряженной сетки (ср. (30.40)), наличие зарядов приведет к появлению двух дополнительных вкладов в свободную энергию,  $F_0$  и  $F_C$ , связанных с трансляционной энтропией газа контрионов (ср. (30.41)) и с собственно кулоновским взаимодействием (ср. (30.42)). Анализ показывает, что подобно тому, как это получается для сеток, при  $\sigma \gg 1$  вклад  $F_C$  и в рассматриваемом случае несущественен. Поэтому выпишем здесь лишь выражение для  $F_0$

$$F_0 = (TVc_A/\sigma) \ln (c_A/\sigma), \quad (30.44)$$

где  $c_A$  — концентрация звеньев  $A$ .

Легко видеть, что появление дополнительного вклада (30.44) в выражении (27.1) приводит просто к перенормировке числа звеньев в цепи  $A$ : с точностью до замены  $1/N_A \rightarrow 1/N_A + 1/\sigma$  выражение для свободной энергии смеси остается неизменным. Поэтому можно сразу записать для координат критической точки фазового расслоения смеси в рассматриваемом случае (ср. (27.4), (27.5))

$$\begin{aligned} \chi_{AB}^{(cr)} &= \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{1}{N_A} + \frac{1}{\sigma} \right)^{1/2} + \left( \frac{1}{N_B} \right)^{1/2} \right]^2, \\ \Phi_A^{(cr)} &= \left[ 1 + \left( \frac{1}{N_A} + \frac{1}{\sigma} \right)^{-1/2} \left( \frac{1}{N_B} \right)^{1/2} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (30.45)$$

При  $N_A \sim N_B \gg \sigma$ , т. е. для случая, когда в расчете на цепь  $A$  приходится много заряженных звеньев, имеем  $\chi_{AB}^{(cr)} \sim 1/\sigma$ . Сравнивая этот результат с оценкой  $\chi_{AB}^{(cr)} \sim 1/N$ , полученной в п. 27.1 для смеси незаряженных полимеров с  $N_A \sim N_B \sim N$ , заключаем, что расслоение в данном случае начинается при существенно больших значениях  $\chi$ . Тем самым область, отвечающая фазовому расслоению, существенно уменьшается, что соответствует улучшению совместимости полимерной смеси.

Физический смысл этого результата состоит в том, что в силу условия электронейтральности при фазовом расслоении вместе с полимерами  $A$  должны отслоиться и контрионы. Это приводит к гораздо более существенным потерям в трансляционной энтропии, чем при отслоении собственно полимерных цепей (поскольку каждый контрион обладает тремя независимыми трансляционными степенями свободы — как и вся полимерная цепь как целое, а число контрионов в расчете на цепь  $A$  намного больше единицы). В результате расслоение на две макроскопические фазы оказывается термодинамически менее выгодным, чем в отсутствие заряженных звеньев.

## Глава 6

### ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

До сих пор мы рассматривали только равновесные свойства полимерных систем. Вместе с тем известно, что такие системы обладают необычными динамическими свойствами. Например, полимерные жидкости (растворы и расплавы), как правило, являются очень вязкими, «помнят» о предыстории течения, часто дают качественно различный отклик на сильное и слабое воздействие. Фундаментальным свойством полимерных жидкостей является их вязкоупругость: при достаточно быстро меняющихся воздействиях такие жидкости ведут себя как упругие тела типа резины, тогда как при медленных воздействиях возникает течение, характерное для вязкой жидкости. В настоящей главе будут изложены основные теоретические подходы, которые позволяют описать динамические свойства полимерных жидкостей исходя из молекулярных представлений. Как и при изучении равновесных свойств, начать необходимо с анализа динамики отдельной полимерной цепи, т. е. с рассмотрения случая разбавленного раствора неперекрывающихся клубков. Именно этим вопросам и посвящены первые три параграфа настоящей главы.

#### § 31. Модель Рауза: фантомная цепь в неподвижном растворителе

*31.1. Простейшая теория динамики полимерной цепи формулируется для стандартной гауссовой модели и включает предположения об идеальности, фантомности и неподвижном растворителе (модель Рауза).*

Выше мы ввели ряд моделей полимерной цепи, из которых наиболее удобной для теоретического исследования равновесных свойств оказалась стандартная гауссова модель бусинок (см. § 4). Естественно начать исследование динамики полимерного клубка также в рамках этой модели.

Пусть мы имеем стандартную гауссову цепь из  $N$  звеньев. Попытаемся максимально упростить задачу анализа динамических свойств этой цепи. Во-первых, будем пока пренебрегать объем-

ными взаимодействиями звеньев, т. е. будем считать полимерную цепь идеальной. Во-вторых, не будем учитывать движения растворителя, т. е. будем считать растворитель просто вязкой неподвижной средой, в которой звенья цепи (бусинки) испытывают трение при движении, но которая не увлекается при этом движении. В-третьих, будем считать полимерную цепь фантомной, т. е. не будем учитывать топологические ограничения на возможные движения цепи (см. п. 11.1 и рис. 1.16), или допустим, что участки цепи свободно проходят «друг сквозь друга».

Динамическое поведение полимерной цепи при описанных предположениях впервые было рассмотрено В. А. Каргиным и Г. Л. Слонимским в 1948 г., а затем П. Раузом в 1953 г. Тем не менее в литературе данная модель динамики клубка получила название модели Рауза.

**31.2.** *В основе математического описания модели Рауза лежат уравнения движения звеньев с учетом действующих на них случайных сил (уравнения Ланжевена).*

В модели Рауза на каждое звено действуют, во-первых, силы  $f_n^{\text{ch}}$  со стороны соседних по цепи звеньев, во-вторых, сила трения о растворитель  $f_n^{\text{fr}}$ , в-третьих, случайная сила  $f_n^r$ , возникающая за счет столкновений звена с молекулами растворителя. Поэтому уравнение движения для  $n$ -го звена полимерной цепи можно записать в виде

$$m \frac{\partial^2 \mathbf{x}_n}{\partial t^2} = \mathbf{f}_n^{\text{ch}} + \mathbf{f}_n^{\text{fr}} + \mathbf{f}_n^r, \quad (31.1)$$

где  $\mathbf{x}_n$  — радиус-вектор положения  $n$ -го звена цепи,  $\partial^2 \mathbf{x}_n / \partial t^2$  — ускорение  $n$ -го звена, а  $m$  — масса звена. При обычном тепловом движении звена в плотном растворителе инерциальный член в (31.1) совершенно несущественен и уравнение движения принимает вид

$$\mathbf{f}_n^{\text{ch}} + \mathbf{f}_n^{\text{fr}} + \mathbf{f}_n^r = 0. \quad (31.2)$$

Рассмотрим теперь каждую из сил в (31.2) по отдельности.

Сила со стороны соседей по цепи обусловлена фактом связанности звеньев в цепь. В стандартной гауссовой модели связь звеньев задается корреляционными функциями (4.14), которым согласно (6.1) можно придать энергетический смысл, если ввести энергию взаимодействия соседних звеньев  $U_{n, n+1} = -T = -\ln g(\mathbf{x}_{n+1} - \mathbf{x}_n)$ . Полная энергия взаимодействия, возникающая за счет связанности звеньев в цепь, будет равна

$$U = \sum_{n=1}^{N-1} U_{n, n+1} = \text{const} + \sum_{n=1}^{N-1} \frac{3T}{2a^2} (\mathbf{x}_{n+1} - \mathbf{x}_n)^2, \quad (31.3)$$

где const — константа, не зависящая от конформации макромолекулы. Сила  $f_n^{\text{ch}}$ , действующая на  $n$ -е звено со стороны соседних по цепи звеньев, определяется дифференцированием выражения (31.3) по  $\mathbf{x}_n$ :

$$f_n^{\text{ch}} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{x}_n} = \frac{3T}{a^2} (\mathbf{x}_{n+1} - 2\mathbf{x}_n + \mathbf{x}_{n-1}) \quad (n \neq 1, N). \quad (31.4)$$

Силы трения о растворитель  $f_n^{ir}$  естественно считать пропорциональными скорости, поскольку звенья движутся с тепловыми скоростями в вязком растворителе, который предполагается неподвижным. Поэтому

$$f_n^{ir} = -\xi \frac{\partial x_n}{\partial t}, \quad (31.5)$$

где  $\xi$  — коэффициент трения.

По существу, сила трения — это регулярное слагаемое суммарной силы, действующей со стороны растворителя на находящуюся в нем частицу. Но за счет дискретной молекулярной структуры растворителя у указанной суммарной силы есть еще нерегулярное слагаемое, обусловленное, грубо говоря, ударами отдельных молекул и приводящее к обычному броуновскому движению. Как уже сказано выше, эта сила является случайной функцией времени  $f_n^r(t)$  с нулевым средним значением

$$\langle f_n^r(t) \rangle = 0, \quad (31.6)$$

поскольку регулярная часть силы выделена как трение.

Статистические свойства случайной силы подробно изучены в теории броуновского движения (см., например, [37]), где показывается, что как случайная величина она является гауссовой и  $\delta$ -коррелированной. При этом гауссовость обусловлена тем, что число ударов о молекулы растворителя велико и  $f_n^r$  формируется как сумма большого числа случайных вкладов, а  $\delta$ -коррелированность означает

$$\langle f_{n\alpha}^r(t) f_{m\beta}^r(t') \rangle = 2\xi T \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t'), \quad (31.7)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  нумеруют декартовы компоненты,  $\delta_{nm}$  и  $\delta_{\alpha\beta}$  — символы Кронекера ( $\delta_{pq} = 0$  при  $p \neq q$  и  $\delta_{pq} = 1$  при  $p = q$ ).

Физический смысл соотношения (31.7) прост. Оно соответствует тому, что, во-первых, случайные силы не имеют преимущественного направления; во-вторых, силы, действующие на разные звенья или на одно звено, в разные моменты времени никак не коррелируют друг с другом (т. е. статистически независимы). Последнее обстоятельство (нулевое время корреляции) является, конечно, определенной идеализацией. Именно с этим связана расходимость в равенстве (31.7) при  $t = t'$ , которая несущественна при вычислении любых наблюдаемых характеристик.

Поскольку случайная величина  $f_n^r(t)$  гауссова, то ее распределение вероятностей полностью определяется первыми двумя моментами, т. е. соотношениями (31.6) и (31.7), и с их помощью можно вычислить любые необходимые средние.

Для того чтобы проиллюстрировать это обстоятельство, а также проверить правильность выбора коэффициента пропорциональности  $2\xi T$  в (31.7), покажем, что свободное (не связанное в цепь) звено под воздействием описанных случайных сил совершает обычное броуновское движение. Согласно (31.2) и (31.5) уравнение движе-

ния для этого случая можно записать в виде

$$\xi \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} = \mathbf{f}^r(t). \quad (31.8)$$

Предположим, что в начальный момент времени звено находилось в начале координат; тогда, интегрируя (31.8), получим

$$\mathbf{x}(t) = \frac{1}{\xi} \int_0^t \mathbf{f}^r(t') dt'. \quad (31.9)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}^2(t) \rangle &= \frac{1}{\xi^2} \left\langle \left( \int_0^t dt' \mathbf{f}^r(t') \right) \left( \int_0^t dt'' \mathbf{f}^r(t'') \right) \right\rangle = \frac{1}{\xi^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \mathbf{f}^r(t') \mathbf{f}^r(t'') \rangle = \\ &= \frac{6T}{\xi} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \delta(t' - t'') = (6T/\xi) t = 6Dt, \end{aligned} \quad (31.10)$$

где последнее равенство записано с учетом известного соотношения Эйнштейна [37]

$$D = T/\xi, \quad (31.11)$$

связывающего коэффициент поступательной диффузии броуновской частицы  $D$  и коэффициент трения  $\xi$ . Из соотношения (31.11) видно, что свободное звено под воздействием случайных сил с моментами (31.6) и (31.7) действительно совершает диффузионное броуновское движение с коэффициентом диффузии  $D$ .

Возвращаясь к задаче о динамике полимерной цепи в модели Рауза, запишем уравнение движения для  $n$ -го звена (31.2) с учетом (31.4) и (31.5) в виде

$$\xi \frac{\partial \mathbf{x}_n}{\partial t} = \frac{3T}{a^2} (\mathbf{x}_{n+1} - 2\mathbf{x}_n + \mathbf{x}_{n-1}) + \mathbf{f}_n^r(t). \quad (31.12)$$

Уравнения движения типа (31.12), включающие случайные силы, называются в статистической физике уравнениями Ланжевена.

31.3. В континуальном пределе уравнения движения звеньев в модели Рауза сводятся к уравнению диффузии; состояние концов цепи определяет граничные условия к этому уравнению.

Будем теперь формально считать индекс  $n$  в уравнениях (31.12) непрерывно изменяющейся переменной и перейдем в правой части (31.12) к непрерывному пределу для функции  $\mathbf{x}(t, n)$ . Возможность такого непрерывного перехода обусловлена тем, что для длинной полимерной цепи величина  $\mathbf{x}$  медленно изменяется с аргументом (существенные изменения возникают лишь на масштабах порядка размера всего полимерного клубка). В непрерывном пределе, очевидно,

$$\mathbf{x}_{n+1} - \mathbf{x}_n = \Delta \mathbf{x} / \Delta n \rightarrow \partial \mathbf{x} / \partial n, \quad (31.13)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_{n+1} - 2\mathbf{x}_n + \mathbf{x}_{n-1} &= (\mathbf{x}_{n+1} - \mathbf{x}_n) - (\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_{n-1}) = \\ &= \left[ \frac{\Delta \mathbf{x}}{\Delta n}(n) - \frac{\Delta \mathbf{x}}{\Delta n}(n-1) \right] \frac{1}{\Delta n} \rightarrow \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial n^2}. \end{aligned} \quad (31.14)$$

Поэтому уравнение (31.12) принимает вид

$$\xi \frac{\partial \mathbf{x}(t, n)}{\partial t} = \frac{3T}{a^2} \frac{\partial^2 \mathbf{x}(t, n)}{\partial n^2} + \mathbf{f}^r(t, n) \quad (31.15)$$

хорошо известного линейного дифференциального уравнения второго порядка типа уравнения диффузии. Соотношения (31.6) и (31.7) для случайной силы обобщаются в континуальном пределе естественным образом; в частности, вместо (31.7) имеем

$$\langle f_{\alpha}^r(t, n) f_{\beta}^r(t', n') \rangle = 2\xi T \delta(n - n') \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t'). \quad (31.16)$$

Как и любое дифференциальное уравнение в частных производных, уравнение (31.15) должно быть дополнено граничными условиями. В данном случае это условия при  $n = 0$  и  $n = N$ , т. е. на концах цепи. Для концевых мономерных звеньев (1-го и  $N$ -го) выражение для  $\mathbf{f}^{\text{ch}}$  модифицируется по сравнению с (31.4) из-за того, что на них действует сила со стороны всего одного соседа по цепи. В результате уравнения, аналогичные (31.12), для этих звеньев записываются в виде

$$\xi \frac{\partial \mathbf{x}_1}{\partial t} = \frac{3T}{a^2} (\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1) + \mathbf{f}_1^r(t), \quad \xi \frac{\partial \mathbf{x}_N}{\partial t} = \frac{3T}{a^2} (\mathbf{x}_{N-1} - \mathbf{x}_N) + \mathbf{f}_N^r(t). \quad (31.17)$$

Чтобы уравнения (31.17) по форме совпали с общим уравнением (31.12), можно ввести фиктивные звенья с номерами 0 и  $N + 1$  и положить

$$\mathbf{x}_0 - \mathbf{x}_1 \equiv 0, \quad \mathbf{x}_{N+1} - \mathbf{x}_N \equiv 0. \quad (31.18)$$

Записанные в непрерывном пределе, эти условия эквивалентны следующим:

$$\left. \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial n} \right|_{n=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial n} \right|_{n=N} = 0 \quad (31.19)$$

(ср. (31.13)). Соотношения (31.19) и играют роль граничных условий к уравнению (31.15).

**31.4\*.** Произведя фурье-преобразование основного уравнения модели Рауза, можно представить движение полимерной цепи как суперпозицию независимых раузовских мод.

Будем искать решение уравнения (31.15) с граничными условиями (31.19) в виде

$$\mathbf{x}(t, n) = \mathbf{y}_0(t) + 2 \sum_{p=1}^{\infty} \mathbf{y}_p(t) \cos \frac{\pi p n}{N}, \quad (31.20)$$

т. е. произведем фурье-преобразование по переменной  $n$ . При этом в разложении в ряд Фурье функции  $\mathbf{x}(t, n)$ , определенной на отрезке  $0 \leq n \leq N$ , опущены слагаемые, пропорциональные  $\sin(\pi p n / N)$ , — это сделано для того, чтобы с самого начала удовлетворить граничным условиям (31.19). Координаты  $\mathbf{y}_p(t)$  выра-

жаются через  $\mathbf{x}(t, n)$  с помощью обратного преобразования Фурье:

$$\mathbf{y}_p(t) = \frac{1}{N} \int_0^N dn \cos \frac{\pi pn}{N} \cdot \mathbf{x}(t, n), \quad p = 0, 1, 2, \dots \quad (31.21)$$

Продифференцировав соотношение (31.21) по  $t$  и воспользовавшись в подынтегральном выражении тем, что функция  $\mathbf{x}(t, n)$  удовлетворяет уравнению Рауза (31.15), можно непосредственно убедиться, что уравнение для  $\mathbf{y}_p(t)$  записывается в виде

$$\xi_p \frac{\partial \mathbf{y}_p(t)}{\partial t} = -\frac{6\pi^2 T p^2}{Na^2} \mathbf{y}_p(t) + \mathbf{f}_p(t), \quad (31.22)$$

где

$$\xi_0 \equiv N\xi, \quad \xi_p \equiv 2N\xi, \quad p = 1, 2, \dots, \quad (31.23)$$

$$\mathbf{f}_0(t) \equiv \int_0^N \mathbf{f}^r(t, n) dn, \quad (31.24)$$

$$\mathbf{f}_p(t) \equiv 2 \int_0^N \mathbf{f}^r(t, n) \cos \frac{\pi pn}{N} dn, \quad p = 1, 2, \dots$$

Случайные силы, определенные согласно (31.24), имеют моменты

$$\langle \mathbf{f}_p(t) \rangle = 0, \quad \langle f_{p\alpha}(t) f_{q\beta}(t') \rangle = 2\xi_p T \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t'). \quad (31.25)$$

В этом нетрудно убедиться с использованием соотношений (31.7) и (31.24).

Итак, мы видим, что поскольку силы  $\mathbf{f}_p(t)$  независимы друг от друга, раузовское уравнение (31.15) распалось на совокупность независимых уравнений (31.22) для координат  $\mathbf{y}_p(t)$  с  $p = 0, 1, 2, \dots$ . Эти координаты называются релаксационными или раузовскими модами. Таким образом, движение полимерной цепи в модели Рауза можно себе представить как суперпозицию независимых раузовских мод.

**31.5\*.** Максимальное время релаксации полимерного клубка и коэффициент диффузии клубка как целого в модели Рауза изменяются с ростом числа  $N$  звеньев в цепи соответственно как  $N^{-2}$  и  $N^{-1}$ ; медленная внутримолекулярная релаксация и диффузионное движение клубка как целого отвечают первой и основной раузовским модам.

Уравнение (31.22) имеет уже очень простой вид и окончательно упрощается, если сделать замену переменных

$$\mathbf{y}_p(t) = \mathbf{z}_p(t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right), \quad \tau_p \equiv \frac{\xi_p Na^2}{3\pi^2 T p^2}, \quad p \neq 0. \quad (31.26)$$

Решение можно записать в виде

$$\mathbf{y}_p(t) = \frac{1}{\xi_p} \int_{-\infty}^t dt' \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_p}\right) \mathbf{f}_p(t'). \quad (31.27)$$

Нижний предел интегрирования здесь выбран исходя из того, что полимерная цепь в процессе броуновского движения «теряет память» о бесконечно удаленном прошлом; поэтому, не ограничивая общности, можно делать любые предположения относительно соответствующих начальных условий. Решение для моды с  $p=0$  получается из (31.27), если там формально положить  $\tau_p = \infty$ .

Рассмотрим теперь физические следствия из полученного решения. Предположим, что нам необходимо знать закон, по которому релаксирует вектор расстояния между концами раузовской цепи

$$\mathbf{R}(t) = \mathbf{x}(t, N) - \mathbf{x}(t, 0). \quad (31.28)$$

Согласно (31.20)

$$\mathbf{R}(t) = -4 \sum_{p=1, 3, 5, \dots} \mathbf{y}_p(t). \quad (31.29)$$

Поэтому для определения корреляционной функции  $\langle \mathbf{R}(t) \mathbf{R}(0) \rangle$  необходимо вычислить  $\langle \mathbf{y}_p(t) \mathbf{y}_p(0) \rangle$ . Учитывая (31.27) и (31.25) имеем

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{y}_p(t) \mathbf{y}_p(0) \rangle &= \frac{1}{\xi_p^2} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^0 dt'' \exp\left(-\frac{t-t'-t''}{\tau_p}\right) \langle \mathbf{f}_p(t') \mathbf{f}_p(t'') \rangle = \\ &= \frac{3}{\xi_p^2} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^0 dt'' \exp\left(-\frac{t-t'-t''}{\tau_p}\right) 2\xi_p T \delta(t'-t'') = \\ &= \frac{6T}{\xi_p} \int_{-\infty}^0 dt'' \exp\left(-\frac{t-2t''}{\tau_p}\right) = \frac{3T\tau_p}{\xi_p} \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right). \end{aligned} \quad (31.30)$$

Поэтому, принимая во внимание равенства (31.29) и (31.26), получаем

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R}(t) \mathbf{R}(0) \rangle &= 16 \sum_{p=1, 3, 5, \dots} \langle \mathbf{y}_p(t) \mathbf{y}_p(0) \rangle = \\ &= 48T \sum_{p=1, 3, 5, \dots} \left(\frac{\tau_p}{\xi_p}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) = \frac{8Na^2}{\pi^2} \sum_{p=1, 3, 5, \dots} \frac{1}{p^2} \exp\left(-\frac{t\rho^2}{\tau_1}\right), \end{aligned} \quad (31.31)$$

где через  $\tau_1$  обозначено время релаксации, отвечающее раузовской моде с  $p=1$ :

$$\tau_1 = N^2 a^2 \xi / (3\pi^2 T). \quad (31.32)$$

Соотношение (31.31) описывает динамику вектора расстояния между концами цепи в модели Рауза. Оно представляет собой суперпозицию релаксационных мод с  $p=1, 3, 5, \dots, \infty$ . Разумеется, в системе с конечным числом звеньев  $N$  не может быть бесконечного числа релаксационных мод; поэтому то обстоятельство, что верхний предел суммирования в (31.31) есть  $p=\infty$ , является артефактом, возникшим при переходе к непрерывно изменяющейся переменной  $n$ . Для реальных цепей суммы типа



31.20) или (31.31) должны быть обрезаны при больших, но конечных значениях  $p \sim N$ . С точки зрения долговременных релаксационных процессов в клубке, однако, такое обрезание совершенно несущественно: из (31.31) видно, что с увеличением номера моды  $p$  соответствующее время релаксации сильно уменьшается:

$$\tau_p = \tau_1/p^2 = N^2 a^2 \xi / (3\pi^2 T p^2), \quad (31.33)$$

т. е. моды с большим значением  $p$  быстро затухают. Наиболее медленно затухают моды с малым  $p$ , особенно мода с  $p=1$  (см. (31.32)); именно эта мода определяет поведение корреляционной функции (31.31) при больших значениях  $t$ . Время  $\tau_1$  (31.32) называется поэтому максимальным временем релаксации полимерного клубка; оно растет с ростом числа  $N$  звеньев в цепи как  $N^2$ :  $\tau_1 \sim N^2$ .

Из (31.33) видно, что время  $\tau_p$  с  $p > 1$  можно рассматривать как максимальное время релаксации для участка цепи из  $N/p$  звеньев; соответствующая релаксационная мода отвечает движениям на пространственных масштабах  $\sim (N/p)^{1/2} a$ . Отметим также, что в общем случае корреляционные функции типа (31.31) включают вклады от раузовских мод как с нечетными, так и с четными значениями  $p$ .

Для исследования диффузионного движения клубка как целого заметим, что  $\mathbf{y}_0(t)$  представляет собой радиус-вектор центра масс клубка. Действительно, согласно (31.21)

$$\mathbf{y}_0(t) = (1/N) \int_0^N dn \mathbf{x}(t, n). \quad (31.34)$$

Поэтому среднеквадратичное смещение центра масс клубка за время  $t$  есть

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{y}_0(t) - \mathbf{y}_0(0))^2 \rangle &= \frac{1}{\xi_0^2} \left\langle \left( \int_0^t dt' \mathbf{f}_0(t') \right)^2 \right\rangle = \\ &= \frac{1}{\xi_0^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \mathbf{f}_0(t') \mathbf{f}_0(t'') \rangle = \frac{6T}{N\xi} t, \end{aligned} \quad (31.35)$$

где мы воспользовались равенствами (31.27), (31.25) и (31.23). Таким образом, коэффициент диффузии клубка как целого (ср. (31.10))

$$D_{\text{coil}} = T/(N\xi). \quad (31.36)$$

Сравнивая (31.36) и (31.12), заключаем, что в модели Рауза величина  $D_{\text{coil}}$  ровно в  $N$  раз меньше коэффициента диффузии отдельного мономерного звена. Соответственно согласно соотношению Эйнштейна (31.11) коэффициент трения клубка как целого есть  $N\xi$ . Ясно, что это обстоятельство связано с аддитивностью сил трения при движении полимерной цепи сквозь неподвижный растворитель.

31.6\*. Среднеквадратичное смещение звена раузовской цепи на временах, меньших максимального времени релаксации  $\tau_1$ , растет как  $t^{1/4}$  и только при  $t > \tau_1$  становится пропорциональным  $t^{1/2}$ , как при обычной диффузии броуновской частицы.

Посмотрим теперь, по какому закону изменяется в модели Рауза среднеквадратичное смещение некоторого выделенного ( $n$ -го) звена за время  $t$ :  $\langle (\mathbf{x}(t, n) - \mathbf{x}(0, n))^2 \rangle^{1/2}$ . Выразив  $\mathbf{x}(t, n)$  через  $\mathbf{y}_p(t)$  согласно (31.20) и воспользовавшись тем, что согласно (31.25) и (31.27)  $\langle \mathbf{y}_p(t) \mathbf{y}_q(t') \rangle = 0$ , при  $p \neq q$  будем иметь

$$\langle (\mathbf{x}(t, n) - \mathbf{x}(0, n))^2 \rangle = \langle (\mathbf{y}_0(t) - \mathbf{y}_0(0))^2 \rangle + 4 \sum_{p=1}^{\infty} \cos^2 \frac{\pi p n}{N} \cdot \langle (\mathbf{y}_p(t) - \mathbf{y}_p(0))^2 \rangle. \quad (31.37)$$

В соотношении (31.37) необходимо теперь подставить решение (31.27) и провести усреднение с помощью (31.25) в полной аналогии с тем, как это делалось выше (ср. (31.30)). Окончательно получим

$$\langle (\mathbf{x}(t, n) - \mathbf{x}(0, n))^2 \rangle = \frac{6T}{N\xi} t + \frac{4Na^2}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \cos^2 \frac{\pi p n}{N} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_1}\right) \right]. \quad (31.38)$$

Проанализируем выражение (31.38). Если  $t \gg \tau_1$ , то экспоненциальным слагаемым в квадратных скобках можно пренебречь, и тогда видно, что первое слагаемое в (31.38) намного превышает второе. Это означает, что на достаточно больших временах среднеквадратичное смещение звена цепи определяется диффузией клубка как целого, что физически вполне понятно.

Пусть теперь интервал времени  $t$  намного меньше, чем максимальное время релаксации полимерного клубка:  $t \ll \tau_1$ . Тогда определяющий вклад в сумме (31.38) будут давать слагаемые с большими значениями  $p$  и она может быть преобразована к интегралу. Будем далее предполагать, что мы рассматриваем среднеквадратичное смещение звена, не слишком близкого к концам цепи; тогда фактор  $\cos^2(\pi p n/N)$  в подынтегральном выражении будет представлять собой быстроосциллирующую функцию, которая может быть заменена средним значением  $1/2$ . Поэтому в пределе  $t \ll \tau_1$  с учетом (31.32) имеем

$$\langle (\mathbf{x}(t, n) - \mathbf{x}(0, n))^2 \rangle \cong \frac{4Na^2}{\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{dp}{2p^2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_1}\right) \right] = \left( \frac{12}{\pi} \frac{Ta^2}{\xi} t \right)^{1/2}. \quad (31.39)$$

Отметим, во-первых, что зависимость от  $N$  в соотношении (31.39) выпала, как и должно быть при  $t \ll \tau_1$ . Во-вторых, среднеквадратичное смещение звена растет с ростом  $t$  не по обычному закону  $\sim t^{1/2}$ , как для свободной броуновской частицы, а по закону  $\sim t^{1/4}$ . Это есть следствие того, что мономерное звено связано в

единую цепь с другими звеньями, которые эффективно замедляют диффузионное движение данного звена.

Результат (31.39) с точностью до числового коэффициента можно получить также с помощью следующих простейших оценок. Если  $t \ll \tau_1$ , то время  $t$  есть максимальное время релаксации для небольшого участка цепи из  $g$  мономерных звеньев, включающего данное звено: согласно (31.32)  $g \sim (Tt/a^2 \xi)^{1/2}$ . Среднеквадратичное смещение центра масс этого участка задается соотношением (31.35); оно порядка  $Tt/(g\xi) \sim (Ta^2t/\xi)^{1/2}$ . Но на временах порядка максимального времени релаксации среднеквадратичные смещения центра масс клубка и любого звена должны быть по порядку величины одинаковыми и иметь тот же порядок, что и среднеквадратичный размер клубка, — этот факт следует из скейлингового предположения единственности характерного размера клубка. Приняв это предположение для участка цепи из  $g$  звеньев, мы приходим к оценке  $\langle (\Delta x(t, n))^2 \rangle \sim (Ta^2t/\xi)^{1/2}$ , совпадающей с (31.39).

**31.7\*.** Движение идеальной фантомной макромолекулы в неподвижном растворителе подчиняется закономерностям теории Рауза вне зависимости от модели полимерной цепи.

До сих пор рассмотрение в этом параграфе велось в рамках стандартной гауссовой модели бусинок. Возникает вопрос: насколько чувствительны полученные результаты к выбору конкретной модели полимерной цепи? Покажем, что для долговременных мод основное уравнение (31.15) остается неизменным и в общем случае, если пренебречь объемными взаимодействиями и топологическими ограничениями и считать растворитель неподвижным.

Уравнение Лаижевена для  $n$ -го звена макромолекулы (типа (31.12)) для произвольной модели полимерной цепи при выполнении описанных предположений будет иметь структуру

$$\frac{\partial \mathbf{x}_n}{\partial t} = \sum_m A_{nm} \mathbf{x}_m + \mathbf{g}_n(t), \quad (31.40)$$

где  $\mathbf{g}_n(t)$  — слагаемое, связанное со случайными силами, а  $A_{nm}$  — матрица коэффициентов, характеризующая взаимодействия между звеньями цепи; согласно сделанному предположению отсутствия объемных взаимодействий и топологических ограничений элементы этой матрицы отличны от нуля только для близких значений индексов  $n$  и  $m$ . Введем переменную  $s \equiv m - n$  и заменим в (31.40) суммирование по  $m$  суммированием по  $s$ . Перейдем далее к непрерывному пределу (ср. (31.14)) и разложим величину  $\mathbf{x}_m = \mathbf{x}_{n+s} = \mathbf{x}(n+s)$  в ряд, считая параметр  $s$  малым (последнее возможно из-за того, что взаимодействуют лишь близкие по цепи звенья). Тогда будем иметь

$$\begin{aligned} \sum_m A_{nm} \mathbf{x}_m &= \int_{-\infty}^{+\infty} A(s) \mathbf{x}(n+s) ds = \int_{-\infty}^{+\infty} A(s) [\mathbf{x}(n) + s \partial \mathbf{x} / \partial n + \\ &+ (s^2/2) \partial^2 \mathbf{x} / \partial n^2 + \dots] ds = a_0 \mathbf{x}(n) + a_1 \partial \mathbf{x} / \partial n + a_2 \partial^2 \mathbf{x} / \partial n^2 + \dots; \quad (31.41) \\ a_0 &\equiv \int_{-\infty}^{+\infty} A(s) ds, \quad a_1 \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} s A(s) ds, \quad a_2 \equiv \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} s^2 A(s) ds, \end{aligned}$$

где  $A(s) \equiv A_{n, n+s}$ . Коэффициент  $a_0$  равен нулю, поскольку уравнение (31.40) должно быть инвариантно относительно выбора начала координат, т. е. относительно замены  $\mathbf{x}(n) \rightarrow \mathbf{x}(n) + \mathbf{x}_0$ . Далее,  $A(s)$  — четная функция

$s$ , так как оба направления вдоль полимерной цепи эквивалентны; поэтому величина  $a_1$  также равна нулю. Окончательно получаем для общего случая уравнение

$$\frac{\partial x(n, t)}{\partial t} = a_2 \frac{\partial^2 x(n, t)}{\partial n^2} + g(n, t), \quad (31.42)$$

полностью совпадающее с основным раузовским уравнением (31.15) для стандартной гауссовой модели бусинок.

Результаты настоящего пункта позволяют говорить об определенной универсальности динамических свойств полимерного клубка для достаточно медленных процессов (происходящих на масштабах, существенно больших масштаба одного мономерного звена; ср. п. 12.1, 13.4, где содержатся аналогичные утверждения об универсальности равновесных свойств). Поэтому использование стандартной гауссовой модели полимерной цепи при рассмотрении многих задач динамики полимерных систем не приводит к ограничению общности (если речь идет о длинных гибких цепях).

**31.8.** В экспериментах на ЭВМ для моделирования динамики полимерного клубка используется решеточная модель Вердые—Штокмайера; с точки зрения крупномасштабных свойств она эквивалентна модели Рауза

При моделировании полимерных систем на ЭВМ наиболее удобно использовать решеточные модели (п. 12.5). Для проблемы динамики полимерного клубка такая модель была предложена в 1962 г. П. Вердые и В. Шток-

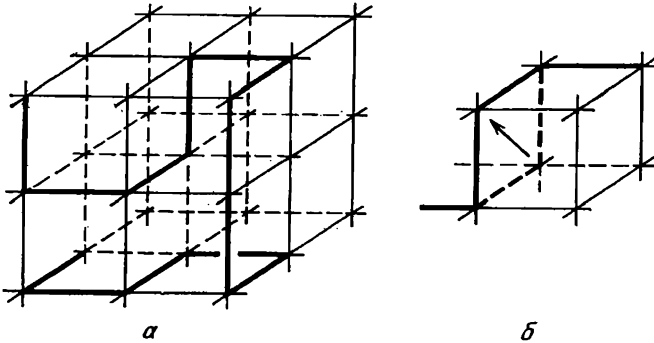


Рис. 6.1. Решеточная модель Вердые—Штокмайера динамики полимерной цепи

майером (рис. 6.1). Полимерная цепь представляется в виде случайного блуждания из  $N$  шагов без возвратов назад на кубической решетке с ребром  $a$ . Предполагается, что с вероятностью  $w$  в единицу времени любой участок цепи, оказавшийся в состоянии «уголок» (рис. 6.1б), может переместиться в зеркально-симметричное состояние относительно оси, соединяющей концы этого участка. Посредством «перескоков уголков» и осуществляется движение полимерной цепи.

Эксперименты на ЭВМ, проведенные для описанной модели динамики клубка, подтвердили основные результаты (31.32), (31.36) и (31.39) модели Рауза. В терминах модели Вердые—Штокмайера эти результаты записываются в виде

$$\tau_1 \sim N^2/w, \quad D_{\text{coil}} \sim wa^2/N, \quad \langle (x(t, n) - x(0, n))^2 \rangle \sim a^2 (wt)^{1/2}. \quad (31.43)$$

Можно строго доказать, что при описании долговременных крупномасштабных динамических свойств модели Вердые—Штокмайера и Рауза сводятся

одна к другой. В идейном плане это доказательство аналогично тому, которое приведено в предыдущем пункте.

**31.9\*.** *Для длинной полимерной цепи долговременные динамические свойства определяются трением звеньев о растворитель; эффекты внутреннего трения при этом пренебрежимо малы.*

Динамические свойства в модели Вердье—Штокмайера определяются вероятностью «перескока»  $\omega$  и не зависят от вязкости растворителя  $\eta_s$  (и вообще от наличия растворителя). В то же время все характеристики модели Рауза для цепи бусинок зависят от коэффициента трения бусинки о растворитель  $\xi$ , который для сферических бусинок радиуса  $r_0$  связан с  $\eta_s$  соотношением Стокса

$$\xi = 6\pi\eta_s r_0. \quad (31.44)$$

В связи с этим расхождением возникает общий вопрос: какой фактор является доминирующим для долговременных динамических свойств реальных полимерных клубков—силы трения звеньев о растворитель или внутреннего эволюция полимерной цепи безотносительно к наличию растворителя (например, переходы между различными поворотными состояниями)? Последний фактор получил название эффекта внутреннего трения, поскольку при движении полимерной цепи дополнительное к трению о растворитель эффективное трение возникает за счет внутренних взаимодействий в макромолекуле (например, за счет барьеров между поворотными состояниями).

Этот вопрос был решен в 1946 г. В. Куном и Г. Куном. Оказалось, что если речь не идет о динамике на масштабах мономерного звена, трение о растворитель всегда более существенно, чем внутреннее трение. Доказательство изложено в книге [8]; здесь мы на этой проблеме останавливаться не будем.

Отметим только, что этот результат дает дополнительное обоснование целесообразности использования модели бусинок для описания динамических свойств полимерных систем, поскольку в этой модели можно с самого начала ввести понятие трения звена о растворитель. В дальнейшем в данной главе мы будем вести рассмотрение в рамках стандартной гауссовой модели бусинок до тех пор, пока обратное не будет оговорено особо.

## § 32. Модель Зимма: фантомная цепь с гидродинамическим взаимодействием

**32.1.** *Результаты для модели Рауза расходятся с экспериментальными наблюдениями; одна из причин—неучет гидродинамического взаимодействия, возникающего из-за увлечения растворителя при движении полимерной цепи.*

Согласно (31.32) и (31.36) максимальное время релаксации  $\tau_1$  и коэффициент диффузии полимерного клубка  $D_{\text{coil}}$  в модели Рауза зависят от числа звеньев в цепи  $N$  следующим образом:  $\tau_1 \sim N^2$ ,  $D_{\text{coil}} \sim N^{-1}$ . Экспериментально эти зависимости не подтверждаются; для  $\theta$ -растворителя обычно оказывается, что

$$\tau_1 \sim N^{3/2}, \quad D_{\text{coil}} \sim N^{-1/2}. \quad (32.1)$$

Наличие таких расхождений неудивительно: модель Рауза базируется на ряде очень сильных допущений (идеальность, фантомность, предположение о неподвижности растворителя). Для  $\theta$ -растворителя предположение отсутствия объемных взаимодействий (идеальность) выполняется; что касается топологических ограни-

чений (пренебрежение ими есть предположение фантомности), то согласно современным представлениям в разбавленных растворах с ними связаны лишь весьма тонкие эффекты, которые не имеют отношения к результатам (32.1).

Следовательно, основная причина обсуждаемых расхождений теории и эксперимента есть предположение о неподвижности растворителя: ясно, что в реальной ситуации растворитель частично вовлекается в движение полимерной цепи, поле скоростей растворителя  $\mathbf{v}(\mathbf{x})$  возмущается, что, в свою очередь, влияет на испытываемые звеньями цепи силы трения. Поэтому вместо (31.5) следует писать

$$\mathbf{f}_n^{\text{fr}} = -\xi (\partial \mathbf{x}_n / \partial t - \mathbf{v}(\mathbf{x}_n)), \quad (32.2)$$

где  $\mathbf{v}(\mathbf{x}_n)$  — возмущение поля скоростей растворителя в точке нахождения  $n$ -го звена за счет движения других звеньев полимерной цепи. Такое не прямое взаимодействие звеньев (через растворитель) получило название гидродинамического взаимодействия.

Учет гидродинамического взаимодействия, т. е. увлечения звеньями растворителя, существенно модифицирует все соотношения предыдущего параграфа. Действительно, предположим, например, что увлечение звеньями растворителя настолько сильное, что весь растворитель внутри полимерного клубка увлекается макромолекулой при ее движении (так называемая модель абсолютно непротекаемого клубка). В этом случае коэффициент диффузии клубка совпадает со стоковым коэффициентом диффузии сплошного шара размером порядка размера клубка  $R$  в растворителе с вязкостью  $\eta_s$ , т. е. (ср. (31.12) и (31.44))

$$D_{\text{coil}} = T / \xi_{\text{coil}} \sim T / (6\pi\eta_s R). \quad (32.3)$$

Для цепи в  $\theta$ -растворителе  $R \sim aN^{1/2}$ , так что соотношение (32.3) дает  $D_{\text{coil}} \sim N^{-1/2}$  в согласии с (32.1). Это наводит на мысль, что модель абсолютно непротекаемого клубка ближе к реальности, чем модель Рауза\*). Для того чтобы доказать это обстоятельство, обратимся к количественной теории гидродинамического взаимодействия.

**32.2\*.** *Возмущение поля скоростей растворителя за счет движения полимерной цепи можно исследовать с помощью гидродинамического уравнения Навье—Стокса; гидродинамическое взаимодействие описывается тензором Озеена.*

При учете движения растворителя уравнение движения для  $n$ -го звена полимерной цепи можно по-прежнему записать в виде (31.2), однако для сил трения в этом случае следует использовать формулу (32.2). Чтобы вычислить входящее в эту формулу возмущение поля скоростей растворителя  $\mathbf{v}(\mathbf{x}_n)$ , необходимо записать также уравнение движения для растворителя, т. е. гидродинамическое уравнение Навье—Стокса [38].

\*) Модель Рауза называют также моделью абсолютно протекаемого клубка, поскольку в этой модели растворитель остается неподвижным и не увлекается при движении полимерной цепи.

Будем считать растворитель несжимаемой вязкой жидкостью и будем пренебрегать в уравнении движения для растворителя инерциальными членами (аналогично тому, как это сделано при переходе от (31.1) к (31.2)). Далее, естественно считать возмущение  $\mathbf{v}(\mathbf{x}_n)$  слабым—это соответствует движению растворителя с малым числом Рейнольдса [38], что для рассматриваемого круга задач заведомо справедливо. Тогда уравнение Навье—Стокса можно записать в виде

$$\eta_s \nabla^2 \mathbf{v} - \text{grad } p + \Phi = 0, \quad (32.4)$$

где  $p(\mathbf{x})$ —давление, а  $\Phi(\mathbf{x})$ —внешняя сила в расчете на единицу объема, действующая на растворитель вблизи точки  $\mathbf{x}$ .

Нам необходимо вычислить возмущение поля скоростей растворителя за счет движения звеньев полимерной цепи. С этой точки зрения роль внешней силы, действующей на растворитель, играет взятая с обратным знаком сумма сил трения  $\mathbf{f}_n^{\text{tr}}$ :

$$\Phi(\mathbf{x}) = - \sum_n \mathbf{f}_n^{\text{tr}}(\mathbf{x}_n) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n). \quad (32.5)$$

В силу (31.2) можно также записать

$$\Phi(\mathbf{x}) = \sum_n [\mathbf{f}_n^{\text{ch}} + \mathbf{f}_n^{\text{r}}] \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n). \quad (32.6)$$

Наконец, поскольку растворитель предполагается несжимаемым,

$$\text{div } \mathbf{v} = 0. \quad (32.7)$$

Для решения системы двух уравнений (32.4) и (32.7) произведем фурье-преобразование

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_k &= \int \mathbf{v}(\mathbf{x}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}) d^3x, & p_k &= \int p(\mathbf{x}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}) d^3x, \\ \Phi_k &= \int \Phi(\mathbf{x}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}) d^3x. \end{aligned} \quad (32.8)$$

Тогда уравнение (32.4) запишется в виде

$$-\eta_s k^2 \mathbf{v}_k - i\mathbf{k} p_k + \Phi_k = 0. \quad (32.9)$$

Для исключения величины  $p_k$  из уравнения (32.9) заметим, что условие несжимаемости (32.7) после фурье-преобразования принимает вид  $\mathbf{k} \mathbf{v}_k = 0$ . Воспользуемся этим обстоятельством, скалярно домножив равенство (32.9) на  $\mathbf{k}$ . Тогда получим

$$p_k = -i\mathbf{k} \Phi_k / k^2, \quad k \equiv |\mathbf{k}|. \quad (32.10)$$

С учетом (32.9) и (32.10) имеем

$$\mathbf{v}_k = (1/\eta_s k^2) (\Phi_k - n_k (n_k \Phi_k)), \quad (32.11)$$

где  $n_k \equiv \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ . Производя обратное фурье-преобразование, получаем окончательно

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}) = \int d^3x' \hat{H}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \Phi(\mathbf{x}'), \quad (32.12)$$

где  $\hat{H}(\mathbf{r})$  — тензор, компоненты которого  $H_{\alpha\beta}$  ( $\alpha, \beta = x, y, z$ ) определяются соотношением

$$H_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{1}{\eta_s k^2} (\delta_{\alpha\beta} - (n_k)_\alpha (n_k)_\beta) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}). \quad (32.13)$$

Тензор  $H_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$  называется тензором Озеена. Согласно (32.12) он определяет поле скоростей жидкости в точке, удаленной от точечного источника внешней силы на вектор  $\mathbf{r}$ .

Выражение (32.13) для тензора Озеена можно значительно упростить, если заметить, что поскольку тензор второго ранга  $\hat{H}$  зависит лишь от вектора  $\mathbf{r}$ , он может быть записан в виде

$$H_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = A\delta_{\alpha\beta} + B(n_r)_\alpha (n_r)_\beta, \quad (32.14)$$

где  $n_r$  — единичный вектор, коллинеарный вектору  $\mathbf{r}$ , а  $A$  и  $B$  — скалярные величины. Эти величины могут быть определены, например, из двух уравнений, следующих из (32.14):

$$H_{\alpha\alpha} = 3A + B, \quad H_{\alpha\beta}(n_r)_\alpha (n_r)_\beta = A + B, \quad (32.15)$$

где подразумевается суммирование по повторяющимся индексам. С учетом (32.13) и (32.15) имеем

$$\begin{aligned} 3A + B &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{2}{\eta_s k^2} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}), \\ A + B &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{1 - (n_k n_r)^2}{\eta_s k^2} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (32.16)$$

Вычисление интегралов (32.16) дает  $A = B = 1/(8\pi\eta_s r)$  ( $r \equiv |\mathbf{r}|$ ). Поэтому выражение для тензора Озеена может быть записано в виде

$$H_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\eta_s r} (\delta_{\alpha\beta} + (n_r)_\alpha (n_r)_\beta). \quad (32.17)$$

Итак, учитывая (32.12) и (32.6), мы можем записать окончательное решение для задачи о возмущении поля скоростей растворителя за счет движения полимерной цепи в виде

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}) = \sum_n \hat{H}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) \cdot [\mathbf{f}_n^{\text{ch}} + \mathbf{f}_n^r], \quad (32.18)$$

где силы  $\mathbf{f}_n^{\text{ch}}$  и  $\mathbf{f}_n^r$  определяются формулами (31.5) — (31.7).

**32.3\*.** Уравнение движения идеальной фантомной полимерной цепи при учете гидродинамического взаимодействия (уравнение Зимма) нелинейно; его приближенное решение можно получить, если произвести предварительное усреднение тензора Озеена.

Запишем теперь уравнение движения (31.2) для  $n$ -го звена полимерной цепи с учетом (32.2) и (32.18):

$$\mathbf{f}_n^{\text{ch}} + \mathbf{f}_n^r = \xi \left\{ \frac{\partial \mathbf{x}_n}{\partial t} - \sum_{m \neq n} \hat{H}(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m) \cdot [\mathbf{f}_m^{\text{ch}} + \mathbf{f}_m^r] \right\}. \quad (32.19)$$

Подчеркнем, что величина  $\mathbf{v}(\mathbf{x}_n)$  в формуле (32.2) есть возмущение поля скоростей растворителя в точке нахождения  $n$ -го звена



цепи за счет движения всех звеньев, кроме  $n$ -го; именно поэтому суммирование в (32.19) ведется по всем  $m$ , кроме  $m = n$ .

Чтобы распространить суммирование на все значения индекса  $m$ , определим формально

$$\hat{H}_{nn} = \frac{1}{\xi} \delta_{\alpha\beta}, \quad \hat{H}_{nm} = \hat{H}(\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m) \quad \text{при } n \neq m. \quad (32.20)$$

Тогда уравнение (32.19) можно переписать в виде (ср. с (31.12))

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{x}_n}{\partial t} &= \sum_{m=1}^N \hat{H}_{nm} \cdot [\mathbf{f}_m^{\text{ch}}(\mathbf{x}_m) + \mathbf{f}_m^r(\mathbf{x}_m)] = \\ &= \sum_{m=1}^N \hat{H}_{nm} \cdot \left[ \frac{3T}{a^2} (\mathbf{x}_{m+1} - 2\mathbf{x}_m + \mathbf{x}_{m-1}) + \mathbf{f}_m^r(t) \right]. \end{aligned} \quad (32.21)$$

Переходя к непрерывному пределу, аналогично тому, как это сделано в п. 31.3 (см. (31.14)), получим

$$\frac{\partial \mathbf{x}(n, t)}{\partial t} = \int_0^N dm \hat{H}_{nm} \cdot \left[ \frac{3T}{a^2} \frac{\partial^2 \mathbf{x}(m, t)}{\partial m^2} + \mathbf{f}^r(m, t) \right]. \quad (32.22)$$

Уравнение (32.22) было впервые получено Б. Зиммом в 1956 г. и называется уравнением Зимма. За счет зависимости тензора Озеена (32.17) от  $\mathbf{r}$ , т. е. от  $\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m$ , это уравнение является нелинейным и не допускает точного аналитического решения.

Наиболее эффективный способ приближенного решения уравнения Зимма (32.22) состоит в замене тензора  $\hat{H}_{nm}$ , зависящего от мгновенных значений координат звеньев  $\mathbf{x}_n$ , тензором  $\langle \hat{H}_{nm} \rangle$ , усредненным по функции распределения  $P(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, t)$ ; причем если мы рассматриваем состояния полимерной цепи вблизи положения равновесия (в данной книге мы ограничиваемся только этим случаем), то усреднять следует по равновесной функции распределения. Такое приближение называется приближением предварительного усреднения. Специальный анализ показывает, что это приближение не приводит к качественным ошибкам при решении уравнения Зимма; количественные неточности не превышают 25 %.

Усредняя выражение (32.17) по равновесной функции распределения, получим

$$\begin{aligned} \langle (\hat{H}_{nm})_{\alpha\beta} \rangle &= \frac{1}{8\pi\eta_s} \left\langle \frac{1}{|\mathbf{r}_{nm}|} (\delta_{\alpha\beta} + (n_r)_\alpha (n_r)_\beta) \right\rangle = \\ &= \frac{1}{8\pi\eta_s} \left\langle \frac{1}{|\mathbf{r}_{nm}|} \right\rangle \langle \delta_{\alpha\beta} + (n_r)_\alpha (n_r)_\beta \rangle, \end{aligned} \quad (32.23)$$

где последнее равенство написано с учетом того, что в случае гауссова клубка распределение вероятностей для  $|\mathbf{r}_{nm}|$  ( $\mathbf{r}_{nm} \equiv \mathbf{x}_n - \mathbf{x}_m$ ) не зависит от ориентации вектора  $\mathbf{r}_{nm}$ , т. е. от  $n_r$  (§ 4). Поскольку в состоянии равновесия все направления  $\mathbf{r}_{nm}$  равно-

вероятны, то  $\langle (n_r)_\alpha (n_r)_\beta \rangle = (1/3) \delta_{\alpha\beta}$ . Поэтому

$$\langle (\hat{H}_{nm})_{\alpha\beta} \rangle = \frac{1}{6\pi\eta_s} \left\langle \frac{1}{|x_n - x_m|} \right\rangle \delta_{\alpha\beta}. \quad (32.24)$$

Как уже отмечалось (п. 4.4), гауссово распределение (4.12) применимо к любому участку цепи между звеньями  $n$  и  $m$ , следовательно (ср. (5.4)),

$$\begin{aligned} \langle (H_{nm})_{\alpha\beta} \rangle &= \frac{\delta_{\alpha\beta}}{6\pi\eta_s} \int_0^\infty \frac{1}{r} \left( \frac{3}{2\pi |n-m| a^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2|n-m| a^2}\right) \cdot 4\pi r^2 dr = \\ &= \delta_{\alpha\beta} (6\pi^3 |n-m|)^{-1/2} (\eta_s a)^{-1}. \end{aligned} \quad (32.25)$$

После подстановки (32.25) в (32.22) получаем уравнение Зимма в приближении предварительного усреднения

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{x}(n, t)}{\partial t} &= \int_0^N dm h(n-m) \left[ \frac{3T}{a^2} \frac{\partial^2 \mathbf{x}(m, t)}{\partial m^2} + \mathbf{f}^r(m, t) \right]; \quad (32.26) \\ h(n-m) &\equiv (6\pi^3 |n-m|)^{-1/2} (\eta_s a)^{-1}. \end{aligned}$$

В отличие от (32.22) это уравнение линейно по  $\mathbf{x}(n, t)$ .

Сравнив (32.26) с уравнением Рауза (31.15), можно заметить, что учет гидродинамических взаимодействий привел к появлению эффективного взаимодействия между звеньями  $n$  и  $m$ , которое весьма медленно убывает с удалением звеньев друг от друга по цепи:  $h(n-m) \sim |n-m|^{-1/2}$ . Хотя уравнение (32.26) можно записать в виде (31.40), но при этом коэффициент  $a_2$  (см. (31.41)) будет расходиться, поэтому оно не относится к классу раузовских уравнений (31.42). Дальнейшее взаимодействие звеньев в модели Зимма и приводит, как мы сейчас покажем, к эффекту непротекания полимерного клубка (п. 32.1).

**32.4\*.** *Максимальное время релаксации полимерного клубка в модели Зимма пропорционально  $N^{3/2}$ , а коэффициент диффузии изменяется как  $N^{-1/2}$  при  $N \gg 1$ ; клубок можно качественно рассматривать как абсолютно непротекательный.*

Перепишем уравнение (32.26) в терминах координат  $\mathbf{y}_p(t)$  (см. (31.20), (31.21)), произведя те же преобразования, что и в п. 31.4. Тогда получим

$$\frac{\partial \mathbf{y}_p(t)}{\partial t} = \sum_{q=0}^{\infty} h_{pq} \left( -\frac{6\pi^2 T q^2}{N a^2} \mathbf{y}_q(t) + \mathbf{f}_q(t) \right) \quad (32.27)$$

(ср. (31.22)), где

$$h_{pq} = \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \int_0^N dm \left[ \cos \frac{\pi p n}{N} \cos \frac{\pi q m}{N} \cdot h(n-m) \right]. \quad (32.28)$$

После замены переменных  $m-n=s$  интеграл (32.28) приводится

к виду

$$h_{pq} = \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \left[ \cos \frac{\pi pn}{N} \cos \frac{\pi qn}{N} \cdot \int_{-n}^{N-n} h(s) \cos \frac{\pi qs}{N} ds - \right. \\ \left. - \cos \frac{\pi pn}{N} \sin \frac{\pi qn}{N} \cdot \int_{-n}^{N-n} h(s) \sin \frac{\pi qs}{N} ds \right]. \quad (32.29)$$

Предположим сначала, что  $q \gg 1$ . Тогда интегрирование по  $ds$  в (32.29) можно производить в пределах от  $-\infty$  до  $+\infty$ , так что первый из интегралов сводится к табличному, а второй обращается в нуль. Поэтому в этом случае

$$h_{p1} = \frac{N^{1/2}}{(3\pi^3 q)^{1/2} \eta_s a} \cdot \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \left( \cos \frac{\pi pn}{N} \cos \frac{\pi qn}{N} \right) = \\ = (12\pi^3 N p)^{-1/2} (\eta_s a)^{-1} \delta_{p1}, \quad (32.30)$$

т. е. матрица  $h_{pq}$  при больших значениях индексов практически диагональна.

Расчет показывает, что если оба индекса порядка единицы, то недиагональные элементы тоже имеют числовую малость по сравнению с диагональными. Разумно поэтому в первом приближении вообще пренебречь недиагональными элементами, а для  $h_{pp}$  использовать формулу (32.30) даже при  $p \sim 1$ ; в этом случае уравнение (32.27) сводится к уравнению Рауза (31.22) с

$$\xi_p = (h_{pp})^{-1} = (12\pi^3 N p)^{1/2} \eta_s a, \quad p = 1, 2, \dots \quad (32.31)$$

Для вычисления  $\xi_0 = (h_{00})^{-1}$  формула (32.30) не может быть применена; однако эта величина может быть легко найдена непосредственно из определения (32.28):

$$\xi_0 = (h_{00})^{-1} = (3/4) (6\pi^3 N)^{1/2} \eta_s a. \quad (32.32)$$

Более подробный анализ показывает, что учет недиагональных элементов матрицы  $h_{pq}$  приводит лишь к небольшому (около 20 %) изменению числовых коэффициентов в окончательных результатах.

Итак, качественно правильные результаты для динамики идеальной фантомной цепи с гидродинамическим взаимодействием (модель Зимма) можно получить из соотношений § 31 для модели Рауза, если в них заменить коэффициенты трения для мод (31.23) на (32.31) и (32.32). В частности, максимальное время релаксации в модели Зимма есть (ср. (31.26), (31.32))

$$\tau_1 = \frac{\xi_1 N a^2}{6\pi^2 T} = \frac{\eta_s (N^{1/2} a)^3}{(3\pi)^{1/2} T} \sim N^{3/2}; \quad (32.33)$$

время релаксации  $p$ -й моды  $\tau_p = \tau_1 p^{-3/2}$ , а коэффициент диффузии клубка как целого (ср. (31.35))

$$D_{\text{coil}} = \frac{T}{\xi_0} = \frac{4T}{3 (6\pi^3 N)^{1/2} \eta_s a} \sim N^{-1/2}. \quad (32.34)$$

Видно, что результаты (32.33), (32.34) согласуются с экспериментальными данными (32.1).

Отметим также, что результат (32.34) можно переписать в виде  $D_{\text{coil}} = T/(6\pi\eta_b R_D)$ , где величина  $R_D$  называется гидродинамическим радиусом клубка: это радиус сплошного шара, у которого коэффициент диффузии такой же, как у клубка. Величину  $R_D$  мы вычислили в п. 5.1, и формула (5.6) точно согласуется с (32.34). Далее, максимальное время релаксации  $\tau_1 \sim \eta_b R_D^3/T$  также совпадает с характерным временем вращательной диффузии шара радиуса  $R_D$ . Поэтому можно сделать вывод, что мы получим качественно правильное представление о динамических свойствах полимерного клубка с гидродинамическим взаимодействием, если будем рассматривать его как абсолютно непротекаемый.

### § 33. Динамические свойства реальных полимерных клубков

*33.1. Гидродинамическое взаимодействие приводит к абсолютной непротекаемости реального полимерного клубка с исключенным объемом.*

Будем теперь рассматривать реальные полимерные клубки с учетом как гидродинамического взаимодействия, так и эффектов исключенного объема. Строго говоря, в реальной ситуации необходимо также учесть топологические ограничения на возможные движения полимерной цепи (нефантомность), но, как уже отмечалось, в разбавленных растворах соответствующие эффекты несущественны и, во всяком случае, не влияют на основные выводы настоящего параграфа.

При учете эффектов исключенного объема рассмотрение п. 32.3 становится неприменимым, поскольку в уравнение движения  $n$ -го звена цепи (32.19) теперь необходимо добавить силы объемного взаимодействия звеньев. Если это сделать непосредственным образом, то уравнение существенно усложняется.

Учитывая, однако, что для решения уравнения (32.19) даже в отсутствие сил исключенного объема нам пришлось применить в п. 32.3 приближение предварительного усреднения, можно на том же уровне строгости считать, что поскольку средняя концентрация звеньев в объеме клубка мала (см. п. 5.2), уравнение движения для полимерного клубка с исключенным объемом будет иметь ту же структуру (32.26), что и уравнение Зимма, но усреднение тензора Озеена  $\hat{H}_{nm}$  необходимо производить не с помощью гауссовой функции распределения (32.25), а с помощью функции распределения, характерной для клубка с исключенным объемом (п. 19.7). Такое приближенное рассмотрение динамики клубка с исключенным объемом называется приближением линейаризации.

Мы не будем здесь проводить усреднение тензора Озеена для клубка с исключенным объемом и решать получающееся уравнение движения в приближении линейаризации (подробности можно найти в книгах [5, 11]); постараемся лишь ответить на вопрос: сохраняется ли вывод об абсолютной непротекаемости клубка при на

личии исключенного объема? Из рассмотрения предыдущего параграфа можно понять, что этот вывод связан с медленным убыванием функции  $h(n-m)$  (см. (32.26)) с ростом расстояния между звеньями по цепи  $n-m$  (проследите проявление этого факта в равенствах (32.28), (32.32), (32.34)).

Для клубка с исключенным объемом быстроту убывания функции  $h(n-m)$  можно оценить с помощью формулы (32.24), если усреднение для участка цепи между звеньями  $n$  и  $m$  производить с помощью функции распределения, обсуждавшейся в п. 19.7. Очевидно, что если  $|n-m| \gg 1$ , то

$$h(n-m) \sim \langle (\hat{H}_{nm})_{\alpha\beta} \rangle \sim \frac{1}{\eta_s} \left\langle \frac{1}{|x_n - x_m|} \right\rangle \sim \frac{1}{|n-m|^\nu a \eta_s}, \quad (33.1)$$

где  $\nu \cong 0,6$  — критический показатель проблемы исключенного объема (п. 16.1). Отсюда согласно (32.28)

$$h_{00} = \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \int_0^N dm h(n-m) \sim N^{-\nu} (a \eta_s)^{-1}, \quad (33.2)$$

и (ср. (32.32), (32.34))

$$D_{\text{coil}} \sim T/\xi_0 = Th_{00} \sim T/(\eta_s a N^\nu) \sim T/(\eta_s R), \quad (33.3)$$

где  $R \sim a N^\nu$  — пространственный размер полимерного клубка с исключенным объемом. Сравнивая оценки (32.3) и (33.3), заключаем, что  $D_{\text{coil}}$  в данном случае по порядку величины совпадает с коэффициентом диффузии абсолютно непротекаемого клубка размером  $R$ . Аналогичный вывод может быть сделан и для других характеристик; например, максимальное время релаксации  $\tau_1$  оказывается [11]

$$\tau_1 \sim \eta_s (a N^\nu)^3 / T \sim \eta_s R^3 / T, \quad (33.4)$$

т. е. того же порядка, что и время вращательной релаксации непротекаемого клубка. Таким образом, заключаем, что хотя убывание функции  $h(n-m)$  с ростом  $|n-m|$  для клубка с исключенным объемом происходит несколько быстрее, чем для гауссова клубка (ср. (33.1) и (32.26)), оно все же достаточно медленное, т. е. гидродинамическое взаимодействие достаточно сильное, чтобы обеспечить абсолютную непротекаемость клубка.

**33.2. Динамические свойства полимерного клубка, как и его статистические свойства, определяются единственным характерным размером, благодаря чему к соответствующим задачам может быть применена концепция скейлинга.**

Выше мы неоднократно применяли концепцию скейлинга и метод скейлинговых оценок к задачам равновесной статистики полимеров. Мы отмечали, что в основе этой концепции лежит утверждение о единственности характерного размера полимерного клубка  $R \sim a N^\nu$  и о масштабно-инвариантной (самоподобной) структуре клубка на меньших масштабах. Рассмотрение данной главы показывает, что это утверждение остается справедливым и для динамических задач.

Действительно, структура динамических мод полимерного клубка такова, что единственная выделенная мода отвечает максимальному времени релаксации, т. е. движениям на масштабе всего клубка. Для таких движений  $R$  есть единственный характерный масштаб: в силу качественной справедливости модели непротекаемого клубка характерный масштаб, связанный с увлечением растворителя полимерной цепью, совпадает с пространственным масштабом клубка.

Единственность характерного размера полимерного клубка автоматически приводит к единственности характерного времени — максимального времени релаксации клубка  $\tau_1$ . Например, характерное время для процесса диффузии клубка как целого — время диффузии на расстояние порядка размера клубка  $R^2/D_{\text{coil}}$  — совпадает с  $\tau_1$ . Действительно, согласно (33.3) и (33.4)

$$R^2/D_{\text{coil}} \sim R^2\eta_s/T \sim \tau_1. \quad (33.5)$$

То обстоятельство, что в динамических задачах не появляется дополнительного характерного пространственного размера, позволяет применять к этим задачам метод скейлинговых рассуждений в обычном виде. Ниже этот метод будет неоднократно использован.

**33.3\*.** *В экспериментах по неупругому рассеянию света разбавленным полимерным раствором обнаруживается как диффузионное движение целых клубков (при рассеянии на малые углы), так и внутримолекулярная динамика цепей (при рассеянии на большие углы); динамический структурный фактор имеет лоренцеву форму при малых углах и существенно нелоренцеву — при больших.*

До сих пор мы рассматривали динамические свойства полимерных клубков безотносительно к способам их экспериментального исследования. Конечно, коэффициент диффузии клубка  $D_{\text{coil}}$  как целого может быть измерен, если просто создать в разбавленном растворе клубков определенный градиент концентрации и наблюдать за его эволюцией (такие эксперименты, кстати, подтверждают формулу (33.3)). Однако наиболее богатую информацию не только о  $D_{\text{coil}}$ , но и о  $\tau_1$  и о внутренних движениях в полимерном клубке можно получить из экспериментов по неупругому рассеянию света.

В этих экспериментах рассматривается рассеяние светового монохроматического (частота  $\omega_0$ , длина волны  $\lambda$ ) пучка (как правило, от лазерного источника) на полимерном растворе. Пусть мы наблюдаем картину рассеяния под углом  $\vartheta$  к направлению первоначального пучка; тогда, как известно (ср. п. 5.5), модуль характеристического волнового вектора рассеяния равен  $|\mathbf{k}| = (4\pi/\lambda) \times \sin(\vartheta/2)$ . Из-за движений в рассеивающей системе рассеянный свет уже не монохроматичен. Обозначим его интенсивность на частоте  $\omega_0 + \omega$  через  $S(\mathbf{k}, \omega)$  (при рассеянии под данным углом). Тогда можно показать [39], что непосредственно измеряемая величина  $S(\mathbf{k}, \omega)$  пропорциональна

$$S(\mathbf{k}, \omega) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(i\omega t) G(\mathbf{k}, t), \quad (33.6)$$

где  $G(\mathbf{k}, t)$  — так называемый динамический структурный фактор полимерного раствора, определяемый при  $t > 0$  соотношением

$$G(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \sum_{n, m} \langle \exp [i\mathbf{k}(\mathbf{x}_n(t) - \mathbf{x}_m(0))] \rangle; \quad (33.7)$$

суммирование идет по всем звеньям полимерной системы, т. е. для одной цепи:  $1 \leq n \leq N$ ,  $1 \leq m \leq N$  (ср. с определением статического структурного фактора (5.11)). При  $t < 0$  определим  $G(\mathbf{k}, t) = G(\mathbf{k}, -t)$ .

Ясно, что величина  $G(\mathbf{k}, t)$  существенно зависит от структуры динамических мод полимерного клубка. Если вести измерения под данным углом  $\vartheta$ , т. е. при данном значении  $k \equiv |\mathbf{k}|$ , то динамический структурный фактор (33.7) будет соответствовать рассеянию света на движениях с длинами волн  $\sim k^{-1}$ . Таким образом, меняя угол наблюдения  $\vartheta$ , можно исследовать движения в полимерном клубке, происходящие на различных пространственных масштабах.

Например, при  $kR \gg 1$  (т. е. при измерениях на больших углах) изучаются внутренние движения в полимерном клубке, т. е. движения, происходящие на масштабах, меньших размера клубка  $R$ . При  $kR \sim 1$  речь идет о движениях на масштабах порядка  $R$ , соответствующих первым релаксационным модам. Наконец, при  $kR \ll 1$  исследуется движение клубков как целых единиц; при таких больших длинах волн (малых углах наблюдения) полимерные клубки ведут себя практически как точечные рассеиватели.

Для модели Рауза динамический структурный фактор (33.7) можно вычислить точно, следуя методам, изложенным в § 31. Приведем асимптотики точного результата [11]: при  $k^2 Na^2 \gg 1$

$$G(\mathbf{k}, t) = \frac{12}{k^2 a^2} \int_0^{\infty} du \exp \left\{ -u - \left( \frac{|t|}{\tau_k} \right)^{1/2} r \left( \left( \frac{|t|}{\tau_k} \right)^{-1/2} u \right) \right\}, \quad (33.8)$$

где

$$\tau_k \equiv \frac{12\xi}{T a^2 k^4}, \quad r(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dy \frac{\cos(xy)}{y^2} [1 - \exp(-y^2)]; \quad (33.9)$$

при  $k^2 Na^2 \ll 1$

$$G(\mathbf{k}, t) = N \exp(-k^2 T t / N \xi). \quad (33.10)$$

Если, однако, учесть гидродинамическое и объемное взаимодействия, то точное вычисление  $G(\mathbf{k}, t)$  становится невозможным и необходимо использовать приближение предварительного усреднения и ряд других приближений. Здесь мы попытаемся установить лишь основные свойства динамического структурного фактора для реальных клубков с исключенным объемом.

Пусть вначале  $kR \sim kaN^v \ll 1$ . Для таких больших длин волн, как уже отмечалось, можно рассматривать полимерные клубки как бесструктурные точечные рассеиватели и заменить в показателе экспоненты в (33.7)  $\mathbf{x}_n$  и  $\mathbf{x}_m$  на координату центра масс  $\mathbf{y}_0$  (см.

(31.34)). Тогда получим (при  $t > 0$ )

$$G(\mathbf{k}, t) \cong N \langle \exp [i\mathbf{k}(\mathbf{y}_0(t) - \mathbf{y}_0(0))] \rangle. \quad (33.11)$$

Зависимость  $\mathbf{y}_0(t)$  — это простой диффузионный процесс с коэффициентом диффузии  $D_{\text{coil}}$ ; поэтому распределение величины  $\mathbf{y}_0(t) - \mathbf{y}_0(0)$  гауссово с дисперсией  $(2D_{\text{coil}}t)^{1/2}$ , т. е. при  $t > 0$

$$G(\mathbf{k}, t) = N \int d^3r \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \cdot (4\pi D_{\text{coil}}t)^{-3/2} \exp(-r^2/4D_{\text{coil}}t) = \\ = N \exp(-D_{\text{coil}}k^2t). \quad (33.12)$$

Итак, в длинноволновом пределе динамический структурный фактор экспоненциально убывает с ростом времени. Формула (33.12) имеет общий характер; для модели Рауза она совпадает с (33.10), поскольку для этой модели  $D_{\text{coil}} = T/N\xi$  (см. (31.36)). Для реальных клубков величина  $D_{\text{coil}}$  в (33.12) определяется соотношением (33.3).

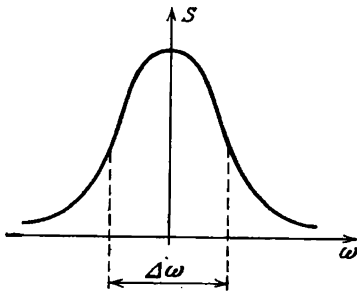


Рис. 6.2. Зависимость  $S(\omega)$  при  $kR < 1$  (лоренцева кривая)

Зависимость  $S(\omega)$  при данном  $\mathbf{k}$  имеет характерный вид так называемой лоренцевой кривой (рис. 6.2). Характеристическая ширина этой кривой есть

$$\Delta\omega \sim D_{\text{coil}}k^2 \sim Tk^2/(\eta_s R). \quad (33.14)$$

Измеряя величину  $\Delta\omega$  при  $kR \ll 1$ , можно, таким образом, определить коэффициент диффузии полимерного клубка  $D_{\text{coil}}$ . Отметим также, что из (33.12) видно, что характерное время релаксации динамической моды с волновым вектором  $\mathbf{k}$  при  $kR \ll 1$  есть  $\tau_k \sim 1/(D_{\text{coil}}k^2)$ . Зависимость  $\tau_k \sim 1/k^2$  должна соблюдаться всегда, когда мы имеем чисто диффузионный процесс.

Предположим теперь, что мы увеличиваем угол наблюдения (увеличиваем  $k$ ) и переходим в область  $kR \gg 1$  внутренних движений в клубке. Посмотрим, как будут вести себя динамический структурный фактор  $G(\mathbf{k}, t)$  и интенсивность рассеянного света  $S(\mathbf{k}, \omega)$  в этом случае. Найдем вначале характерное время релаксации  $\tau_k$  для движений с  $kR \gg 1$ . Для этого воспользуемся методом скейлинговых оценок (п. 33.2). При  $kR \ll 1$  мы видели, что  $\tau_k \sim 1/D_{\text{coil}}k^2$ . В то же время из единственности характерного размера клубка  $R$  следует, что во всей области изменения  $k$  для  $\tau_k$  должно быть справедливым соотношение (ср. (19.5), (19.9) и т. д.)

$$\tau_k = (1/D_{\text{coil}}k^2) \varphi(kR). \quad (33.15)$$



При  $kR \gg 1$  имеем  $\tau_k \sim (1/D_{\text{coil}} k^2) (kR)^x \sim (\eta_s R / T k^2) (kR)^x$ . Показатель  $x$  в данном случае следует выбирать из того условия, что при  $kR \gg 1$  время  $\tau_k$  не должно зависеть от  $N$ , коль скоро речь идет о внутренних движениях в полимерном клубке. В результате получаем  $x = -1$ , откуда

$$\tau_k \sim \eta_s / (T k^2) \quad \text{при } kR \gg 1. \quad (33.16)$$

Видно, что время релаксации  $\tau_k$  убывает с ростом  $k$  как  $k^{-2}$ , а не как  $k^{-1}$ , в соответствии с тем, что внутренние движения в клубке уже не имеют характера простой диффузии (как движения в полимерном растворе при  $kR \ll 1$ ). Следовательно, форма кривой  $S(\omega)$  спектра неупругого рассеяния при  $kR \gg 1$  не будет в точности лоренцевой. Тем не менее будет наблюдаться некоторая кривая с максимумом при  $\omega = 0$  типа изображенной на рис. 6.2, ширина которой

$$\Delta\omega \sim 1/\tau_k \sim T k^2 / \eta_s \quad \text{при } kR \gg 1. \quad (33.17)$$

Измерения, проведенные в области  $kR \gg 1$ , с большой точностью подтвердили зависимость (33.17).

Что касается динамического структурного фактора  $G(\mathbf{k}, t)$ , то даже при  $t \gg \tau_k$  он в этом случае не будет описываться простой экспонентой (ср. с формулой (33.8), которая для модели Рауза дает при  $t > 0$

$$G(\mathbf{k}, t) = G(\mathbf{k}, 0) \exp \left[ -\frac{2}{\pi^{1/2}} \left( \frac{t}{\tau_k} \right)^{1/2} \right] \quad \text{при } t \gg \tau_k. \quad (33.18)$$

Аналитическое вычисление  $G(\mathbf{k}, t)$  в этом пределе для цепи с исключенным объемом может быть проведено с использованием метода ренормализационной группы.

*33.4. В экспериментах по измерению вязкости (вискозиметрия) разбавленный раствор полимерных клубков ведет себя так же, как раствор шаров того же размера и концентрации.*

Другой способ получения экспериментальной информации о динамических свойствах полимерных растворов — вискозиметрические измерения, т. е. измерения вязкости растворов. В данном пункте мы рассмотрим сдвиговую вязкость разбавленных полимерных растворов. Этот тип вязкости проявляется при сдвиговом течении, для которого декартовы компоненты скорости раствора задаются следующим образом:

$$v_x(\mathbf{r}, t) = \kappa(t) r_y, \quad v_y = v_z = 0 \quad (33.19)$$

( $r_y$  — компонента вектора  $\mathbf{r}$ ). Если скорость сдвига  $\kappa(t)$  невелика, напряжение сдвига  $\sigma_{xy}$ , создающее поле скоростей (33.19), должно зависеть от  $\kappa$  линейно:

$$\sigma_{xy}(t) = \int_{-\infty}^t dt' G(t-t') \kappa(t'). \quad (33.20)$$

Величина  $G(t)$  называется релаксационным модулем упругости при сдвиге. Учет запаздывания в (33.20) существенен, поскольку,

как мы видели, полимерные клубки характеризуются очень большими временами релаксации (например, для модели Рауза  $\tau_1 \sim N^2$ ). Для разбавленных полимерных растворов, когда вклад полимера в общую вязкость является малой поправкой, равенство (33.20) может быть переписано в виде

$$\sigma_{xy}(t) = \eta_s \kappa(t) + \int_{-\infty}^t dt' G^{(p)}(t-t') \kappa(t'). \quad (33.21)$$

Рассмотрим, прежде всего, стационарное сдвиговое течение, для которого  $\kappa(t) = \kappa = \text{const}$ . В этом случае стационарная сдвиговая вязкость раствора  $\eta$ , которая определяется равенством  $\eta = \sigma_{xy}/\kappa$ , согласно (33.21) может быть записана в виде

$$\eta = \eta_s + \int_0^{\infty} dt G^{(p)}(t). \quad (33.22)$$

Экспериментальные результаты для разбавленных полимерных растворов обычно представляются в терминах так называемой характеристической вязкости  $[\eta]$ , которая определяется соотношением

$$[\eta] = (\eta - \eta_s)/(\rho\eta_s), \quad (33.23)$$

где  $\rho$  — плотность полимера в растворе (т. е. масса полимера в единице объема раствора;  $\rho = cM/(NN_A)$ , где  $c$  — концентрация полимера в растворе,  $M$  — молекулярная масса;  $N$  — число звеньев в макромолекуле,  $N_A$  — постоянная Авогадро).

Выше мы видели, что реальные клубки в разбавленном растворе ведут себя с гидродинамической точки зрения как абсолютно непротекаемые сферы. Следовательно, естественно ожидать, что величина  $[\eta]$  для раствора клубков будет совпадать с таковой для раствора твердых шаров радиуса  $R$ . Решение задачи о вязкости раствора шаров в гидродинамике хорошо известно [38]. Результат имеет вид

$$[\eta] \sim R^3 N_A / M. \quad (33.24)$$

Формулу (33.24) можно применять и для случая разбавленного полимерного раствора — это подтверждается как приближенным расчетом для модели Зимма с учетом объемных взаимодействий, так и экспериментальными результатами.

Если при измерениях стационарной сдвиговой вязкости можно определить лишь размер полимерного клубка и проверить утверждение о гидродинамической непротекаемости клубков, то измерения вязкости в осциллирующем потоке

$$\kappa(t) = \kappa_0 \cos \omega t \quad (33.25)$$

позволяют получать информацию о внутренних движениях в клубке. Теория поведения разбавленных полимерных растворов в потоках (33.25) изложена, например, в книге [11].

## § 34. Динамика флуктуаций концентрации в растворах перепутанных полимерных клубков

*34.1. Динамику флуктуаций концентрации растворов перепутанных полимерных клубков можно анализировать, считая цепи фантомными, хотя при рассмотрении диффузии и вязкости таких растворов учет запретов на пересечения необходим.*

Рассмотрев основные вопросы, связанные с динамическими свойствами отдельной полимерной цепи и разбавленных растворов цепей, перейдем к изучению динамики полуразбавленных и концентрированных полимерных растворов (а также полимерных расплавов), где отдельные полимерные клубки сильно перепутаны друг с другом. Как отмечалось в п. 23.1, в этой области концентрация полимерного раствора превышает концентрацию  $c^*$  перекрывания полимерных клубков.

При превышении концентрации  $c^*$  динамические свойства полимерного раствора, как правило, существенно изменяются: резко возрастает вязкость, уменьшаются коэффициенты диффузии макромолекул как целого, ярко выраженными становятся эффекты памяти о предыстории течения. Легко понять, что это связано с невозможностью прохождения цепей друг сквозь друга (п. 11.1, рис. 1.16), так как в системе перепутанных клубков соответствующие запреты на пересечения чрезвычайно резко сужают круг возможных движений макромолекул. Следовательно, учет запретов на пересечения принципиален при рассмотрении диффузионных и вязкостных свойств полуразбавленных и концентрированных полимерных растворов и расплавов (§ 35 и 36).

В то же время существуют динамические свойства, при описании которых эффекты нефантомности полимерных цепей не столь важны. Сюда в первую очередь относится вопрос о динамике флуктуаций концентрации в растворе перепутанных клубков. Соответствующие эффекты осуществляются путем одновременного движения многих полимерных цепей; как правило, при этом задействованы не слишком большие временные и пространственные масштабы. Поэтому считается, что запрет пересечений, который наиболее ярко проявляется при рассмотрении движения одной цепи на достаточно больших временах, для флуктуационной динамики в полимерных растворах не важен.

Экспериментально динамику флуктуаций концентрации в полимерных растворах можно изучить методом неупругого светорассеяния. Действительно, в этом методе непосредственно измеряется фурье-образ (33.6) суммы типа (33.7), где для системы многих цепей суммирование должно быть распространено на все мономерные звенья раствора. Введем микроскопическую концентрацию звеньев в точке  $\mathbf{x}$  согласно

$$c_{\Gamma}(\mathbf{x}) = \sum_{a, n} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{an}), \quad (34.1)$$

где суммирование распространяется на все звенья всех цепей ( $a$  —

номер цепи,  $n$  — номер звена). Произведем фурье-преобразование по координате  $\mathbf{x}$ ; тогда получим

$$c_{\Gamma}(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \int d^3x \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}) c_{\Gamma}(\mathbf{x}) = \frac{1}{V} \sum_{a, n} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x}_{an}), \quad (34.2)$$

где  $V$  — объем системы. Сравнивая (34.2) и (33.7), заключаем, что для динамического структурного фактора раствора можно записать

$$G(\mathbf{k}, t) \sim \langle c_{\Gamma}(\mathbf{k}, t) c_{\Gamma}(-\mathbf{k}, 0) \rangle, \quad (34.3)$$

т. е. функция  $G(\mathbf{k}, t)$  (а также  $S(\mathbf{k}, \omega)$ ), определяемая в методе неупругого светорассеяния, действительно описывает динамику флуктуаций концентрации с волновым вектором  $\mathbf{k}$  или с длиной волны  $\sim 1/|\mathbf{k}|$  (ср. (23.6), (23.7)).

В настоящем параграфе мы рассмотрим вопрос о флуктуационной динамике и неупругом светорассеянии для растворов перепутанных полимерных клубков.

Чтобы упростить обозначения, в этом и ряде последующих параграфов (пока обратное не будет оговорено особо), мы рассмотрим случай гибких полимерных цепей в растворителях хорошего качества вдали от  $\theta$ -температуры ( $\tau \sim 1$ ). В этом случае соответствующая стандартная гауссова цепь бусинок характеризуется всего двумя параметрами: числом звеньев в цепи  $N$  и микроскопическим размером звена  $a$ . Обобщение рассмотрения на общий случай проводится без затруднений.

**34.2.** *В полуразбавленном полимерном растворе гидродинамические взаимодействия экранируются; радиус экранировки по порядку величины совпадает с корреляционным радиусом раствора.*

Для получения результатов о динамике флуктуаций концентрации в полимерном растворе мы воспользуемся методом скейлинговых оценок. Как мы знаем, применимость этого метода обусловлена единственностью характерного размера системы. Для разбавленных растворов таковым является размер полимерного клубка, который одновременно есть характерный размер, связанный с гидродинамическими взаимодействиями, т. е. с увлечением растворителя звеньями полимерной цепи (п. 33.2).

Характерный размер для равновесных свойств полуразбавленного полимерного раствора — его корреляционная длина  $\xi$  (п. 25.6). Следовательно, для применимости метода скейлинговых оценок в его обычной форме необходимо, чтобы и характерный размер, связанный с гидродинамическими взаимодействиями, также был порядка  $\xi$ , т. е. чтобы в полуразбавленном растворе имело место существенное экранирование гидродинамических взаимодействий.

Такое экранирование действительно существует и легко понять его причину. Согласно п. 32.2 гидродинамическое взаимодействие между двумя звеньями определяется тензором Озеена, который убывает с ростом расстояния  $r$  между этими звеньями как  $1/(\eta_s r)$  (см. (32.17)). Столь медленное убывание и обеспечивает действующий характер гидродинамических взаимодействий и пол-

ное увлечение растворителя, находящегося внутри полимерного клубка.

В полуразбавленном растворе формула (32.17) сохраняет справедливость для гидродинамического взаимодействия звеньев цепи на малых масштабах (меньших  $\xi$ ), поскольку на этих масштабах присутствие звеньев других цепей не существенно. Однако на масштабах, больших  $\xi$ , тензор Озеена должен совпадать с выражением, которое получается в макроскопической гидродинамике для раствора с вязкостью  $\eta$ , т. е. он должен быть пропорционален  $1/(\eta r)$ . Поскольку вязкость полуразбавленного полимерного раствора  $\eta$ , как правило, намного превышает вязкость растворителя  $\eta_s$ , мы приходим к выводу, что на масштабах, больших  $\xi$ , гидродинамическое взаимодействие между звеньями будет резко падать. Это и есть экранирование гидродинамических взаимодействий; оно приводит к тому, что такими взаимодействиями между звеньями, удаленными на расстояние, большее  $\xi$ , всегда можно пренебречь.

Отсюда можно получить два важных следствия. Во-первых, динамическое поведение макромолекулы в полуразбавленных растворах на больших масштабах подчиняется модели Рауза (если можно пренебречь топологическими ограничениями), а не модели Зимма. Во-вторых, характерный размер, связанный с увлечением растворителя при движении полимерной цепи, совпадает по порядку величины с корреляционной длиной  $\xi$ . Единственность характерного размера позволяет применить для исследования флуктуационной динамики полуразбавленного полимерного раствора метод скейлинговых оценок.

**34.3.** В динамическом поведении полуразбавленного полимерного раствора можно выделить (и изобразить на «динамической» диаграмме состояний) три основных режима флуктуационной динамики, отвечающих диффузии отдельных клубков, внутренним движениям полимерной цепи и кооперативным движениям многих перепутанных цепей.

В п. 33.3 было показано, что, изменяя волновой вектор рассеяния  $\mathbf{k}$  в экспериментах по неупругому светорассеянию от разбавленного полимерного раствора, можно исследовать движения на различных пространственных масштабах; в зависимости от соотношения величин  $1/k$  и  $R$  были получены различные выражения для функции рассеяния  $S(\mathbf{k}, \omega)$ . В концентрированном растворе к переменной  $k \equiv |\mathbf{k}|$  добавляется еще и переменная  $c$  — концентрация раствора. Удобно изображать различные динамические режимы полимерного раствора, соответствующие различным функциям  $S(\mathbf{k}, \omega)$ , т. е. различной флуктуационной динамике, на

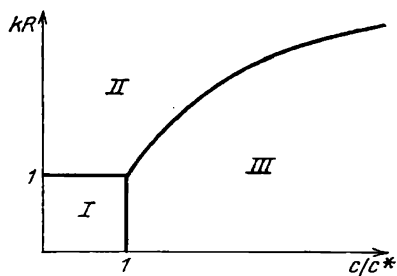


Рис. 6.3. Динамическая диаграмма состояний полимерного раствора

так называемой динамической диаграмме состояний в переменных  $kR$  и  $c/c^*$ , изображенной на рис. 6.3 (ср. с диаграммой состояний равновесных свойств полимерного раствора; см. рис. 4.4).

Как показано в п. 33.3, в разбавленном растворе, при  $c \ll c^*$ , существуют два режима динамического поведения, в зависимости от того, выполняется неравенство  $kR \ll 1$  (режим *I* на рис. 6.3) или  $kR \gg 1$  (режим *II*). В режиме *I* динамический структурный фактор (33.12) определяется диффузией клубков как целого; следовательно, этому режиму отвечают столь длинноволновые флуктуации концентрации, которые рассасываются посредством диффузии отдельных клубков (см. (34.3)). В режиме *II* мы имеем коротковолновые флуктуации, динамика которых определяется внутренними движениями в макромолекулах.

Будем теперь, находясь в режиме *II*, постепенно увеличивать концентрацию полимерного раствора при данном фиксированном волновом векторе  $k$  (т. е. при фиксированном угле наблюдения). Спрашивается, до каких концентраций раствора  $c$  для характерного времени флуктуационной моды с волновым вектором  $k$  будет оставаться справедливой формула (33.16)? Очевидно, что флуктуации концентрации будут рассасываться по механизму (33.16) внутренних движений в полимерном клубке до тех пор, пока цепь на масштабах  $\sim 1/k$  можно считать изолированной, т. е. не взаимодействующей с другими цепями. Из рис. 4.3 и в силу единственности характерного размера  $\xi$  в полуразбавленном растворе можно заключить, что это будет продолжаться до тех пор, пока не станет  $k\xi \sim 1$ .

Действительно, если  $k\xi > 1$ , т. е.  $1/k < \xi$ , то участок цепи размером  $\sim 1/k$  меньше размера блока  $\xi$  и соответственно он практически не «чувствует» присутствия других цепей (п. 25.6). Если же  $k\xi < 1$ , то длина волны флуктуации превышает размер блока, и такие флуктуации будут, очевидно, рассасываться посредством согласованного (кооперативного) движения многих полимерных цепей (режим *III* на рис. 6.3). Итак, граница области *II* на рис. 6.3 со стороны высоких концентраций должна определяться из условия  $k\xi \sim 1$  или, с учетом (25.13),

$$kR \sim (c/c^*)^{3/4}. \quad (34.4)$$

Соотношение (34.4) задает границу областей *II* и *III* лишь при  $kR > 1$  (рис. 6.3). При  $kR < 1$  длина волны флуктуации превышает размер клубка в разбавленном растворе, поэтому рассасывание флуктуаций посредством kooperативного движения перепутанных цепей начинается уже при концентрации перекрывания клубков  $c^*$  (т. е. граница областей *I* и *III* есть  $c \sim c^*$ ).

**34.4.** *Рассасывание длинноволновых флуктуаций концентрации в растворе перепутанных клубков есть простой диффузионный процесс; соответствующий эффективный коэффициент kooperативной диффузии возрастает с ростом концентрации раствора.*

Посмотрим теперь, каковы закономерности флуктуационной динамики в режиме, отвечающем области *III* на рис. 6.3, где,

с одной стороны,  $c > c^*$ , т. е. клубки сильно перепутываются, а с другой стороны,  $k\xi > 1$ , т. е. флуктуации концентрации достаточно крупномасштабны и их рассасывание происходит посредством движения многих цепей. Для этого проще всего воспользоваться методом скейлинговых рассуждений.

Предположим, что мы находимся в режиме *I*. Будем постепенно увеличивать концентрацию полимера в растворе  $c$ . Поскольку  $c^*$  — единственная характерная концентрация, то для характерного времени  $\tau_k$  флуктуационной моды с волновым вектором  $k$  должна быть справедлива скейлинговая формула

$$\tau_k = \frac{1}{D_{\text{coil}} k^2} \varphi(c/c^*), \quad (34.5)$$

где  $\varphi(x \ll 1) \cong 1$  (см. (33.12)). При  $c \gg c^*$ , т. е. в режиме *III*, имеем  $\tau_k \sim (\eta_s R / T k^2) (c/c^*)^y$ . Показатель степени  $y$  здесь следует выбрать из условия независимости  $\tau_k$  от  $N$  при  $c \gg c^*$  (время рассасывания флуктуаций посредством кооперативного движения системы сильно перепутанных цепей, очевидно, не зависит от длины цепей). Отсюда получаем (с учетом (16.1) и (25.13))  $y = -3/4$  и, окончательно,

$$\tau_k \sim (\eta a / T k^2) (ca^3)^{-3/4} \sim (\eta_s \xi / T k^2). \quad (34.6)$$

Видно, что характерное время релаксации флуктуаций, измеренное по методу неупругого светорассеяния, уменьшается с ростом концентрации. Это есть проявление того, что по мере увеличения  $c$  полимерный раствор становится более «упругой» средой и быстрее отвечает на внешнее возмущение.

Выражение (34.6) можно переписать в виде  $\tau_k \sim 1/(D_{\text{coop}} k^2)$ , где

$$D_{\text{coop}} \sim T/(\eta_s \xi), \quad (34.7)$$

т. е. величина  $D_{\text{coop}}$  имеет порядок коэффициента диффузии изолированного блока размером  $\xi$ . Это соотношение можно сравнить с выражением  $\tau_k \sim 1/(D_{\text{coil}} k^2)$ , которое было получено в п. 33.3 для режима *I*, где динамика флуктуаций концентрации была обусловлена обычной диффузией клубков как целого и соответственно динамический структурный фактор  $G(k, t)$  получался в виде простой экспоненты (33.12). Видно, что в режиме *III*, как и в режиме *I*,  $\tau_k \sim 1/k^2$ ; как отмечалось в п. 33.3, это есть указание на то, что и в том и в другом случае рассасывание флуктуаций концентрации есть простой диффузионный процесс.

В терминах фурье-образа концентрации  $c(k)$  (34.2) последнее утверждение означает, что функция  $c(k)$  подчиняется уравнению

$$\partial c(k)/\partial t = -c(k)/\tau_k + r_k(t), \quad (34.8)$$

где  $r_k(t)$  — соответствующим образом нормированный стохастический член (ср. (31.12)). Легко убедиться, что уравнение (34.8) в режиме *I* выполнено; в частности, из него непосредственно следует (с учетом (34.3)) формула (33.12) для динамического структурного

фактора. Для режима *III* это уравнение также может быть получено в результате независимого вычисления (подробности см. в книге [11]).

Из (34.8) следует, что в режиме *III* динамический структурный фактор (34.3) убывает с ростом  $t$  по простому экспоненциальному закону

$$G(k, t) \sim \exp(-t/\tau_k) \sim \exp(-D_{\text{coop}} k^2 t), \quad (34.9)$$

где последнее равенство записано с учетом (34.7) (ср. (33.12)). По аналогии с обычной диффузией коэффициент  $D_{\text{coop}}$  называют коэффициентом кооперативной диффузии раствора перепутанных

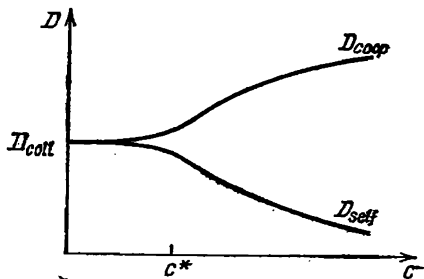


Рис. 6.4. Зависимости коэффициентов кооперативной диффузии ( $D_c$ ) и самодиффузии ( $D_s$ ) от концентрации полимерного раствора  $c$

полимерных клубков. Из (34.6) видно, что он возрастает с ростом концентрации.

Для функции рассеяния  $S(k, \omega)$  (33.6) в режиме *III* справедлива формула (33.13) с заменой  $D_{\text{coil}} \rightarrow D_{\text{coop}}$ ; это означает, что спектр неупругого рассеяния в режиме *III* представляет собой лоренцеву кривую шириной  $\Delta\omega \sim 1/\tau_k$ .

В заключение подчеркнем, что введенный коэффициент кооперативной диффузии  $D_{\text{coop}}$  не имеет никакого отношения к коэффициенту собственной диффузии макромолекулы как целого среди других цепей  $D_{\text{self}}$ . Это видно хотя бы из того, что величина  $D_{\text{coop}}$  растет с ростом концентрации раствора  $c$ , а  $D_{\text{self}}$  убывает за счет эффекта топологических ограничений (рис. 6.4). Лишь при  $c \sim c^*$  эти два коэффициента сравниваются и становятся порядка коэффициента диффузии отдельного полимерного клубка  $D_{\text{coil}}$ .

## § 35. Модель рептаций

**35.1. Запреты пересечений цепей, для краткости условно именуемые топологическими ограничениями, создают вдоль каждой макромолекулы в системе сильно перепутанных цепей эффективную трубку, так что крупномасштабные движения макромолекулы имеют характер диффузионного проползания внутри канала трубки; такое движение называется рептацией.**

В § 11 мы отмечали, что запрет пересечений в системе кольцевых цепей ограничивает доступные ей конформации одним топологическим типом, сформированным в момент приготовления системы. Естественно, что в системе линейных цепей такие истинные «веч-



ные» топологические ограничения отсутствуют. Но совершенно очевидно, что многие конформации могут возникнуть или исчезнуть только путем очень сложных движений, что требует большого времени. Соответственно на относительно небольших временах запреты пересечений проявляются почти как строгие топологические ограничения, традиционно их для краткости и называют топологическими ограничениями.

При рассмотрении динамики флуктуаций концентрации в предыдущем параграфе учет топологических ограничений не потребовался, потому что обсуждавшиеся явления не связаны с передвижением макромолекул относительно друг друга на большие расстояния. Но, как уже отмечалось в п. 34.1, в большинстве

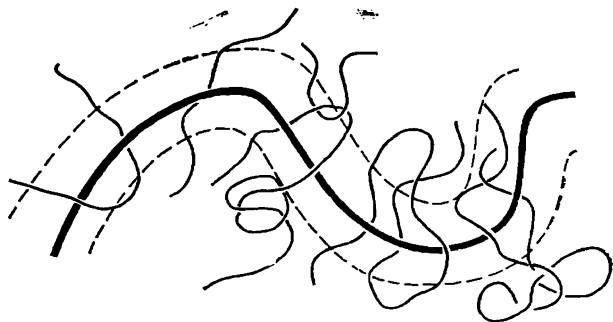


Рис. 6.5. Полимерная цепь в концентрированной системе других цепей

динамических явлений в системах перепутанных полимерных клубков топологические ограничения чрезвычайно существенны. В частности, они определяют такие важнейшие характеристики полимерного раствора или расплава, как вязкость  $\eta$ , коэффициент собственной диффузии отдельной полимерной цепи  $D_{\text{self}}$ , спектр времен релаксации и т. д.

Современные молекулярные представления о влиянии топологических ограничений на движение отдельной макромолекулы в концентрированной системе других полимерных цепей основаны на следующей модели.

Рассмотрим одну пробную полимерную цепь (рис. 6.5) и представим себе на минуту, что все остальные цепи расплава или раствора «заморожены», т. е. запретим им двигаться. Спрашивается, как может двигаться данная пробная макромолекула в «замороженном» окружении? Фундаментальный факт состоит в том, что, поскольку цепи не могут проходить одна сквозь другую (т. е. не являются фантомными), пробная цепь оказывается заключенной в некоторое подобие трубки, созданной «замороженным» окружением, так что движения в направлении, перпендикулярном оси трубки, заблокированы, и единственно возможный тип движения — это диффузионное проползание вдоль трубки (рис. 6.5). Особенно хорошо это видно для модельного двумерного случая, показанного

на рис. 6.6 (роль «замороженного» окружения играют фиксированные препятствия на плоскости, которые не могут пересекаться цепью при ее движении).

Разморозим теперь окружающие цепи; тогда появляется конкурирующий механизм движения пробной цепи — окружающие цепи могут удаляться от данной, т. е. некоторые из топологических ограничений — препятствий, создающих трубку на рис. 6.5 и 6.6 — могут «релаксировать». Однако этот механизм, названный «обновлением трубки», в большинстве случаев несущественен, так как приводит к временам релаксации, значительно большим, чем время проползания цепи вдоль трубки

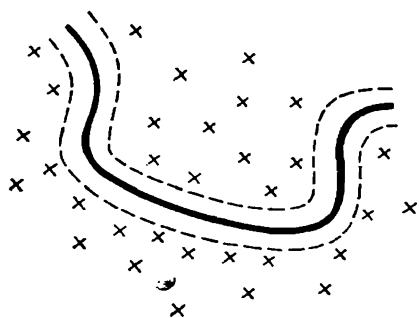


Рис. 6.6. Схематическое изображение полимерной цепи в «замороженном» окружении (двумерный случай)

[8]. Поэтому описанный выше механизм, основанный на представлении о движении цепи в трубке, оказывается основным механизмом движения макромолекул в концентрированной системе других цепей.

Движения типа проползания вдоль трубки получили название рептаций; соответствующая модель динамики полимерных растворов и расплавов часто называется моделью рептаций. Эта модель была предложена в 1971 г. П. де Женом и получила

дальнейшее развитие в работах М. Доя и С. Эдвардса.

**35.2. Эффективная толщина трубки в модели рептаций существенно превышает размер мономерного звена; осевая линия трубки («примитивный путь») сама запутывается в гауссов клубок.**

Рассмотрим более подробно, что представляет собой трубка, введенная в предыдущем пункте. Для определенности будем говорить о растворе или расплаве стандартных гауссовых цепей из  $N$  звеньев с размером мономерного звена  $a$  и коэффициентом трения звена  $\mu$ . Поскольку мы ограничиваем обсуждение случаем гибких полимерных цепей, цепь бусинок имеет вид, изображенный на рис. 2.4  $(v \sim a^3)$ .

Согласно рис. 6.5 трубка задается тем обстоятельством, что данная цепь не может пройти «сквозь» другие цепи, т. е. контактами с другими цепями. Поскольку число таких контактов увеличивается с ростом концентрации раствора  $c$ , эффективная толщина трубки должна при этом уменьшаться.

Рассмотрим максимально большую концентрацию, т. е. случай полимерного расплава  $ca^3 \sim 1$ ; при этом толщина трубки будет минимальна. В расплаве каждое звено контактирует с несколькими звеньями соседних цепей, поэтому если считать, что любой такой контакт эквивалентен части непроницаемой стенки, то толщина трубки в расплаве окажется  $\sim a$ . С другой стороны, если представить себе, что каждая полимерная цепь в расплаве заключена

в эффективную трубку диаметра  $\sim a$ , то интуитивно ясно, что ограничения, накладываемые при этом на возможные движения цепи, явно преувеличиваются.

Поэтому, говоря об эффективной трубке в модели рептации, следует иметь в виду, что это есть некоторое модельное представление; «стенки» трубки вовсе не создаются непосредственно контактами с другими цепями. Это обстоятельство дополнительно иллюстрируется на рис. 6.7: контакт двух макромолекул на рис. 6.7а приводит к весьма слабым топологическим ограничениям и потому не дает вклада в формирование эффективной трубки, тогда как

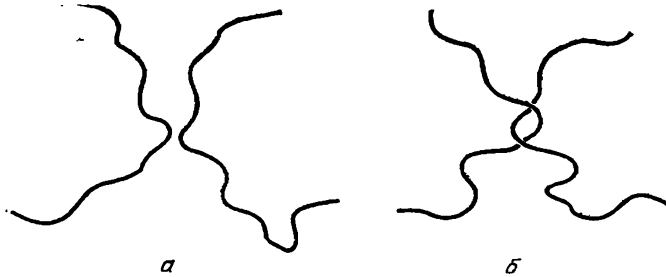


Рис. 6.7. Контактующие макромолекулы, не образующие (а) и образующие (б) «зацепление»

в ситуации, показанной на рис. 6.7б, дополнительные топологические ограничения на возможные движения цепей очень существенны.

Контакты типа изображенных на рис. 6.7б часто называют «зацеплениями» (мы берем этот качественный термин в кавычки, чтобы не возникло путаницы со строго определенным понятием топологического зацепления кольцевых макромолекул — см. п. 11.1). Пользуясь этой терминологией, можно сказать, что эффективную трубку образуют не все контакты с другими цепями, а только их малая часть — те, которые соответствуют «зацеплениям». Чтобы учесть это обстоятельство количественно, для полимерного расплава вводят дополнительный параметр  $N_e$  — среднее число звеньев вдоль цепи между двумя последовательными «зацеплениями» данной макромолекулы с другими цепями.

Задача последовательного молекулярного вычисления параметра  $N_e$  чрезвычайно сложна; она требует решения более общей проблемы топологических характеристик системы сильно перепутанных полимерных цепей (§ 11). Поэтому в современной динамической теории полимерных жидкостей параметр  $N_e$  выступает как феноменологический; он характеризует способность полимерной цепи «зацепляться» с другими цепями. Ясно, что этот параметр должен зависеть, например, от степени жесткости цепи, наличия у нее коротких боковых ответвлений и т. д. Поскольку динамические характеристики расплава зависят от  $N_e$ , величина этого параметра может быть определена экспериментально. Типичные

значения  $N_e$  лежат в интервале  $50 \div 500$ ; во всяком случае, для любых цепей  $N_e \gg 1$ .

Вернемся теперь к описанию структуры эффективной трубки для полимерного расплава. Коль скоро существует характерное число звеньев  $N_e$  между двумя последовательными «зацеплениями» данной цепи, то существует и характерный масштаб  $d \sim aN_e^{1/2}$ , связанный с пространственным расстоянием между этими «зацеплениями» (напомним, что в полимерном расплаве цепи подчиняются гауссовой статистике; см. п. 24.2). Легко понять, что этот характерный масштаб и соответствует эффективному диаметру трубки, поскольку трубка образована именно «зацеплениями». Учитывая, что  $N_e \gg 1$ , заключаем, что  $d \sim aN_e^{1/2} \gg a$ , т. е. даже для случая

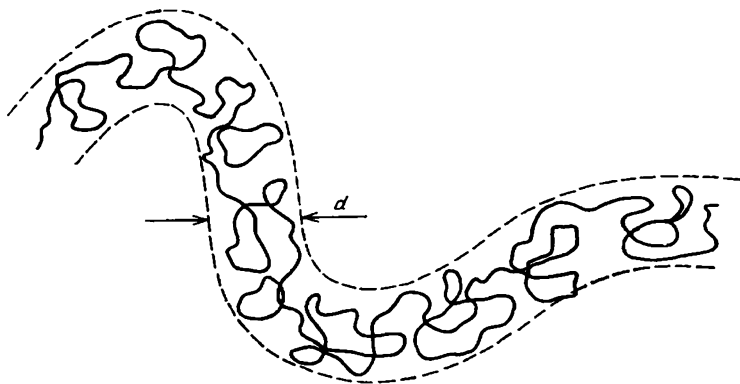


Рис. 6.8. Конформация макромолекулы в трубке

полимерного расплава диаметр трубки в модели рептации следует рассматривать как существенно превышающий размер мономерного звена  $a$ .

Если мы имеем не чистый полимерный расплав, а раствор концентрации  $c$ , то целесообразно воспользоваться полученным в п. 25.7 выводом о том, что полуразбавленный раствор полимерных цепей в хорошем растворителе можно представить себе как расплав блоков размера  $\xi$ ; каждый блок содержит  $g$  звеньев цепи (см. (25.12) и (25.13)). Если воспользоваться этим представлением, то все проведенные выше для расплава рассуждения остаются в силе; для диаметра трубки получим

$$d \sim \xi N_e^{1/2} \sim a N_e^{1/2} (ca^3)^{-3/4}. \quad (35.1)$$

При применениях соотношения (35.1) следует иметь в виду, что параметр  $N_e$  также может зависеть от  $c$  (т. е. способность цепей блоков «зацепляться» может зависеть от размера блока).

Конформация полимерной цепи в трубке более подробно отображена на рис. 6.8. На масштабах  $r < d$  цепь не «чувствует» наличие «зацеплений» и совершает беспорядочное блуждание вокруг осевой линии трубки; ограничения на возможные движения

полимерной цепи проявляются лишь на масштабах  $r > d$ . Осевая линия трубки называется примитивным путем макромолекулы (ср. п. 11.6); это есть кратчайшая линия, соединяющая концы полимерной цепи, которая находится в том же топологическом отношении ко всем окружающим цепям, что и данная макромолекула (т. е. примитивный путь и траектория макромолекулы могут быть преобразованы одна в другую при фиксированных концах путем непрерывной деформации без пересечения других цепей).

Из рис. 6.8 видно, что примитивный путь представляет собой просто огрубление траектории цепи до масштабов  $r \sim d$ . Но поскольку статистика полимерной цепи в расплаве является гауссовой на всех масштабах, а в растворе — на масштабах  $r > \xi$  (п. 25.8), в частности, при  $r \sim d$  ( $d > \xi$ ; см. (35.1)), то статистика примитивного пути также гауссова; т. е. на больших масштабах примитивный путь запутывается в гауссов клубок. Длина эффективного сегмента, связанного с примитивным путем, равна  $d$  (в этом можно убедиться, например приравняв выражения для среднеквадратичного расстояния между концами цепи для исходной полимерной цепи и для примитивного пути). Полная контурная длина примитивного пути есть

$$L \sim \begin{cases} Nd/N_e \sim Na/N_e^{1/2} & \text{для расплава,} \\ \frac{N}{N_e g} d \sim \frac{Na}{N_e^{1/2}} (ca^3)^{1/2} & \text{для полуразбавленного раствора,} \end{cases} \quad (35.2)$$

поскольку в случае расплава полимерную цепь можно представить как последовательность  $N/N_e$  «субклубков», каждый из которых включает  $N_e$  звеньев и отвечает за участок длины  $\sim d$  вдоль примитивного пути (см. рис. 6.8); для раствора единственное отличие состоит в том, что клубок размера  $d$  включает  $N_e g$  звеньев (см. (25.12) и (35.1)).

С учетом сказанного можно уточнить интерпретацию рис. 6.5 и 6.6. Следует считать, что изображенные на этих рисунках топологические ограничения для движения данной полимерной цепи соответствуют примитивным путям соседних цепей, а не их реальным траекториям, поскольку именно контакты примитивных путей образуют «зацепления» и формируют «стенки» трубки.

**35.3. Коэффициент трения для процесса рептационного движения вдоль трубки пропорционален числу звеньев в макромолекуле  $N$ ; максимальное время релаксации отвечает времени выползания цепи из исходной трубки; для модели рептаций оно пропорционально  $N^3$ .**

Обсудим теперь подробнее описанный в п. 35.1 рептационный механизм движения макромолекулы. Рассчитаем, прежде всего, коэффициент трения для проползания макромолекулы вдоль трубки. Мы видели в п. 34.2, что в концентрированной системе цепей гидродинамическое взаимодействие звеньев экранируется, причем радиус экранирования того же порядка, что и корреляционный радиус  $\xi$ . Поэтому в расплаве, где  $\xi \sim a$ , экранировка гидродина-

мического взаимодействия полная, силы трения от каждого звена складываются и, следовательно, результирующий коэффициент трения цепи для рептационного движения вдоль трубки  $\mu_t$  равно в  $N$  раз больше коэффициента трения отдельного звена  $\mu$ :  $\mu_t = N\mu$ . Для полуразбавленного раствора можно применить те же рассуждения с той лишь разницей, что складываться должны силы трения, действующие на каждый блок, причем каждая из этих сил должна вычисляться исходя из предположения о полном увлечении растворителя внутри блока (см. п. 34.2). В результате получаем

$$\mu_t \sim \begin{cases} N\mu \sim N\eta_s a & \text{для расплава,} \\ \frac{N}{g} \eta_s \xi \sim N \eta_s a (ca^3)^{1/2} & \text{для полуразбавленного раствора.} \end{cases} \quad (35.3)$$

И в том, и в другом случае  $\mu_t \sim N$ . Коэффициент диффузии для рептационного движения вдоль трубки  $D_t$  может быть отсюда вычислен согласно соотношению Эйнштейна (31.11):

$$D_t = T/\mu_t.$$

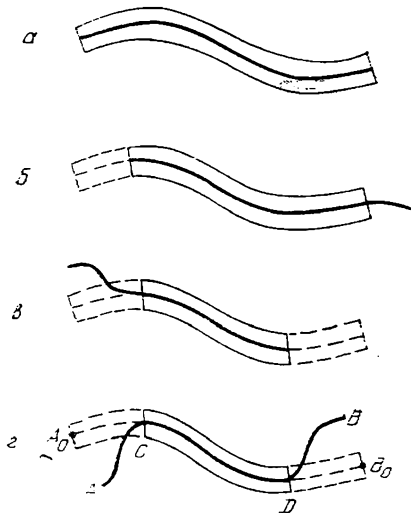


Рис. 6.9. Четыре последовательные стадии «выползания» цепи из исходной трубки. По мере движения цепи участки исходной трубки вблизи ее концов «разрушаются» (штриховые линии на рис. б—г) в моменты времени, когда концы цепи находятся вблизи этих участков (как на рис. б—в)

В процессе рептационной диффузии вдоль оси трубки (т. е. вдоль примитивного пути) цепь покидает участки исходной трубки (в которой она находилась в исходный момент времени  $t=0$ ) и создает новые участки. Этот процесс показан на рис. 6.9. Новые участки трубки создаются за счет движения концов полимерной цепи. Поскольку движение выползающих концов является случайным и никак не коррелирует с конформацией исходной трубки, естественно ожидать, что память об исходной конформации будет полностью уничтожена тогда, когда цепь полностью выползет из исходной трубки. Среднее время выползания из исходной трубки  $\tau^*$  легко оценить с учетом (35.2) и (35.3):

$$\tau^* \sim \frac{L^2}{D_t} \sim \frac{L^2 \mu_t}{T} \sim \begin{cases} \frac{a^2 \mu}{N_e T} N^3 & \text{для расплава,} \\ \frac{a^3 \eta_s}{N_e T} N^3 (ca^3)^{3/2} & \text{для полуразбавленного раствора.} \end{cases} \quad (35.4)$$

Поскольку за время  $\tau^*$  теряется память об исходной конформации каждой цепи, а следовательно, и всей полимерной системы в целом, величина  $\tau^*$  может быть отождествлена с максимальным временем релаксации полимерного расплава или раствора. В следующем пункте мы докажем правомерность такого отождествления путем конкретного вычисления корреляционной функции.

**35.4\*.** *Корреляционная функция для вектора расстояния между концами цепи в модели рептации определяется долей звеньев, которые остаются в исходных трубках по истечении времени  $t$ ; ее можно представить как сумму экспоненциально убывающих слагаемых.*

Рассмотрим корреляционную функцию для вектора  $R$ , соединяющего концы полимерной цепи в полуразбавленном растворе или расплаве:  $\langle R(t) R(0) \rangle$ . Заметим, что одновременно вектор  $R$  соединяет концы примитивного пути. Вычисление коррелятора удобно производить не в терминах координат звеньев полимерной цепи, а в терминах координат траектории примитивного пути. Обозначим через  $x(s, t)$  координаты точки этой траектории, отстоящей на расстояние  $s$  вдоль примитивного пути от одного из его концов в момент времени  $t$ . Тогда  $R(t) = x(L, t) - x(0, t)$ .

Рассмотрим еще раз рис. 6.9. В момент времени  $t$ , показанный на рис. 6.9, часть примитивного пути  $CD$  совпадает с частью исходного примитивного пути (при  $t=0$ ), а части  $AC$  и  $DB$  составляют новые участки трубки. Можно записать (см. рис. 6.9):

$$R(0) = A_0C + CD + DB_0, \quad R(t) = AC + CD + DB. \quad (35.5)$$

Подчеркнем еще раз, что новые участки трубки создаются случайным движением концов полимерной цепи, поэтому векторы  $AC$  и  $DB$  никак не коррелируют с  $R(0)$ ; то же можно сказать и о корреляциях векторов  $A_0C$  и  $DB_0$  с  $CD$ , поскольку статистика примитивного пути гауссова. Следовательно,

$$\langle R(t) R(0) \rangle = \langle CD^2 \rangle = d \langle \beta(t) \rangle, \quad (35.6)$$

где  $\beta(t)$  — контурная длина участка примитивного пути  $CD$ , который остался к моменту времени  $t$  от исходного примитивного пути.

Для вычисления  $\langle \beta(t) \rangle$  рассмотрим точку, удаленную на контурную длину  $s$  от конца исходного примитивного пути (в дальнейшем будем называть эту точку «точкой  $s$ »). Эта точка перестанет принадлежать примитивному пути данной цепи тогда, когда в нее попадет один из концов цепи. Если обозначить через  $\chi(s, t)$  вероятность того, что в момент времени  $t$  эта точка еще принадлежит исходной трубке, то можно записать

$$\langle \beta(t) \rangle = \int_0^L ds \chi(s, t). \quad (35.7)$$

Введем теперь функцию  $\mathfrak{F}(\sigma, t; s)$  — вероятность того, что в момент времени  $t$  примитивный путь сместился в процессе рептационного движения на расстояние  $\sigma$  вдоль трубки при условии, что точка  $s$  еще принадлежит исходной трубке. Поскольку при

рептациях примитивный путь совершает диффузионное движение вдоль трубки с коэффициентом диффузии  $D_t = T/\mu_t$  (см. (35.3)), для  $\vartheta(\sigma, t; s)$  выполняется уравнение!

$$\partial\vartheta/\partial t = D_t \partial^2\vartheta/\partial\sigma^2 \quad (35.8)$$

с начальным условием

$$\vartheta(\sigma, 0; s) = \delta(\sigma). \quad (35.9)$$

Граничные условия на  $\vartheta(\sigma, t; s)$  задаются требованием, чтобы точка  $s$  еще принадлежала исходной трубке. Для этого необходимо, чтобы величина  $\sigma$  изменялась в пределах  $s-L < \sigma < s$ ; при  $\sigma = s$  или  $\sigma = s-L$  один из концов цепи попадает в точку  $s$  и исходная трубка вблизи этой точки разрушается. Отсюда ясно, что для того чтобы решение уравнения (35.8) удовлетворяло поставленному условию, необходимо наложить граничные условия

$$\vartheta(s, t; s) = 0, \quad \vartheta(s-L, t; s) = 0. \quad (35.10)$$

Решение уравнения (35.8) с данными начальным и граничными условиями имеет вид [40]

$$\vartheta(\sigma, t; s) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2}{L} \sin \frac{\pi p s}{L} \sin \frac{\pi p (s-\sigma)}{L} \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau^*}\right), \quad (35.11)$$

$$\tau^* \equiv L^2/(D_t \pi^2) \quad (35.12)$$

(ср. (35.12) и (35.4)). Введенная выше функция  $\chi(s, t)$  связана с  $\vartheta(\sigma, t; s)$  непосредственным образом:

$$\chi(s, t) = \int_{s-L}^s d\sigma \vartheta(\sigma, t; s), \quad (35.13)$$

поскольку точка  $s$  будет принадлежать исходной трубке безотносительно к величине смещения примитивного пути  $\sigma$  в интервале  $s-L < \sigma < s$ . Поэтому, с учетом (35.6), (35.7), (35.11) и (35.13), имеем

$$\langle R(t) R(0) \rangle = Ld \sum_{p=1, 3, 5, \dots} (8/\pi^2 p^2) \exp(-p^2 t/\tau^*). \quad (35.14)$$

Отметим, что произведение  $Ld$  в (35.14) есть не что иное, как среднеквадратичное расстояние между концами цепи  $\langle R^2 \rangle$  (п. 35.2); следовательно,

$$\langle R(t) R(0) \rangle = \langle R^2 \rangle \sum_{p=1, 3, 5, \dots} (8/\pi^2 p^2) \exp(-p^2 t/\tau^*). \quad (35.15)$$

Видно, что искомым коррелятор представляется суммой экспоненциально убывающих со временем слагаемых. Наиболее «долгоживущее» слагаемое имеет характерное время релаксации  $\tau^*$  в полном соответствии с оценкой (35.4). Таким образом, мы заключаем, что максимальное время релаксации в системе сильно перепутанных полимерных цепей отвечает среднему времени диффузионного выполнения цепи из исходной трубки.



Равенство (35.15) можно сравнить с аналогичным соотношением (31.31) для модели Рауза. Видно, что оба выражения имеют одинаковую структуру; единственное различие состоит в замене раузовского максимального времени релаксации  $\tau_1$  на время  $\tau^*$ . Из выражений (31.32) для  $\tau_1$  и (35.14) для  $\tau^*$  видно, что  $\tau_1 \sim N^2$ , а  $\tau^* \sim N^3$ ; следовательно, для длинных цепей  $\tau^* \gg \tau_1$ . Итак, наличие топологических ограничений приводит к существенному замедлению релаксационных процессов.

То обстоятельство, что максимальное время релаксации полимерных расплавов и концентрированных растворов оказывается пропорциональным кубу длины макромолекул, т. е. очень большим, и приводит к упоминавшимся в начале данной главы необычным свойствам полимерных жидкостей, в частности к вязкоупругости. Если характерное время внешнего воздействия меньше  $\tau^*$ , то релаксация не успевает наступить и полимерное тело ведет себя как упругое; только при очень медленных воздействиях с характерным временем, большим  $\tau^*$ , возникает вязкое течение. Подробнее вязкоупругость полимерных жидкостей будет рассмотрена в § 36.

**35.5\*.** Коэффициент собственной диффузии макромолекулы в модели рептейций убывает с ростом числа звеньев в цепи как  $N^{-2}$ .

Определим теперь коэффициент собственной поступательной диффузии  $D_{\text{self}}$  макромолекулы как целого в полимерном расплаве или полуразбавленном растворе. Приведем сначала простейшую оценку для этой величины, а затем подтвердим эту оценку строгим расчетом.

Для оценки величины  $D_{\text{self}}$  заметим, что за время  $\tau^*$ , за которое цепь полностью выползает из исходной трубки, естественно ожидать пространственное перемещение центра масс цепи на расстояние порядка размера макромолекулы  $R$ . С другой стороны, перемещения цепи в различные интервалы времени продолжительностью  $\tau^*$  статистически независимы. Поэтому на больших временах устанавливается диффузионное движение центра масс цепи; для коэффициента диффузии  $D_{\text{self}}$  согласно (25.16) и (35.4) имеем

$$D_{\text{self}} \sim \frac{R^2}{\tau^*} \sim \begin{cases} \frac{N_e T}{N^2 \mu} & \text{для расплава,} \\ \frac{N_e T}{N^2 a \eta_s} (ca^3)^{-7/4} & \text{для полуразбавленного раствора.} \end{cases} \quad (35.16)$$

Видно, что величина  $D_{\text{self}}$  убывает с ростом числа звеньев в цепи  $N$  как  $N^{-2}$ . Эта зависимость хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными фактами.

Для более последовательного количественного вычисления коэффициента  $D_{\text{self}}$  необходимо найти зависимость от времени среднеквадратичного смещения точки примитивного пути, т. е. коррелятор  $\langle (\mathbf{x}(s, t) - \mathbf{x}(s, 0))^2 \rangle$ .

Запишем прежде всего так называемое основное уравнение динамики примитивного пути. Предположим, что в течение интервала времени между моментами  $t$  и  $t + \Delta t$  точки примитивного

пути сместились вдоль трубки на контурную длину  $\Delta\sigma(t)$ . Тогда

$$\mathbf{x}(s, t + \Delta t) = \mathbf{x}(s + \Delta\sigma(t), t). \quad (35.17)$$

Уравнение (35.17) означает, что при смещении вдоль трубки на  $\Delta\sigma(t)$  точка с координатой  $s$  вдоль примитивного пути приходит в ту пространственную точку, в которой в момент времени  $t$  находилась точка примитивного пути с координатой  $s + \Delta\sigma(t)$ . Поскольку движение вдоль трубки является диффузионным с коэффициентом  $D_t$ , смещение  $\Delta\sigma(t)$  следует считать случайной величиной с моментами

$$\langle \Delta\sigma(t) \rangle = 0, \quad \langle (\Delta\sigma(t))^2 \rangle = 2D_t \Delta t. \quad (35.18)$$

Уравнение (35.17) совместно с (35.18) и есть основное уравнение динамики примитивного пути. Отметим, что оно несправедливо вблизи концов примитивного пути, когда аргумент  $s + \Delta\sigma(t)$  выходит за пределы интервала от 0 до  $L$ , поскольку выползающие из трубки концы цепи создают новые участки примитивного пути, не имеющие отношения к исходной трубке. Этот факт необходимо учитывать при формулировке граничных условий к уравнению (35.17).

Вернемся теперь к коррелятору  $\langle (\mathbf{x}(s, t) - \mathbf{x}(s, 0))^2 \rangle$ . Вычисления будет более удобно производить для функции

$$\Phi(s, s', t) = \langle (\mathbf{x}(s, t) - \mathbf{x}(s', 0))^2 \rangle, \quad (35.19)$$

считая  $s'$  фиксированным параметром, а в конечном ответе положить  $s' = s$ . Для функции  $\Phi(s, s', t)$  с учетом основного уравнения (35.17) имеем

$$\begin{aligned} \Phi(s, s', t + \Delta t) &= \langle [\mathbf{x}(s + \Delta\sigma(t), t) - \mathbf{x}(s', 0)]^2 \rangle = \\ &= \langle \Phi(s + \Delta\sigma(t), s', t) \rangle, \end{aligned} \quad (35.20)$$

где усреднение в последнем выражении должно проводиться по случайной переменной  $\sigma(t)$  с учетом (35.18). Разлагая в ряд Тейлора, получим

$$\begin{aligned} \langle \Phi(s + \Delta\sigma(t), s', t) \rangle &= \left\langle \left( 1 + \Delta\sigma \frac{\partial}{\partial s} + \frac{(\Delta\sigma)^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial s^2} \right) \Phi(s, s', t) \right\rangle = \\ &= \left( 1 + \langle \Delta\sigma \rangle \frac{\partial}{\partial s} + \frac{\langle (\Delta\sigma)^2 \rangle}{2} \frac{\partial^2}{\partial s^2} \right) \Phi(s, s', t) = \left( 1 + D_t \Delta t \frac{\partial^2}{\partial s^2} \right) \Phi(s, s', t). \end{aligned} \quad (35.21)$$

Из (35.20) и (35.21) следует, что функция  $\Phi(s, s', t)$  удовлетворяет уравнению диффузии

$$\frac{\partial}{\partial t} \Phi(s, s', t) = D_t \frac{\partial^2}{\partial s^2} \Phi(s, s', t). \quad (35.22)$$

Начальное условие к уравнению (35.22) определяется исходя из того, что при  $t = 0$  величина  $\Phi(s, s', 0)$  есть среднеквадратичное пространственное расстояние между точками  $s$  и  $s'$  примитивного пути; поскольку статистика примитивного пути на больших масштабах гауссова, а длина эффективного сегмента примитивного

пути равна  $d$ , имеем

$$\Phi(s, s', t)|_{t=0} = |s-s'|d \text{ при } |s-s'| \gg d. \quad (35.23)$$

При  $|s-s'| \leq d$  условие (35.23), вообще говоря, видоизменяется, но в случае  $s=s'$ , который нас только и будет интересовать, это равенство опять становится справедливым.

Для вывода граничных условий заметим, что производную  $\partial\Phi/\partial s$  при  $s=L$  можно записать в виде

$$\frac{\partial}{\partial s} \Phi(s, s', t)|_{s=L} = 2 \langle \mathbf{u}(L, t) (\mathbf{x}(L, t) - \mathbf{x}(s', 0)) \rangle, \quad (35.24)$$

где  $\mathbf{u}(s, t) = \partial\mathbf{x}(s, t)/\partial s$  есть единичный вектор, тангенциальный к примитивному пути в точке  $s$ . Правая часть равенства (35.24) может быть представлена в виде следующей суммы:

$$2 \langle \mathbf{u}(L, t) (\mathbf{x}(L, t) - \mathbf{x}(s'', t)) \rangle + 2 \langle \mathbf{u}(L, t) (\mathbf{x}(s'', t) - \mathbf{x}(s', 0)) \rangle, \quad (35.25)$$

где  $s''$  — произвольная величина в интервале  $0 < s'' < L$ . Смысл такого представления состоит в том, что при усреднении второго слагаемого в (35.25) можно воспользоваться тем обстоятельством, что создаваемые концами цепи новые участки трубки никак не коррелируют с конформацией исходного примитивного пути. Поэтому направление примитивного пути в концевой точке  $\mathbf{u}(L, t)$  не коррелирует с  $\mathbf{x}(s'', t) - \mathbf{x}(s', 0)$ , так что второе слагаемое в (35.25) равно нулю. Что касается первого слагаемого, то оно может быть записано в виде

$$2 \langle \mathbf{u}(L, t) (\mathbf{x}(L, t) - \mathbf{x}(s'', t)) \rangle = \frac{\partial}{\partial s} \langle (\mathbf{x}(s, t) - \mathbf{x}(s'', t))^2 \rangle |_{s=L} = \frac{\partial}{\partial s} d(s-s'') |_{s=L} = d \quad (35.26)$$

(ср. (35.23)). Отсюда получаем граничное условие при  $s=L$  (и аналогичное ему условие при  $s=0$ )

$$\frac{\partial}{\partial s} \Phi(s, s', t)|_{s=L} = d, \quad \frac{\partial}{\partial s} \Phi(s, s', t)|_{s=0} = -d. \quad (35.27)$$

Уравнение (35.22) есть обычное дифференциальное уравнение в частных производных типа уравнения диффузии. Решая его стандартным образом [40] с учетом начального условия (35.23) и граничных условий (35.27), получим

$$\Phi(s, s', t) = |s-s'|d + 2 \frac{d}{L} D_t t + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{4Ld}{\pi^2 p^2} \cos \frac{\pi p s}{L} \cos \frac{\pi p s'}{L} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t p^2}{\tau^*}\right) \right]. \quad (35.28)$$

В частности, полагая  $s=s'$ , имеем

$$\langle (\mathbf{x}(s, t) - \mathbf{x}(s, 0))^2 \rangle = \Phi(s, s, t) = 2 \frac{d}{L} D_t t + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{4Ld}{\pi^2 p^2} \cos^2 \frac{\pi p s}{L} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t p^2}{\tau^*}\right) \right]. \quad (35.29)$$

Отсюда непосредственно находим коэффициент диффузии  $D_{\text{self}}$ . Действительно, при достаточно больших значениях  $t$  ( $t \gg \tau^*$ ) первое слагаемое в (35.29) существенно превышает второе, так что среднеквадратичное смещение начинает возрастать пропорционально времени. Это соответствует простой диффузии с коэффициентом

$$D_{\text{self}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Phi(s, s, t)}{6t} = \frac{dD_t}{3L} = \frac{d}{3L} \frac{L^2}{\pi^2 \tau^*} \sim \frac{R^2}{\tau^*} \quad (35.30)$$

в полном соответствии с оценкой (35.16) (при записи одного из равенств в (35.30) мы воспользовались формулой (35.12)).

**35.6\*.** В движении звена цепи среди перепутанных макромолекул можно выделить четыре качественно различных режима, отвечающих разным масштабам и описываемых разными зависимостями среднеквадратичного смещения звена  $\langle(\Delta x)^2\rangle^{1/2}$  от времени: раузовское движение участка цепи между зацеплениями,  $\langle(\Delta x)^2\rangle^{1/2} \sim t^{1/4}$ , одномерный аналог раузовского движения звеньев цепи вдоль трубки,  $\langle(\Delta x)^2\rangle^{1/2} \sim t^{1/3}$ , рептационное проползание цепи вдоль трубки,  $\langle(\Delta x)^2\rangle^{1/2} \sim t^{1/4}$ , самодиффузия на масштабах, больших размера цепи,  $\langle(\Delta x)^2\rangle^{1/2} \sim t^{1/2}$ .

Результат (35.29) позволяет проанализировать не только диффузионное поведение совершающей рептации макромолекулы при больших значениях  $t$  ( $t \gg \tau^*$ ), но и среднеквадратичное смещение точки примитивного пути при меньших  $t$ . Действительно, при  $t \ll \tau^*$  определяющий вклад в сумму (35.29) будут давать слагаемые с большими значениями  $p$ . В этом случае быстроосциллирующий фактор  $\cos^2(\pi ps/L)$  может быть заменен средним значением  $1/2$ , а сама сумма преобразована к интегралу (ср. с выводом равенства (31.39)). Тогда получим

$$\Phi(s, s, t) = \int_0^\infty dp \frac{4Ld}{\pi^2 p^2} \cdot \frac{1}{2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau^*}\right) \right] = 2d \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2}. \quad (35.31)$$

Итак, среднеквадратичное смещение точки примитивного пути при  $t \ll \tau^*$  растет пропорционально  $t^{1/2}$ .

Однако отсюда неверно было бы сделать вывод, что при  $t \ll \tau^*$  и среднеквадратичное смещение  $n$ -го звена полимерной цепи  $\langle(x(t, n) - x(0, n))^2\rangle$  (ср. (31.39)) изменяется по закону (35.31). Примитивный путь возникает в результате огрубления истинной траектории полимерной цепи до масштаба  $\sim d$  (п. 35.2); поэтому закономерности движения цепи и примитивного пути на малых временных и пространственных масштабах могут существенно различаться.

В частности, при движениях в расплаве на масштабах, меньших  $d \sim aN_e^{1/2}$ , топологические ограничения вообще не должны чувствоваться (п. 35.2) и, поскольку гидродинамические взаимодействия полностью заэкранированы (34.2), среднеквадратичное смещение  $n$ -го звена должно быть таким же, как для модели

Рауза—см. (31.39)\*. Результат (31.39) останется справедливым до тех пор, пока определяемое по этой формуле среднеквадратичное смещение не сравняется с  $d^2$ . Это произойдет при  $t \sim \tau_A$ , где  $d^2 \sim (Ta^2\tau_A/\mu)^{1/2}$  (см. (31.39)). Отсюда получаем

$$\tau_A \sim d^4\mu/(Ta^2) \sim N_e^2\mu a^2/T. \quad (35.32)$$

Сравнивая (35.32) с (31.32), заключаем, что  $\tau_A$  есть не что иное, как максимальное раузовское время релаксации для цепи из  $N_e$  звеньев.

Итак, при  $t < \tau_A$  среднеквадратичное смещение звена определяется формулой (31.39), т. е. возрастает с ростом  $t$  пропорционально  $t^{1/2}$ . Отметим, что несмотря на одинаковую зависимость от  $t$  в соотношениях (31.39) и (35.31) эти формулы существенно различаются (хотя бы потому, что в (35.31), в отличие от (31.39), имеется зависимость от  $N$ ).

Что же происходит на больших временах  $t > \tau_A$ ? При этом топологическими ограничениями, т. е. наличием эффективной трубки, пренебрегать уже нельзя. Необходимо, однако, учесть, что трубка ограничивает движение звеньев в направлении, перпендикулярном примитивному пути, но не вдоль него. Поэтому при  $t > \tau_A$  раузовские моды для движения вдоль примитивного пути сохраняются, и именно они определяют среднеквадратичное смещение звена вдоль трубки  $\langle (s(t, n) - s(0, n))^2 \rangle$  ( $s(t, n)$ —координата  $n$ -го звена, отсчитанная вдоль примитивного пути). Записав одномерный аналог формулы (31.38), будем иметь

$$\langle (s(t, n) - s(0, n))^2 \rangle = \frac{2T}{N\mu} t + \frac{4Na^2}{3\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \cos^2 \frac{\pi pn}{N} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_1}\right) \right]. \quad (35.33)$$

Пусть вначале  $\tau_A < t < \tau_1$ . Тогда в сумме (35.33) доминируют слагаемые с большими значениями  $p$  и, так же как при выводе равенств (31.39) и (35.31), получим

$$\langle (s(t, n) - s(0, n))^2 \rangle \sim (Ta^2t/\mu)^{1/2}. \quad (35.34)$$

Пространственное смещение звена получается отсюда исходя из того, что на масштабах, больших  $d$ , статистика примитивного пути гауссова, поэтому (ср. (35.23)).

$$\begin{aligned} \langle (x(t, n) - x(0, n))^2 \rangle &\sim d \langle |s(t, n) - s(0, n)| \rangle \sim \\ &\sim d \langle (s(t, n) - s(0, n))^2 \rangle^{1/2} \sim d (Ta^2t/\mu)^{1/4}. \end{aligned} \quad (35.35)$$

Итак, при  $\tau_A < t < \tau_1$  среднеквадратичное смещение звена возрастает пропорционально  $t^{1/4}$ . Такое необычное поведение получилось в результате наложения двух эффектов: во-первых, при

\* Для полуразбавленного раствора в (31.39) следует заменить  $a$  на корреляционную длину  $\xi$ , а  $\mu$ —на  $\eta_s\xi$ . Поскольку этот случай можно рассмотреть полностью аналогично, мы ограничимся в этом разделе анализом для полимерного расплава.

$t < \tau_1$  движение вдоль примитивного пути еще не вышло на режим простой диффузии, поэтому  $\langle(\Delta s)^2\rangle \sim t^{1/2}$  (ср. (31.39)); во-вторых, сам примитивный путь запутан в гауссов пространственный клубок, что дает дополнительное уменьшение в два раза показателя в зависимости  $\langle(\Delta x)^2\rangle(t)$ .

Пусть теперь  $\tau_1 < t < \tau^*$ . Тогда в сумме (35.33) определяющую роль играет первое слагаемое (т. е. диффузия цепи как целого вдоль трубки); поэтому

$$\langle(x(t, n) - x(0, n))^2\rangle \sim d \langle(s(t, n) - s(0, n))^2\rangle^{1/2} \sim d(Tt/N\mu)^{1/2}. \quad (35.36)$$

Видно, что в этом случае  $\langle(\Delta x)^2\rangle \sim t^{1/2}$ . Поскольку  $D_t \sim T/(N\mu)$ , формулы (35.31) и (35.36) согласуются друг с другом; этого следовало ожидать, поскольку при  $t > \tau_1$ , когда доминирует диффузия цепи как целого вдоль трубки, смещения звена и точки примитивного пути равны друг другу.

Наконец, при  $t > \tau^*$  доминирует собственная диффузия цепи как целого, которая определяется первым слагаемым формулы (35.29); поэтому

$$\langle(x(t, n) - x(0, n))^2\rangle \sim (d/L) D_t t \sim D_{\text{self}} t. \quad (35.37)$$

Неприменимость к этому случаю формулы (35.33) обусловлена тем, что при  $t > \tau^*$  необходимо учитывать случайное выполение концов цепи из трубки—так, как это сделано в п. 35.5.

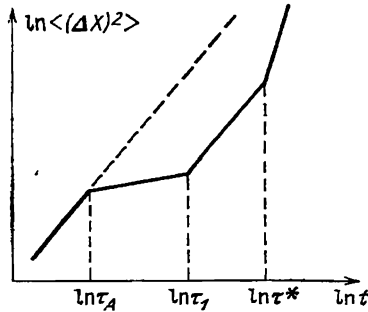


Рис. 6.10. Зависимость  $\langle(\Delta x)^2\rangle$  от  $t$  для полимерной цепи в модели рептайций в двойном логарифмическом масштабе

Итак, существуют четыре различных режима зависимости  $\langle(\Delta x)^2\rangle(t)$ . При малых временах ( $t < \tau_A$ ) эта величина пропорциональна  $t^{1/2}$ ;  $\langle(\Delta x)^2\rangle \sim t^{1/4}$  при  $\tau_A < t < \tau_1$ ;  $\langle(\Delta x)^2\rangle \sim t^{1/2}$  при  $\tau_1 < t < \tau^*$ ;  $\langle(\Delta x)^2\rangle \sim t$  при  $t > \tau^*$ . Все эти режимы схематически изображены на рис. 6.10. Для расплава фантомных цепей была бы справедлива динамика Рауза и согласно п. 31.6 было бы всего два режима:  $\langle(\Delta x)^2\rangle \sim t^{1/2}$  при  $t < \tau_1$  и  $\langle(\Delta x)^2\rangle \sim t$  при  $t > \tau_1$ .

Как видно из рис. 6.10, влияние топологических ограничений может быть экспериментально зафиксировано уже на временном интервале  $\tau_A < t < \tau_1$ , т. е. на временах, существенно меньших максимального времени релаксации  $\tau^*$ . При этом если показатель в степенной зависимости  $\langle(\Delta x)^2\rangle(t)$  на этом интервале оказывается равным  $1/4$ , то это предоставляет экспериментальное подтверждение модели рептайций. Поэтому вопрос о корректности модели рептайций можно в принципе решить в эксперименте на ЭВМ, прослеживая движение макромолекул в полимерном расплаве или концентрированном растворе на временах, много меньших  $\tau^*$ .

Такие эксперименты были проведены и они показали хорошее согласие с приведенными выше результатами, по крайней мере, для макромолекулы, движущейся в «замороженном» окружении других цепей (п. 35.1).

35.7. В отличие от предсказания модели рептации  $\tau^* \sim N^3$  экспериментально для максимального времени релаксации наблюдается зависимость  $\tau^* \sim N^{3.4}$ ; причина расхождений может быть связана с флуктуациями контурной длины примитивного пути.

Выше мы уже отмечали, что результат модели рептации для коэффициента собственной диффузии макромолекулы  $D_{\text{self}} \sim N^{-2}$  хорошо согласуется с экспериментом. Этого нельзя, однако, сказать о соответствующей зависимости  $\tau^* \sim N^3$  для максимального времени релаксации (п. 35.3). Экспериментально обычно наблюдается степенная зависимость с несколько большим показателем:  $\tau \sim N^{3.4}$ .

Существует несколько объяснений этого расхождения. Наиболее общепринятое из них состоит в том, что данный эффект обусловлен флуктуациями контурной длины примитивного пути  $L$  (подробное обсуждение этого вопроса см. в книге [11]).

#### Приложение к § 35. Гель-электрофорез ДНК

Одно из важнейших применений модели рептации связано с описанием движения заряженных (см. п. 37.4) макромолекул ДНК сквозь полимерную сетку (гель) под действием электрического поля. Это явление, называемое гель-электрофорезом ДНК, лежит в основе плодотворного экспериментального метода: поскольку скорость движения (точнее, подвижность) сильно зависит от длины и других свойств макромолекулы, то полидисперсная смесь цепей ДНК после некоторого времени электрофоретического движения разделяется на практически монодисперсные фракции, пространственно локализованные в разных участках геля; это исключительно ценно для решения ряда молекулярно-биологических задач.

Теория гель-электрофореза ДНК в настоящее время не завершена; здесь мы ограничимся простейшими оценками. Для этого будем предполагать, что персистентная длина двойной спирали ДНК намного больше размера ячейки той сетки, сквозь которую осуществляется форез. Этот предельный случай не всегда отвечает реальности, но его разбор полезен для прояснения общей ситуации. Вместе с тем он очень прост, так как соответствует совпадению контура цепи с примитивным путем: из-за жесткости ДНК не может образовывать петли, выходящие из трубки в соседние ячейки сетки.

Механизм рептационного движения в указанном предельном случае особенно прост и сводится к движению ДНК как жесткого целого вдоль трубки\*) — так как толщина трубки порядка размера ячейки сетки, то обсуждавшиеся в п. 35.2 субклубки являются вырожденными; они короче персистентной длины. Такой механизм движения означает, что эффективная внешняя сила, действующая на цепь ДНК со стороны электрического поля,

---

\*) Здесь уместна наглядная аналогия с движением длинного поезда вдоль извивающегося (в горной местности) рельсового пути.

получается сложением по всем участкам цепи тех компонент силы, которые направлены вдоль трубки:

$$|F| = \int_0^L \mathbf{u}_s E(Q/L) ds = (Q/L) ER,$$

где  $Q$  и  $L$  — заряд и длина цепи ДНК,  $(Q/L) ds$  — заряд участка  $ds$ ,  $\mathbf{u}_s$  — единичный вектор касательной в точке  $s$ ,  $\mathbf{R} = \int_0^L \mathbf{u}_s ds$  (см. (3.4)) — вектор, соединяющий концы цепи,  $E$  — внешнее поле. Подвижность цепи вдоль трубки согласно (35.3) равна  $\mu_t = L\eta$ , где  $\eta$  — величина размерности вязкости, эффективно учитывающая здесь также трение ДНК о субцепи сетки. Скорость репационного движения равна  $v_t = F/\mu_t$ .

Передвижение цепи вдоль трубки на элемент длины  $ds$  можно представлять себе как перенос этого элемента с одного конца цепи на другой, т. е. на вектор  $\mathbf{R}$ ; центр масс цепи передвигается при этом на расстояние  $R ds/L$ . Отсюда легко получается выражение для скорости электрофоретического движения центра масс цепи ДНК; усредняя его, находим

$$v = \frac{Q}{L\eta} \frac{\langle R_1^2 \rangle}{L^2} E, \quad (35.38)$$

где  $R_{1\mu}$  — компонента  $\mathbf{R}$ , направленная вдоль поля  $E$ .

Проанализируем основное соотношение (35.38). Если внешнее поле очень слабое и практически не влияет на гауссову форму клубков ДНК, то  $R_1^2 = L^2/3$  (3.3); в этом случае  $v \sim 1/L$ , т. е. действительно сильно зависит от длины цепи  $L$ .

В более сильных полях цепочки ДНК заметно вытягиваются вдоль направления поля, потому что движущийся впереди и формирующий новые участки трубки конец цепи ДНК с повышенной вероятностью движется вдоль поля, а не поперек и тем более не против него. В этом случае при  $L \rightarrow \infty$  должно быть  $R_1 \sim L$ ; поэтому из соображений размерности легко найти  $R_1 \sim EQl/T$ . В итоге имеем

$$v = \frac{Q}{3L\eta} \left[ \frac{l}{L} + \text{const} \cdot \left( \frac{EQl}{LT} \right)^2 \right] E.$$

Как видим, с ростом поля скорость перестает зависеть от  $L$  (так как  $Q \sim L$ ). Другими словами, пропорциональная зависимость между  $v$  и  $1/L$  «насыщается» при  $1/L \rightarrow 0$ . На самом деле, как легко понять, этот эффект имеет место и в более реалистической ситуации, когда размер ячейки сетки не мал по сравнению с персистентной длиной ДНК (но, конечно, мал по сравнению с размером клубка ДНК).

Указанное обстоятельство резко уменьшает возможности гель-электрофоретического разделения фракций ДНК. Для преодоления этой трудности используется следующий элегантный прием: внешнее поле периодически выключается (или поворачивается на  $90^\circ$ ). Как время действия поля, так и время его отсутствия должны, очевидно, соответствовать времени полной замены трубки, т. е. они должны быть порядка  $\tau^* \sim L^3$  (35.4) — в этом случае собственно форетическое движение происходит все время при наиболее выгодной гауссовой статистике трубок.



## § 36. Вязкоупругость полимерных расплавов

**36.1. Вязкоупругие свойства полимерного расплава для сдвигового течения в линейном случае определяются релаксационным модулем упругости.**

Как было отмечено в самом начале настоящей главы, одно из наиболее фундаментальных и важных с практической точки зрения свойств полимерных жидкостей (расплавов и концентрированных растворов) заключается в их вязкоупругости, т. е. в том, что такие жидкости по-разному ведут себя при быстром и медленном воздействии: в первом случае—как упругие тела, во втором—как вязкие жидкости. В данном параграфе мы рассмотрим простейшую молекулярную теорию вязкоупругости для сдвигового течения (33.19) в полимерных расплавах. При этом мы будем считать, что скорость сдвига  $\kappa(t)$  невелика, так что соотношение между напряжением сдвига  $\sigma_{xy}$  и  $\kappa$  является линейным и может быть записано в виде (33.20).

Для дальнейшего нам будет удобно переписать равенство (33.20) в виде соотношения между напряжением и деформацией. Безразмерную деформацию при сдвиговом течении, отсчитанную от состояния в момент времени  $t=0$ , можно определить как

$$\gamma(t) = \int_0^t dt' \kappa(t'). \quad (36.1)$$

Тогда, интегрируя по частям, можно переписать соотношение (33.20) в виде

$$\sigma_{xy}(t) = \int_{-\infty}^t dt' G(t-t') (\partial\gamma(t')/\partial t') = \int_{-\infty}^t dt' \frac{\partial G(t-t')}{\partial t'} (\gamma(t) - \gamma(t')). \quad (36.2)$$

Рассмотрим три наиболее типичные экспериментальные ситуации (рис. 6.11). Предположим сначала, что в момент времени  $t=0$  мы подвергаем образец расплава мгновенной сдвиговой деформации, которая затем не изменяется во времени (рис. 6.11а). В этом случае

$$\gamma(t) = \begin{cases} 0 & \text{при } t < 0, \\ \gamma_0 & \text{при } t > 0. \end{cases} \quad (36.3)$$

Подставив (36.3) в (36.2), получим

$$\sigma_{xy}(t) = \gamma_0 G(t). \quad (36.4)$$

Из равенства (36.4) можно уяснить физический смысл релаксационного модуля упругости  $G(t)$ , задаваемого равенством (33.20): функция  $G(t)$  определяет релаксацию напряжения при ступенчатой сдвиговой деформации (рис. 6.11а). Это обстоятельство позволяет легко определять модуль  $G(t)$  экспериментально.

Другая часто реализуемая экспериментальная ситуация—гармоническое внешнее воздействие (рис. 6.11б)

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t = \gamma_0 \operatorname{Re} (e^{i\omega t}) \quad (36.5)$$

(ср. (33.25)). Подставляя (36.5) в (36.2), получим

$$\sigma_{xy}(t) = \gamma_0 \operatorname{Re} (G^*(\omega) e^{i\omega t}), \quad (36.6)$$

где  $G^*(\omega)$ —так называемый комплексный модуль упругости—определяется равенством

$$G^*(\omega) \equiv i\omega \int_0^{\infty} dt G(t) e^{-i\omega t} = G'(\omega) + iG''(\omega). \quad (36.7)$$

Действительная часть  $G'(\omega)$  выражения (36.7) называется модулем накопления, а мнимая часть  $G''(\omega)$ —модулем потерь. Из равенств (36.5)—(36.7) непосредственно видно, что, измеряя соотношения

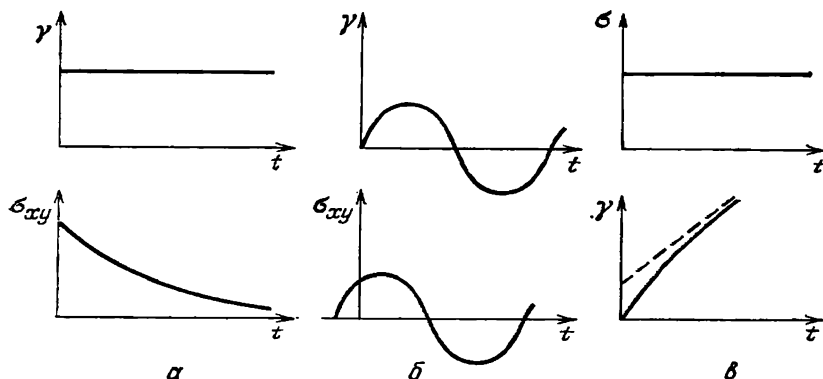


Рис. 6.11. Простейшие физические ситуации при деформации сдвига: а—ступенчатая деформация; б—гармоническая деформация; в—течение под воздействием ступенчатого напряжения

амплитуд напряжения и деформации и сдвиг фаз между ними при гармоническом внешнем воздействии, можно определить соответствующие фурье-компоненты релаксационного модуля упругости  $G(t)$ .

Пусть теперь мы воздействуем на расплав в момент времени  $t=0$  малым постоянным сдвиговым напряжением  $\sigma_0$ , в результате чего расплав начинает течь (рис. 6.11в). Согласно (36.2) зависимость  $\gamma(t)$  при этом определится из интегрального уравнения

$$\sigma_0 = \int_0^t dt' G(t-t') (d\gamma(t') dt'), \quad (36.8)$$

решение которого может быть записано в виде

$$\gamma(t) = \sigma_0 \int_{-i\delta-\infty}^{-i\delta+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{e^{i\omega t}}{\omega G^*(\omega)}, \quad (36.9)$$

где интегрирование производится в комплексной плоскости,  $\delta$  — произвольная положительная постоянная. Поведение функции  $\gamma(t)$  (36.9) при больших  $t$  определяется малыми значениями  $\omega$ . Учитывая определение (36.7), получаем при  $\omega t \ll 1$

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} dt G(t) (1 - i\omega t + \dots) = i\omega\eta + \omega^3 J\eta^2 + \dots, \quad (36.10)$$

где

$$\eta \equiv \int_0^{\infty} dt G(t), \quad J\eta^2 \equiv \int_0^{\infty} dt G(t) t. \quad (36.11)$$

Если подставить разложение (36.10) в (36.9), ограничиваясь первыми двумя слагаемыми, будем иметь

$$\gamma(t) = \sigma_0 (t/\eta + J). \quad (36.12)$$

Отсюда получаем  $\sigma_0 = \eta (d\gamma(t)/dt) = \eta \kappa(t)$ , т. е. константа  $\eta$  может быть отождествлена со стационарной сдвиговой вязкостью подмерного расплава (ср. п. 33.4). Величина  $J$  называется стационарной податливостью; если при каких-либо условиях второе слагаемое в (36.12) доминирует, то мы имеем  $\sigma_0 = (1/J) \gamma$ , т. е. линейную зависимость между напряжением и деформацией, характерную для обычного упругого тела с модулем упругости  $E = 1/J$  (закон Гука).

Введенные выше основные понятия и соотношения могут быть применены не только к полимерным расплавам, но и к другим телам. Как уже отмечалось, специфика полимерных жидкостей состоит в выраженной вязкоупругости, это понятие мы проиллюстрируем с помощью рис. 6.12, где приведена типичная зависимость  $\gamma(t)$  для начала течения полимерного расплава под воздействием ступенчатого напряжения сдвига

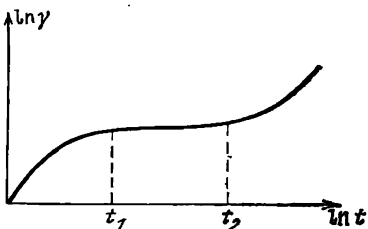


Рис. 6.12. Типичная зависимость  $\gamma(t)$  для начала течения полимерного расплава под воздействием ступенчатого напряжения сдвига

Из рассмотренного настоящего пункта следует, что вязкоупругие свойства полимерного расплава при различных типах деформации

полностью определяются релаксационным модулем упругости  $G(t)$ . Перейдем к вычислению  $G(t)$  из микроскопических молекулярных соображений.

**36.2.** Релаксационный модуль упругости для расплавов относительно коротких цепей может быть вычислен в рамках модели Рауза; для длинных цепей необходимо привлечь представление о рептациях.

В § 35 мы видели, что рептации являются основным механизмом движения полимерных цепей в расплаве лишь при  $N > N_e$ . Если  $N < N_e$ , то топологические ограничения несущественны, т. е. можно пренебречь нефантомностью цепей. С другой стороны, гидродинамические взаимодействия по-прежнему заэкранированы (рассуждения п. 34.2 остаются в силе); то же самое можно сказать об объемных взаимодействиях (п. 24.2), так что динамику движения цепей в расплаве при  $N < N_e$  можно описывать в рамках модели Рауза. Поскольку параметр  $N_e$  может достигать нескольких сотен (п. 35.2), условие  $N < N_e$  вполне совместимо с представлением о длинных полимерных цепях ( $N \gg 1$ ).

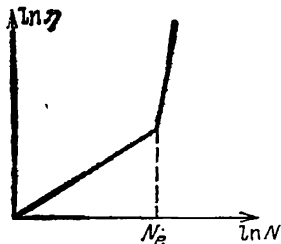


Рис. 6.13. Типичная зависимость  $\eta(N)$  для полимерного расплава в двойном логарифмическом масштабе

Если же  $N > N_e$ , топологические ограничения сильно влияют на свойства расплавов. Резкое изменение свойств при  $N \sim N_e$  действительно наблюдается экспериментально. На рис. 6.13 изображена типичная зависимость от  $N$  стационарной сдвиговой вязкости полимерных расплавов  $\eta$ . При  $N < N_e$  получаем  $\eta \sim N$ , а при  $N > N_e$  эта зависимость сменяется существенно более резкой:  $\eta \sim N^{3,4}$ . Ясно, таким образом, что при рассмотрении вязкоупругих свойств полимерных расплавов при  $N > N_e$  необходимо учитывать топологические ограничения и привлекать представление о рептациях.

**36.3\*.** Напряжения в расплаве раузовских макромолекул определяются ориентацией цепей под воздействием внешней силы. Мы начнем с вычисления релаксационного модуля упругости  $G(t)$  для расплавов макромолекул с  $N < N_e$ , когда каждую из цепей расплава можно рассматривать в рамках модели Рауза. В п. 36.1 было показано, что для определения  $G(t)$  достаточно рассмотреть ситуацию, когда расплав подвергается ступенчатой сдвиговой деформации (рис. 6.11a); функция  $G(t)$  тогда будет равна просто  $\sigma_{xy}/\gamma_0$  (см. (36.4)), т. е. будет определяться релаксацией напряжения.

Таким образом, для вычисления  $G(t)$  необходимо знать молекулярное выражение для тензора напряжений в деформированном неравновесном состоянии полимерного расплава. Поскольку в модели Рауза не учитывается никаких других прямых сил между звеньями, кроме взаимодействий соседей по цепи, то ясно, что именно эти взаимодействия обуславливают напряжения в расплаве

раузовских макромолекул. Это обстоятельство иллюстрируется рис. 6.14.

Напомним, что тензором напряжений  $\sigma_{\alpha\beta}$  называется  $\alpha$ -компонента силы, приходящаяся на единичную площадку, перпендикулярную оси  $\beta$  ( $\alpha, \beta = x, y, z$ ). Из рис. 6.14 можно усмотреть, что в случае расплава  $N$ -звенных раузовских цепей с числом звеньев в единице объема  $c$  для  $\sigma_{\alpha\beta}$  можно записать выражение

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{c}{N} \sum_{n=1}^{N-1} \langle f_{n\alpha}(x_{n+1, \beta} - x_{n\beta}) \rangle, \quad (36.13)$$

где  $f_{n\alpha}$  — сила, с которой  $n+1$ -е звено действует на  $n$ -е (формулу (36.13) проще всего получить, если заменить каждую связь

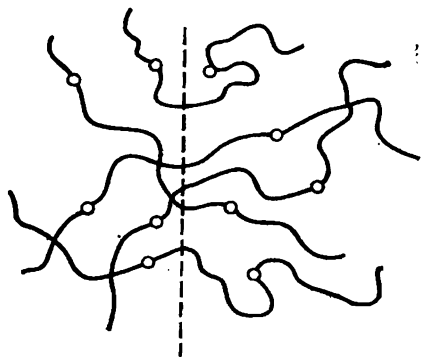


Рис. 6.14. Сила, действующая на изображенную штриховой линией плоскость, складывается из сил натяжения связей (нитей между бусинками). Для деформированного расплава направление этой силы не обязано совпадать с направлением нормали к плоскости

двух соседних звеньев пружинкой, которая растянута с силой  $f_n$ , и рассчитать число таких пружин, пересекающих единичную площадку, перпендикулярную оси  $\beta$ ). Учитывая, что согласно (31.3)

$$f_{n\alpha} = \frac{3T}{a^2} (x_{n+1, \alpha} - x_{n\alpha}), \quad (36.14)$$

и переходя к континуальному пределу (31.13), получаем

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{c}{N} \frac{3T}{a^2} \int_0^N \left\langle \frac{\partial x_{n\alpha}}{\partial n} \frac{\partial x_{n\beta}}{\partial n} \right\rangle dn. \quad (36.15)$$

Поскольку вектор  $\partial \mathbf{x} / \partial n = \mathbf{x}_{n+1} - \mathbf{x}_n$  задает ориентацию раузовской цепи в данной точке, формула (36.15) может быть интерпретирована как проявление того, что тензор напряжений определяется средней ориентацией цепей, которая неизбежно возникает в неравновесном деформированном состоянии.

**36.4\*.** *Стационарная сдвиговая вязкость и стационарная податливость расплава раузовских макромолекул пропорциональны числу звеньев в цепи  $N$ .*

В § 31 для модели Рауза было получено точное решение. Пользуясь этим решением, можно вычислить и интеграл (36.15). Введем раузовские координаты  $\mathbf{y}_p(t)$  (см. (31.20)); тогда выражение

(36.15) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= \frac{c}{N} \frac{3T}{a^2} \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} 4 \frac{\pi p}{N} \frac{\pi q}{N} \langle y_{p\alpha}(t) y_{q\beta}(t) \rangle \int_0^N dn \sin \frac{\pi p n}{N} \sin \frac{\pi q n}{N} = \\ &= \frac{3cT}{Na^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2\pi^2 p^2}{N} \langle y_{p\alpha}(t) y_{p\beta}(t) \rangle. \end{aligned} \quad (36.16)$$

Для вычисления  $\langle y_{p\alpha}(t) y_{p\beta}(t) \rangle$  заметим, что рассматриваемая здесь задача несколько отличается от той, которая обсуждалась в § 31, поскольку мы анализируем динамику макромолекул не в покоящейся жидкости, а в сдвиговом потоке (33.19). Поэтому сила трения, действующая на  $n$ -е звено, определяется не формулой (31.5), а соотношением

$$f_n^{fr} = -\mu (\partial x_n / \partial t - v(r, t)) \quad (36.17)$$

(ср. (32.2)), где функция  $v(r, t)$  задается равенствами (33.19). В результате уравнение для  $x$ -компоненты вектора  $y_p$  вместо (31.22) запишется в виде

$$\mu_p \frac{\partial y_{px}(t)}{\partial t} = -\frac{6\pi^2 T p^2}{Na^2} y_{px}(t) + f_{px}(t) + \mu_p \kappa(t) y_{py}(t). \quad (36.18)$$

Уравнение же для  $y$ -компоненты будет иметь обычную форму (ср. (31.22)):

$$\mu_p \frac{\partial y_{py}(t)}{\partial t} = -\frac{6\pi^2 T p^2}{Na^2} y_{py}(t) + f_{py}(t). \quad (36.19)$$

Умножим теперь уравнение (36.18) на  $y_{py}(t)$ , уравнение (36.19) — на  $y_{px}(t)$ , сложим получившиеся равенства и произведем усреднение; тогда будем иметь

$$\mu_p \frac{\partial}{\partial t} \langle y_{px} y_{py} \rangle = -\frac{12\pi^2 T p^2}{Na^2} \langle y_{px} y_{py} \rangle + \mu_p \kappa(t) \langle y_{py}^2 \rangle, \quad (36.20)$$

где мы воспользовались тем, что в силу (31.25)  $\langle y_{p\alpha} f_{p\beta} \rangle = 0$  при  $\alpha \neq \beta$ . Для малых значений  $\kappa(t)$  величину  $\langle y_{py}^2 \rangle$  в последнем слагаемом в равенстве (36.20) можно в первом приближении заменить на  $\langle y_{py}^2 \rangle_0$ , где индекс «0» означает усреднение в покоящейся жидкости, т. е. при  $\kappa = 0$ . В силу (31.27) имеем  $\langle y_{py}^2 \rangle_0 = Na^2 / (6\pi^2 p^2)$  ( $p \neq 0$ ); поэтому уравнение (36.20) с учетом (31.23) приобретает окончательный вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle y_{px} y_{py} \rangle = -\frac{6\pi^2 T p^2}{N^2 \mu a^2} \langle y_{px} y_{py} \rangle + \kappa(t) \frac{Na^2}{6\pi^2 p^2}, \quad p \neq 0. \quad (36.21)$$

Уравнение (36.21) может быть решено тем же методом, каким в п. 31.5 было получено решение уравнения (31.22). В результате получим

$$\langle y_{px} y_{py} \rangle = \frac{Na^2}{6\pi^2 p^2} \int_{-\infty}^t dt' \kappa(t') \exp \left[ -\frac{2(t-t')}{\tau_p} \right], \quad p \neq 0; \quad (36.22)$$

где величины  $\tau_p$  определены формулой (31.26). Подставляя (36.22) в (36.16), получим для компоненты тензора напряжений  $\sigma_{xy}$  при сдвиговом течении (33.19) расплава раузовских цепей

$$\sigma_{xy} = \frac{cT}{N} \sum_{p=1}^{\infty} \int_{-\infty}^t dt' \kappa(t') \exp \left[ -\frac{2(t-t')}{\tau_p} \right]. \quad (36.23)$$

С учетом определения (33.20) релаксационного модуля упругости отсюда можно заключить, что

$$G(t) = \frac{cT}{N} \sum_{p=1}^{\infty} \exp \left( -\frac{2t}{\tau_p} \right) = \frac{cT}{N} \sum_{p=1}^{\infty} \exp \left( -\frac{2tp^2}{\tau_1} \right), \quad (36.24)$$

где  $\tau_1$  — максимальное время релаксации раузовского клубка, задаваемое равенством (31.32).

Формула (36.24) определяет функцию  $G(t)$  для расплава макромолекул в модели Рауза. Отсюда, пользуясь результатами п. 36.1, можно определить вязкоупругие характеристики такого расплава. Для стационарной сдвиговой вязкости  $\eta$  и стационарной податливости  $J$  с учетом (36.11) имеем

$$\eta = \int_0^{\infty} dt G(t) = \frac{cT}{N} \frac{\tau_1}{2} \sum_{p=1}^{\infty} p^{-2} = \frac{cT}{N} \frac{\pi^2 \tau_1}{12} = \frac{c\mu}{36} Na^2, \quad (36.25)$$

$$J = \frac{1}{\eta^2} \int_0^{\infty} dt G(t) t = \frac{N}{cT} \left( \sum_{p=1}^{\infty} p^{-4} \right) \left( \sum_{p=1}^{\infty} p^{-2} \right)^{-2} = \frac{2N}{5cT}. \quad (36.26)$$

Видно, что и та, и другая величина пропорциональны  $N$ . Это обстоятельство подтверждается экспериментально для расплавов макромолекул с  $N < N_e$ .

Согласно (36.4) функция  $G(t)$  (36.24) определяет релаксацию напряжения при ступенчатой сдвиговой деформации расплава раузовских цепей. Эта функция изображена на рис. 6.15. При  $t \ll \tau_1$  сумму (36.24) можно преобразовать в интеграл; поэтому получаем

$$G(t) \cong \frac{cT}{N} \int_0^{\infty} \exp \left( -\frac{2tp^2}{\tau_1} \right) dp = \\ = \frac{cT}{N} \frac{1}{2^{3/2}} \left( \frac{\tau_1}{t} \right)^{1/2}, \quad t \ll \tau_1. \quad (36.27)$$

Если же  $t \gg \tau_1$ , то в сумме (36.24) доминирует слагаемое с  $p=1$ , так что

$$G(t) \cong \frac{cT}{N} \exp \left( -\frac{2t}{\tau_1} \right), \quad t \gg \tau_1. \quad (36.28)$$

Видно, что и в том, и в другом пределе функция  $G(t)$  убывает с ростом  $t$  и не существует временного интервала, о котором можно

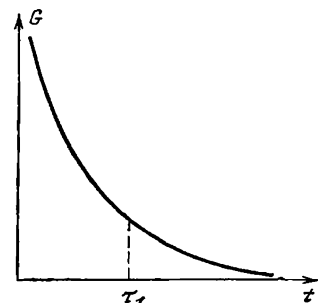


Рис. 6.15. Зависимость  $G(t)$  для расплава раузовских цепей.

было бы сказать, что на нем  $G(t) \approx \text{const}$ . Отсюда можно заключить, что не существует интервала частот внешних воздействий, на котором расплав раузовских цепей ведет себя как упругое тело, т. е. такой расплав не обладает свойством выраженной вязкоупругости в том смысле, в каком это свойство было описано в конце п. 36.1 (см. рис. 6.12).

**36.5\*.** *Расплавы длинных полимерных цепей обладают выраженной вязкоупругостью, обусловленной рептационным характером движения макромолекул; в рамках модели рептаций вязкость таких расплавов пропорциональна  $N^3$ , а стационарная податливость не зависит от длины цепи.*

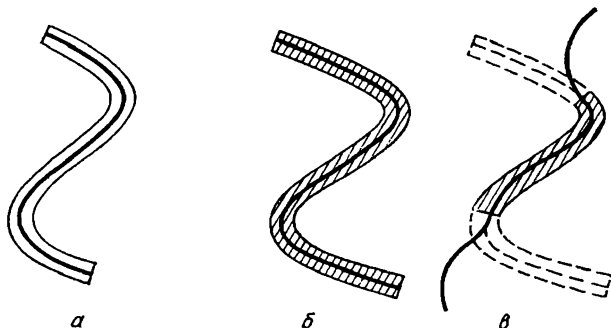


Рис. 6.16. *а*—Исходная равновесная трубка до деформации. *б*—Деформированная трубка сразу же после деформации. *в*—В момент времени  $t$  после деформации: деформированный участок, оставшийся от исходной трубки, заштрихован; вновь созданные участки трубки равновесны (теряют память об исходной деформации)

Попытаемся теперь вычислить релаксационный модуль упругости  $G(t)$  для расплавов длинных полимерных цепей ( $N > N_e$ ), когда основным механизмом движения макромолекул являются рептации. Пусть расплав подвергается ступенчатой сдвиговой деформации, изображенной на рис. 6.11а; согласно (36.4) функция  $G(t)$  будет при этом описывать релаксацию напряжения.

В п. 35.6 были определены основные характерные времена, связанные с различными движениями в расплаве перепутанных полимерных клубков. Наименьшее из них, время  $\tau_A$ , есть раузовское время релаксации для цепи из  $N_e$  звеньев. При  $t < \tau_A$  влияние топологических ограничений на движение цепей не чувствуется. Поэтому естественно предположить, что функция  $G(t)$  при  $t < \tau_A$  будет совпадать с таковой для расплава цепей Рауза. Поскольку  $\tau_A \ll \tau_1$ , мы можем воспользоваться формулой (36.27) и записать, что в общем случае

$$G(t) = (cT/N) (\tau_1/t)^{1/2} 2^{-3/2}, \quad t \ll \tau_A. \quad (36.29)$$

При  $t > \tau_A$  топологические ограничения существенны и вычисление  $G(t)$  усложняется. Однако, коль скоро речь идет о линейной вязкоупругости, простую оценку для  $G(t)$  можно получить из сле-



дующих соображений. На малых временах ( $t \sim \tau_A$ ) цепи расплава находятся в исходных трубках, подвергнутых деформации (рис. 6.16). Затем, в ходе рептакционного движения макромолекул создаются новые «отрелаксировавшие» участки трубки. Существенно, что остаточная ориентация за счет наложения деформации на расплав в начальный момент времени сохраняется лишь в участках исходной трубки, поскольку движение выползающих концов цепи совершенно случайно. Напряжение в расплаве обусловлено именно этой остаточной ориентацией (ср. п. 36.3), поэтому естественно предположить, что оно пропорционально доле звеньев  $\psi(t)$ , остающихся в исходных трубках в момент времени  $t$ , т. е. что релаксационный модуль упругости при  $t > \tau_A$  имеет вид

$$G(t) = \bar{G}_N^{(0)} \psi(t), \quad (36.30)$$

где  $\bar{G}_N^{(0)}$  — некоторая константа, которая будет определена ниже. Функция  $\psi(t)$  была вычислена в п. 35.4, она равна  $\langle \beta(t) \rangle / L$ . Согласно (35.6) и (35.14) имеем

$$\psi(t) = \sum_{p=1, 3, 5, \dots} (8/\pi^2 p^2) \exp(-p^2 t / \tau^*). \quad (36.31)$$

Константу  $\bar{G}_N^{(0)}$  следует определить из того условия, что при  $t \sim \tau_A$  соотношение (36.30) должно плавно переходить в формулу (36.29). При  $t \sim \tau_A \ll \tau^*$   $\psi(t) = 1$ , отсюда

$$\bar{G}_N^{(0)} \sim (cT/N) (\tau_1/\tau_A)^{1/2} \sim cT/N_e, \quad (36.32)$$

где последнее равенство написано с учетом (31.32) и (35.32). Равенства (36.29) — (36.32) полностью определяют функцию  $G(t)$

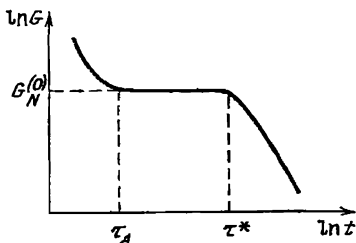


Рис. 6.17. Зависимость  $G(t)$  для расплава полимерных цепей в модели рептакций

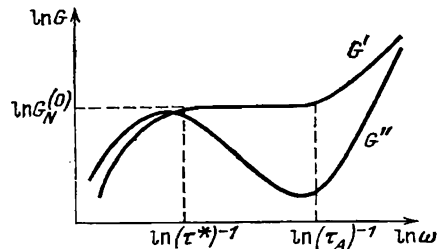


Рис. 6.18. Зависимости  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  для расплава полимерных цепей в модели рептакций

при всех значениях  $t$ ; типичный график зависимости  $G(t)$  представлен на рис. 6.17.

Видно, что в широком интервале значений  $t$  ( $\tau_A < t < \tau^*$ ;  $\tau_A \ll \tau^*$ ) релаксационный модуль упругости практически постоянен (область плато). Поскольку  $\tau^* \sim N^3$ , а  $\tau_A$  не зависит от  $N$ , область плато расширяется с ростом длины цепей и при  $N \gg N_e$  охватывает несколько порядков изменения  $t$ . Во всей этой области  $G(t) \approx \text{const}$ , т. е. образец расплава ведет себя как упругое тело

(согласно (36.2) при  $G(t) = \text{const}$  напряжение пропорционально деформации). «Высота плато», т. е. значение  $G_N^{(0)}$ , согласно (36.32) не зависит от  $N$ . В то же время  $G_N^{(0)} \sim N_e^{-1}$ ; это является отражением того факта, что модуль упругости обусловлен топологическими ограничениями или «зацеплениями», число которых в единице объема пропорционально  $N_e^{-1}$  (п. 35.2).

При  $t > \tau^*$  начинается убывание  $G(t)$  и течение расплава, т. е. появляется вязкий отклик. Таким образом, можно сделать вывод, что полимерные расплавы при  $N \gg N_e$  обладают свойством выраженной вязкоупругости (п. 36.1). Этот вывод подтверждается и фурье-анализом функции  $G(t)$ . Вычисляя комплексный модуль упругости (36.7), получаем для модуля накопления  $G'(\omega)$  и модуля потерь  $G''(\omega)$  при  $\omega\tau_A \gg 1$

$$G'(\omega) = G''(\omega) = G_N^{(0)} (\pi\omega\tau_A/2)^{1/2}; \quad (36.33)$$

при  $\omega\tau_A \ll 1$

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= G_N^{(0)} \sum_{p=1, 3, 5, \dots} \frac{8}{\pi^2 p^2} \frac{(\omega\tau^*)^2}{p^4 + (\omega\tau^*)^2}, \\ G''(\omega) &= G_N^{(0)} \sum_{p=1, 3, 5, \dots} \frac{8}{\pi^2} \frac{\omega\tau^*}{p^4 + (\omega\tau^*)^2}. \end{aligned} \quad (36.34)$$

Зависимости  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$ , задаваемые формулами (36.33) и (36.34), приведены на рис. 6.18. Видно, что  $G'(\omega) \gg G''(\omega)$  при  $1/\tau^* \ll \omega \ll 1/\tau_A$ , т. е. при таких частотах внешнего воздействия полимерный расплав ведет себя как упругое тело. Если же  $\omega \ll 1/\tau^*$ , то  $G''(\omega) \gg G'(\omega)$ , т. е. доминирует отклик, связанный с вязким течением расплава.

Стационарная сдвиговая вязкость и стационарная податливость расплава могут быть вычислены по формулам (36.11). Поскольку вклад от области  $t \ll \tau_A$  в интегралы (36.11) при  $N \gg N_e$  пренебрежимо мал, получаем

$$\eta = G_N^{(0)} \int_0^{\infty} \psi(t) dt = (\pi^2/12) G_N^{(0)} \tau^* \sim ca^2 \mu N^3 N_e^{-2}, \quad (36.35)$$

$$J = (G_N^{(0)})^{-1} \left[ \int_0^{\infty} t\psi(t) dt \right] \left[ \int_0^{\infty} \psi(t) dt \right]^{-2} = 6/(5G_N^{(0)}) \sim N_e/(cT), \quad (36.36)$$

где мы воспользовались оценками (35.4) и (36.32). Итак, согласно теории, основанной на представлении о рептациях в полимерном расплаве, при  $N \gg N_e$  величина  $J$  не зависит от числа звеньев в цепях  $N$ , а для зависимости  $\eta(N)$  имеем  $\eta \sim N^3$ .

**36.6. Экспериментально для вязкости расплава наблюдается зависимость  $\eta \sim N^{3.4}$ ; отклонения от предсказания модели рептации могут быть связаны с флуктуациями контурной длины трубки и процессом обновления трубки.**

Что касается факта независимости  $J$  от  $N$ , то он выполняется для реальных полимерных расплавов при  $N \gg N_e$  с высокой точ-

ностью. Формулу (36.36) (или (36.32)) можно при этом использовать для экспериментального определения параметра  $N_e$ . Именно на основе таких измерений можно сделать вывод о том, что для расплавов величина  $N_e$  лежит в интервале  $50 \div 500$  (п. 35.2).

Предсказываемая зависимость  $\eta \sim N^3$ , как правило, с экспериментом согласуется плохо. Для большинства реальных расплавов  $\eta \sim N^{3.4}$ . Это не удивительно, поскольку согласно формуле (36.35)  $\eta \sim G_N^{(0)} \tau^*$ , величина  $G_N^{(0)}$  от  $N$  не зависит, а экспериментальная зависимость  $\tau^*(N)$  имеет вид  $\tau^* \sim N^{3.4}$  (п. 35.7). Следовательно, экспериментальные отклонения зависимости  $\eta(N)$  от предсказаний модели рептации определяются аналогичными отклонениями для зависимости  $\tau^*(N)$ . О возможной физической причине этих отклонений упоминалось в п. 35.7.

## Глава 7

### БИОПОЛИМЕРЫ

Едва ли не главная причина интереса к физике макромолекул— тот факт, что физические свойства полимеров в большой мере обуславливают тайны живой природы. Надежда продвинуться в понимании молекулярных основ биологии воодушевляет исследователей физики полимеров; изучение основ науки о полимерах необходимо для работы в биофизике или молекулярной биологии.

#### § 37. Основные особенности биологических полимеров

*37.1. Среди многих полимеров биологического происхождения наиболее своеобразны ДНК, РНК и белки.*

Действительно, макромолекулы различных биополимеров (нуклеиновых кислот ДНК и РНК, белков, полисахаридов и т. д.) играют центральную роль во всех без исключения биологических явлениях и процессах. При этом многие молекулярно-биологические явления связаны с самыми обычными свойствами полимеров, которые были рассмотрены в предыдущих главах,— цепным строением, гибкостью, объемными взаимодействиями, топологическими ограничениями и т. д. Соответственно такие вещества, как полисахариды (целлюлоза, хитин и т. п.), изучаются обычной химией высокомолекулярных соединений и физикой полимеров параллельно с аналогичными синтетическими веществами.

Вместе с тем в ряде биологических процессов— и они в известном смысле наиболее фундаментальны для живой природы как таковой— принципиальную роль играют определенные особенности строения самих молекул биополимеров, прежде всего ДНК, РНК и белков. Изучение этих особенностей относится к пограничной области между биофизикой и физикой полимеров; на них мы кратко остановимся в настоящей главе.

*37.2. Говоря о структуре биополимера, следует различать первичную, вторичную и третичную структуры.*

Главная особенность биомacroмолекул состоит в том, что они выполняют свои биологические функции; можно сказать, что цепь белка или ДНК— это не только молекула определенного вещества, но и своего рода машина или автомат, выполняющий определен-

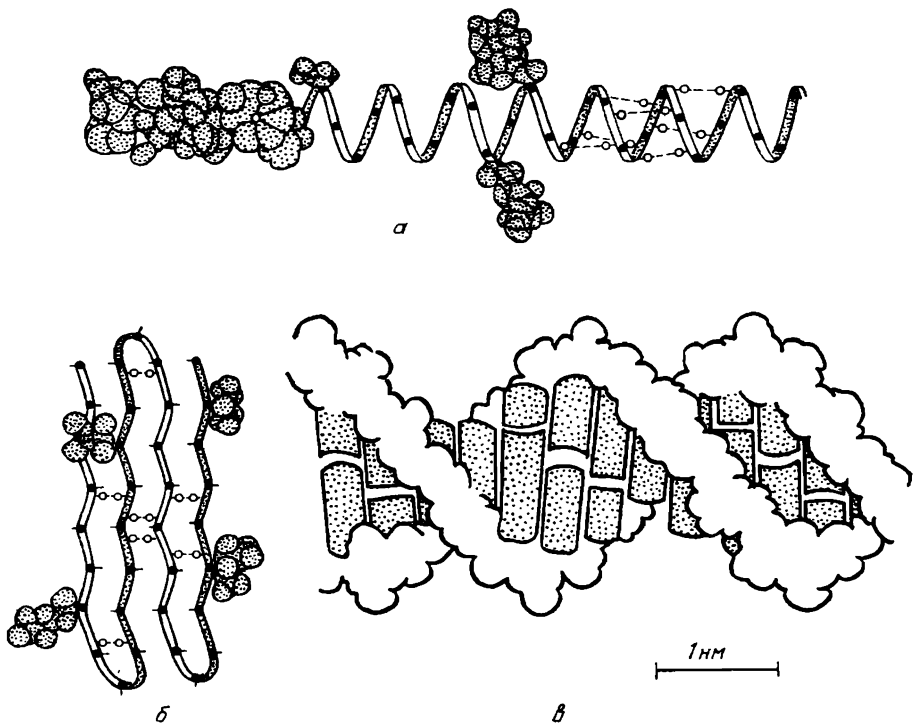


Рис. 7.1. Схематическое изображение вторичных структур биополимеров: *a*— $\alpha$ -спираль белка: спиральная конформация основной полипептидной цепи стабилизирована водородными связями, направленными вдоль оси спирали (правая часть рисунка); если атомы основной цепи очерчены ван-дер-ваальсовыми радиусами, то  $\alpha$ -спираль выглядит сплошным стержнем диаметра около 0,6 нм (левая часть рисунка); к  $\alpha$ -углеродным атомам основной цепи (выделены черным) ковалентно присоединены боковые группы различных аминокислотных остатков, три из них показаны для примера (средняя часть рисунка). На виток  $\alpha$ -спирали приходится в среднем 3,6 звена; проекция остатка на ось спирали 0,15 нм, длина витка вдоль оси 0,54 нм. *б*— $\beta$ -структура белка: складчатая конформация основной полипептидной цепи стабилизирована водородными связями между соседними «шпильками» (несколько показаны для примера); если атомы основной цепи очертить ван-дер-ваальсовыми радиусами, то структура будет выглядеть сплошным слоем толщины около 0,5 нм; боковые группы аминокислотных остатков располагаются с верхней и нижней стороны слоя (четыре показаны для примера). Расстояние между «шпильками» в поперечном направлении 0,46 нм. *в*—Двойная спираль ДНК в правой *B*-форме: две основные сахаро-фосфатные нити навиты снаружи, ковалентно присоединенные к ним азотистые основания находятся внутри; основания имеют плоскую форму и ориентированы поперек оси спирали, они образуют комплементарные пары и соединены водородными связями. На виток спирали приходится 10 пар оснований, проекция пары на ось спирали 0,34 нм, длина витка 3,4 нм.]

ные операции (подробнее см. книги [6, 7, 41]). С физической же точки зрения оказывается, что для функционирования молекулы биополимеров должны иметь весьма своеобразную иерархическую

структуру. Во-первых, у каждой цепи биополимера должна быть вполне определенная последовательность звеньев разных типов; эта последовательность формируется при биосинтезе и поэтому называется первичной структурой биополимера. Во-вторых, должна существовать возможность образования того или иного типа ближнего порядка в пространственном расположении элементов цепи за счет взаимодействия недалеких по цепи звеньев; обычно в биополимерах ближний порядок имеет форму витков спиралей (рис. 7.1а) или мелких складок (рис. 7.1б). Элементы ближнего порядка называются вторичной структурой биополимера. Наконец, в-третьих, биополимерная цепь как целое должна иметь более или менее определенную пространственную, или третичную, структуру — клубковую или глобулярную; она определяет дальний порядок (или беспорядок) расположения звеньев.

Следует подчеркнуть принципиальное различие между вторичной и третичной структурами биополимера. Вторичные структуры контролируются взаимодействиями близких по цепи звеньев, элементы вторичных структур — витки или складки — очень малы по сравнению со всей цепочкой; образование вторичной структуры не нарушает идеальности полимера. Напротив, третичные структуры определяются объемными взаимодействиями, т. е. взаимодействиями сколь угодно далеких по цепи звеньев, элементы третичных структур захватывают всю цепь; возникновение третичной структуры, отличной от гауссова клубка, обязательно связано с неидеальностью полимера.

Иногда говорят также о четвертичной структуре биополимеров. Этот термин не имеет точного и общепринятого физического смысла и используется чаще всего для описания либо определенной разновидности третичной структуры, когда одна цепь образует несколько глобул, соединенных короткими перемычками, либо структуры комплексов из нескольких цепей.

Мы рассмотрим поочередно все иерархические уровни структуры биополимеров — первичную, вторичную и третичную. При этом разные биополимеры — ДНК, РНК и белки — будут обсуждаться параллельно. Такой подход привлекателен с физической точки зрения, но не должен заслонять принципиального различия в биологических функциях ДНК, РНК и белков. Напомним, что функция ДНК инструктивная — ДНК каждой клетки определяет набор и тип синтезируемых в данной клетке белков; функции же белков исполнительные, белки выполняют конкретные «операции» — каталитические, фото-, электро- и механохимические и т. д.; наконец, функции РНК связаны с синтезом белков по ДНК. С этим различием функций связаны и определенные различия структуры, которые мы будем в нужных местах отмечать и подчеркивать.

**37.3. ДНК, РНК и белки — гетерополимеры; последовательность типов звеньев, т. е. первичная структура каждой биополимерной цепи, строго фиксирована и аналогична последовательности букв в содержательном тексте, сообщающем о функции данной цепи; «тексты» ДНК и белков связаны генетическим кодом.**

Все белки, при всем разнообразии исполняемых ими функций, в химическом отношении однотипны. Молекула любого белка включает однородную основную цепь из одинаковых пептидных групп; к каждому из таких звеньев присоединен боковой радикал, образующий вместе с пептидной группой аминокислотный остаток. В реальных белках встречается 20 различных аминокислот, и белки отличаются друг от друга набором аминокислот и порядком их расположения вдоль цепи—т. е. первичной структурой.

Столь же однотипны по химической природе все ДНК. Их основой является однородный цепочечный сахаро-фосфатный остов, ко всем сахарам которого присоединены боковые группы—нуклеотиды (азотистые основания) четырех сортов: два пиримидиновых—цитозин (Ц) и тимин (Т), и два пуриновых—аденин (А) и гуанин (Г). Аналогично устроены и цепи РНК, они отличаются от ДНК только типом сахара в основной цепи и заменой тимина на урацил (У) в наборе боковых групп.

Специфичность кинетических свойств биополимеров такова, что для описания их наиболее естественным оказывается принятый в молекулярной биологии кибернетический язык, похожий на тот, который используется в теории дискретных автоматов. В частности, строго фиксированную первичную структуру биополимера естественно уподобить тексту, написанному с помощью соответствующей «молекулярной» азбуки. Поскольку первичная структура химически задает индивидуальность, скажем, белка и, в частности, исполняемую им функцию, то, продолжая аналогию, говорят, что «белковый текст» описывает, или кодирует, функцию белка. Вместе с тем, сами процессы функционирования белка лишь косвенно связаны с «текстом», а непосредственно определяются вторичной и третичной структурой. Следовательно, вторичная и третичная структуры, формируемые конкретной белковой цепью под влиянием взаимодействий (линейных и объемных) между звеньями, должны сильно зависеть от первичной структуры.

Функция ДНК состоит в определении типов и количества синтезируемых живой клеткой белков, и первичная структура ДНК прямо кодирует первичные структуры белков посредством так называемого генетического кода. Хотя процессы биосинтеза белков «трехмерны» и существенно связаны с объемными взаимодействиями, но сам генетический код чисто линейен—каждая следующая вдоль цепи ДНК тройка нуклеотидов однозначно определяет следующую вдоль цепи белка аминокислоту.

Итак, первичная структура каждого биополимера фиксируется при его биосинтезе, вторичная же и третичная структуры, а следовательно, и функция, определяются взаимодействиями звеньев, в первую очередь их зарядами и растворимостью в воде. Рассмотрим эти факторы.

*37.4. ДНК и РНК—полиэлектролиты, каждое звено ДНК или РНК несет единичный отрицательный заряд; белки—полиамфолиты, т. е. их звенья несут заряды разных знаков; величины этих зарядов зависят от условий среды.*

Каждая фосфатная группа основной цепи ДНК или РНК в водной среде диссоциирует и несет отрицательный заряд. Поэтому нуклеиновые кислоты—это сильнозаряженные полиэлектролиты (полианионы).

Более разнообразны полиэлектролитные свойства белков. В-первых, ионизированными являются в водной среде концевые звенья основной цепи белка—одно положительно заряжено (так называемый С-конец), другое несет отрицательный заряд (N-конец). Во-вторых и главное, могут быть ионизованы многие аминокислотные остатки, причем есть остатки как кислые (заряжающиеся отрицательно), так и щелочные (с положительным зарядом). При этом энергии ионизации лежат в таком диапазоне (конкретно обо всех аминокислотах см. фундаментальное руководство [42]), что величина заряда каждого остатка и цепи как целого существенно определяется средой—точнее, другими присутствующими в ней электролитами. Для конкретного описания этих эффектов используется следующая принятая в химии символика.

Изменение состояния ионизации молекулы или атомной группы трактуется как химическая реакция отщепления или присоединения иона водорода (протона)  $H^+$ :



Здесь может подразумеваться, что  $B \equiv A^-$  ( $A$ —диссоциирующая кислота), или  $A \equiv B^+$  ( $B$ —основание). Так или иначе, всегда можно определить константу равновесия реакции (37.1):

$$K = [H^+][B]/[A] \quad (37.2)$$

(квадратные скобки означают концентрацию данного вещества). Принято использовать обозначение

$$pK = -\lg K \quad (37.3)$$

(подчеркнем, что логарифм в соотношении (37.3) десятичный). Легко показать, что величина  $pK$  с точностью до множителя равна изменению свободной энергии при реакции (37.1), т. е. потенциалу ионизации; ее и называют для краткости потенциалом ионизации.

Наряду с реакциями типа (37.1), изменяющими зарядовое состояние аминокислот, ионы  $H^+$  участвуют и в других реакциях, например в диссоциации низкомолекулярных кислот и щелочей, присутствующих в том же растворе. Поэтому величина (и знак) заряда каждого звена белковой цепи зависят от среды, конкретно—от химического потенциала ионов  $H^+$ ; ясно, что состояние ионизации определяется сравнением этого химического потенциала с потенциалом ионизации  $pK$ . Поскольку концентрации  $[H^+]$  обычно достаточно малы, то вместо химического потенциала используется (пропорциональный ему при  $[H^+] \rightarrow 0$ ) так называемый водородный показатель

$$pH = -\lg [H^+]. \quad (37.4)$$



В чистой воде \*)  $pH = 7$ , в кислом растворе  $pH < 7$ , в щелочном  $pH > 7$ .

В двух возможных случаях—когда А есть нейтральное (не диссоциированное) состояние изучаемой молекулы или группы, а В—отрицательно заряженное и когда В нейтрально, а А заряжено положительно—средняя степень заряженности  $q$  равна соответственно  $[B]/([A] + [B])$  и  $[A]/([A] + [B])$ . Согласно формулам (37.1)—(37.4) можно написать

$$q = [1 + 10^{\mp(pH - pK)}]^{-1}. \quad (37.5)$$

Как и следовало ожидать, зависимость степени заряженности молекулы или группы от  $pH$  среды (эта зависимость называется кривой титрования) наиболее резкая при  $pH \sim pK$ . Кислота (верхний знак в (37.5)) существенно заряжена при  $pH > pK$ , щелочь (нижний знак)—при  $pH < pK$ .

Потенциалы ионизации разных аминокислотных остатков лежат в интервале  $pK = 3 \div 13$ . Соответственно при изменении  $pH$  в этом диапазоне постепенно меняется суммарный заряд белковой цепи—от заведомо положительного при низком  $pH$  до отрицательного при большом  $pH$ . Для каждого белка существует так называемая изоэлектрическая точка  $pH \equiv pI$ , в которой суммарный заряд молекулы равен нулю.

Следует подчеркнуть, что степень заряженности белковой молекулы как целого отнюдь не обязана быть равной сумме выражений (37.5) для всех аминокислотных остатков данной цепи. Такое равенство было бы обязательным, очевидно, лишь для идеальной цепи; для реальной же макромолекулы, в особенности для глобулярной, потенциал ионизации каждой группы зависит от ее пространственного окружения, а степень заряженности—от величин и знаков зарядов соседей. Тем не менее реально для глобулярных белков кривые титрования, по крайней мере качественно, описываются суммированием выражений (37.5); причина такого положения вещей в том, что ионизируемые группы в глобулярных белках располагаются всегда на поверхности глобулы (см. также § 44).

*37.5. Качество водного растворителя для незаряженных звеньев биополимеров определяется их полярностью: примерно половина аминокислотных остатков полярны, т. е. гидрофильны и хорошо растворяются в воде, остальные неполярны, т. е. гидрофобны и плохо растворяются.*

Особенности биополимеров связаны и с тем, что роль растворителя для них играет обычно вода—жидкость высоко полярная (диэлектрическая проницаемость воды очень велика,  $\epsilon \approx 80$ ). Именно поэтому звенья нуклеиновых кислот диссоциируют и соответственно молекулы ДНК и РНК хорошо растворяются в воде.

Более сложная ситуация с белками, где диссоциируют далеко не все звенья: 16 из 20 сортов аминокислотных остатков не заря-

---

\*) Здесь и далее подразумевается, что концентрации измерены в молях на литр.

женные (в воде при  $pH = 7$ ). Ясно, что растворимость их в воде определяется наличием или отсутствием дипольного момента. Реально остатки пяти сортов полярны (гидрофильны), остатки восьми сортов неполярны (гидрофобны), прочие семь занимают промежуточное положение.

Указанные обстоятельства очень сильно влияют на весь характер объемных взаимодействий в белках. Во многих случаях именно термодинамическая выгодность возникновения агрегатов гидрофобных частиц с плотностью, достаточной для вытеснения воды (что соответствует зазорам между частицами  $\sim 0,3$  нм), оказывается ведущим фактором стабилизации структуры белка. В этом интервале плотностей  $n$  соответствующий химический потенциал гидрофобного звена  $\mu^*(n)$  слабо зависит от  $n$  и примерно равен  $\mu^*(n) \approx \approx -(1 \div 3)$  ккал/моль  $\approx -(0,04 \div 0,12)$  эВ (в зависимости от конкретного сорта аминокислотного остатка и внешних условий).

Этот эффект часто называют «гидрофобным взаимодействием». Важная особенность гидрофобных взаимодействий состоит в их зависимости от температуры. Дело в том, что внедрение неполярных частиц в воду существенно уменьшает свободу флуктуаций сетки водородных связей, завязывающихся между молекулами воды, — другими словами, уменьшает энтропию воды. Этот энтропийный вклад в гидрофобный эффект часто оказывается очень существенным. Поэтому энергия гидрофобного взаимодействия (точнее, величина  $|\mu^*(n)|$ ) во многих случаях растет с температурой

## § 38. Первичные структуры биополимеров

**38.1.** *Технически возможно определить первичную структуру любого конкретного биополимера; проблема состоит в «лингвистическом» анализе этого «текста».*

Экспериментальные методы определения первичных структур биополимеров в настоящее время доведены до высокой степени совершенства (для белков и ДНК этот процесс даже частично автоматизирован). Существующие банки данных содержат первичные структуры нескольких тысяч белков и сотен ДНК, и это число быстро растет. Анализ этих данных представляет собой задачу по существу лингвистическую. Например, можно выяснить процентное содержание различных аминокислот в каком-нибудь конкретном белке (аминокислотный состав белка) или нуклеотидов в ДНК — подобно тому, как известны частоты появления разных букв в текстах на русском или другом обычном языке. Выясняется, в частности, и это обстоятельство можно подробно исследовать, что аминокислотный состав сильно меняется от белка к белку и заметно различается даже у белков, выполняющих сходные функции у разных биологических видов. Можно ввести более грубые характеристики (подобные частотам гласных и согласных букв) и выяснить, например, что доля гидрофобных остатков в водорастворимых белках, как правило, близка к 0,5, а в неводорастворимых — больше. Наконец, можно изучать бинарные или еще более сложные

корреляционные функции первичных структур, например величину  $\langle c_\alpha(t+\tau)c_\beta(t) \rangle$ , где  $t$ —координата (номер звена) вдоль цепи,  $c_\alpha(t)$ —доля звеньев сорта  $\alpha$  вблизи точки  $t$ , усреднение производится по  $t$ . Аналогичное исследование корреляторов обычных текстов уже гораздо содержательнее, чем просто определение частот встречаемости букв,—позволяет, например, отличить стихи от прозы, определить размер в стихах и т. п. В биополимерных «текстах» также существуют интересные корреляционные особенности. В частности, например, в ДНК существуют—в количествах гораздо больших, чем могло бы быть в случайной некоррелированной последовательности—участки-перевертыши (палиндромы \*)). Палиндромные участки достигают в длину многих десятков нуклеотидов и играют очень существенную роль в физических свойствах ДНК (п. 42.10).

Очевидный принципиальный недостаток чисто лингвистического подхода к анализу биополимеров в том, что он относится только к модели идеальной цепи и не допускает учета никаких эффектов объемных взаимодействий. По этой причине исследование различных характеристик вторичных и третичных структур биополимеров требует, вообще говоря, знания разных свойств самих «текстов».

**38.2.** *Современные представления о процессе биологической эволюции в качестве важнейшего элемента включают факт постепенного изменения набора первичных структур биополимеров.*

Идея эволюции—центральная в биологии; содержательное описание физических свойств биополимеров тоже невозможно вне эволюционных представлений. Следует сразу же подчеркнуть, что проблема молекулярного, физического в своей основе, истолкования биологической эволюции и происхождения жизни чрезвычайно сложна. Многие относящиеся к ней вопросы не решены, а некоторые, возможно, даже еще не поставлены. Тем не менее для дальнейшего нам необходимо хотя бы упомянуть о некоторых фактах и концепциях в этой области.

Сравнение первичных структур белков, выполняющих одинаковые функции в разных организмах, приводит к следующим интересным выводам. Во-первых, различие первичных структур в целом тем больше, чем дальше отстоят эволюционно организмы-хозяева; для белков, выполняющих эволюционно новые функции, различия больше, чем для старых. Во-вторых, даже в пределах одного вида существуют индивидуальные различия первичных структур белков; некоторые из них практически не отражаются на процессе функционирования, другие отражаются заметно.

Эти факты лежат в основе современных представлений о молекулярной подоплеке эволюционного процесса: мутации, передающиеся из поколения в поколение,—это изменения \*\*) первичной структуры ДНК; по измененной ДНК в соответствии с генети-

\*) Палиндром—это симметричный участок текста, одинаково читаемый слева направо и справа налево.

\*\*) Конечно, это могут быть не только точечные изменения отдельных нуклеотидов, но и всевозможные перестановки, замены блоков и т. д.

ческим кодом происходит биосинтез новых белков и предполагается, что таким путем могут получаться как белки с более совершенным исполнением функций, так и белки с совсем новыми функциями. После этого должны сыграть свою роль стабилизирующие обратные связи—те самые, которые Дарвин назвал естественным отбором: организмы-хозяева усовершенствованного белка, обладая селективными преимуществами, передают закодированное в ДНК усовершенствование потомству и тем самым закрепляют его.

*38.3. Для эволюции важно принципиальное различие физических свойств разных биополимеров: вторичная структура ДНК (двойная спираль) относительно слабо зависит от последовательности звеньев; вторичная и третичная структуры белков чрезвычайно сильно зависят от первичной структуры.*

На кратко обрисованной выше простой картине эволюционного процесса есть, конечно, обширные темные пятна. Прежде всего, неясны следующие вопросы. Во-первых, какова статистика мутаций (т. е. каковы соответствующие корреляции во времени, в пространстве, вдоль цепей и т. д.). Во-вторых, как устроена обратная связь—как получается, что «выживают» только «улучшающие» мутации. Полные ответы на эти вопросы неизвестны (да и сами вопросы выходят за рамки данной книги). Но два обстоятельства ясны и являются определяющими для физики биополимеров:

1) основной мотив вторичной структуры ДНК—двойная спираль—практически не зависит от первичной структуры, что обеспечивает возможность мутаций (в противном случае итогом эволюции оказалась бы ДНК с наименьшей энергией, а не кодирующая «лучшие» белки);

2) распределение вдоль белковой цепи разнотипных вторичных структур и третичная структура белка полностью определяются последовательностью звеньев, что необходимо для обеспечения эволюционных обратных связей.

Следует подчеркнуть, что утверждение об инвариантности вторичной структуры ДНК относительно изменения первичной не точно: в некоторых (редких) участках ДНК при определенных условиях могут возникать и так называемые неканонические структуры, однако для большей части длины ДНК сказанное справедливо.

*38.4. Число возможных первичных структур экспоненциально растет с длиной цепи; это обстоятельство роднит биополимеры с неупорядоченными системами и играет главную роль в современных представлениях о предбиологической стадии эволюции.*

Говоря о лингвистическом анализе, мы имели в виду исследование уже существующих первичных структур. Эволюционная точка зрения заставляет поставить вопрос об их происхождении. Оказывается, что обсуждение этого вопроса позволяет наиболее правильно сформулировать проблемы физики биополимеров и выяснить место этого раздела в физике конденсированного состояния вещества.

В настоящее время считается хорошо известной возможность самопроизвольного синтеза достаточно сложных органических со-

единений, вплоть до аминокислот и нуклеотидов в древних «абиотических» условиях. Экспериментальные и фактические сведения о следующих этапах развития довольно скудны, но, каковы бы ни были эти этапы, они должны были привести к образованию полимерных цепей\*). При этом неизбежно возникает следующая проблема.

Очевидно, что общее число разных последовательностей из  $N$  звеньев равно  $k^N = \exp(N \ln k)$ , где  $k$  — число типов звеньев ( $k=20$  для белков и  $k=4$  для нуклеиновых кислот). Зависимость от  $k$  здесь малосущественна, но принципиальную роль играет экспоненциальный рост с  $N$ ; например, при типичных для современных белков длинах  $N \sim 100$  число  $k^N$  оказывается невообразимо большим (больше, например, числа электронов во Вселенной). По этой причине при химическом синтезе гетерополимеров получается обычно смесь цепочек со случайным набором разных первичных структур.

Ситуация здесь совершенно аналогична той, которая имеется в обычных для физики неупорядоченных системах — сплавах замещения, стеклах и т. п. Действительно, число, например, способов размещения примесных атомов в кристалле экспоненциально велико (т. е. всегда несравненно больше доступного числа образцов) и поэтому индивидуальная структура любого конечного образца всегда уникальна и случайна. Система запоминает ту структуру, которую она имела в момент приготовления; если неупорядоченный кристалл расплавить и затем снова охладить, структура его, т. е. расположение примесей, не восстановится. Эта «память» определяет своеобразие физических свойств неупорядоченных систем — их энергетические спектры, кинетические коэффициенты и т. д. (подробнее о физике неупорядоченных систем см. книги [44, 45]).

Аналогично разрушение (деструкция) гетерополимерной цепи и повторное соединение тех же звеньев (вне системы биосинтеза) не приводит к воспроизведению их последовательности. Цепочка «запоминает» свою первичную структуру лишь на время ее жизни; такое «запоминание» есть, по сути дела, проявление обычной для макромолекул линейной памяти, играющей для гетерополимеров особую роль.

Разумеется, факт существования линейной памяти далеко не достаточен для понимания предбиологической эволюции. В гипотезах на эту тему рассматриваются системы, в которых цепочки могут не только синтезироваться, но и распадаться; предполагается, что цепочки обладают определенными каталитическими и автокаталитическими свойствами. В такой системе в принципе возможно появление «лидера» — одной или нескольких взаимосвязанных первичных структур, которые, синтезируясь быстрее других, не оставляют «конкурентам» «пищи» (мономеров)\*\*). Правда,

---

\*) Существуют разные гипотезы о том, какие полимеры возникли первыми — РНК, ДНК или белки, и о том, как мог возникнуть генетический код.

\*\*) Роль лидера может играть набор первичных структур взаимно катализирующих друг друга полимеров разных типов (например, РНК и полипептиды и т. п.).

трудно обеспечить устойчивость такого лидера: в необозримом разнообразии первичных структур должно быть и много потенциальных лидеров. Общепринятая гипотеза здесь состоит в том, что система могла каким-то образом запомнить и кинетически зафиксировать случайно выбранного лидера. Хотя окончательно не ясно, как именно это могло произойти, существенно, что мы сталкиваемся здесь, как и в любых других эволюционных явлениях, с запоминанием случайного выбора.

Между тем, вообще, специфика биологических систем с физической точки зрения заключена именно в кинетической фиксации или «запоминании» тех или иных черт структуры. Именно такая фиксация роднит структуры биологических систем с конструкциями искусственных машин или автоматов и позволяет говорить о выполнении ими определенных функций. Как впервые показал И. М. Лифшиц в 1968 г. в уже цитированной работе [28], отсюда следует, что именно макромолекулы биополимеров должны рассматриваться как первая ступень иерархии биологических структур: благодаря линейной памяти физические особенности макромолекул если и не обладают тем, что можно назвать биологической спецификой, то во всяком случае тесно с нею связаны. Именно поэтому объектом гипотез о предбиологической эволюции являются первичные структуры макромолекул.

*38.5. В зависимости от способа задания первичной структуры возможны две постановки задач в физике биополимеров.*

Резюмируя сказанное выше, можно сделать следующие выводы.

Объект физики биополимеров — цепочки с зафиксированной, не меняющейся при тепловом движении первичной структурой. Задача об описании любого явления в такой системе (о спирализации, о переходе клубок — глобула и т. д.) может быть поставлена двояко.

1. Можно стремиться найти алгоритм, который позволял бы определить характеристики интересующего нас явления для каждой конкретной (полностью известной) первичной структуры; такая постановка ориентирована на проблемы физики реально существующих биополимеров. Например, речь может идти об определении кривой плавления (§ 41) определенного участка ДНК с известной первичной структурой или о предсказании вторичной и третичной структур глобулярного белка (§ 44) по известной первичной. Часто оказывается, что картина изучаемого явления зависит не от всех деталей первичной структуры; тогда уместно прибегнуть к лингвистическому анализу, чтобы найти необходимые огрубленные характеристики.

2. Можно пытаться охарактеризовать явление вероятностно (какими-либо средними, дисперсиями и т. п.), считая при этом первичную структуру случайной с тем или иным распределением. Такая постановка ориентирована, как правило, на эволюционные проблемы.

Следует подчеркнуть, что первичные структуры реальных биополимеров обычно очень сложны, т. е. не сводятся к повторениям

или «перепевам» какого-либо участка. Вообще, сложность последовательности определяется длиной минимального алгоритма, позволяющего данную последовательность полностью восстановить. Следовательно, принципиально самой сложной является последовательность случайная и некоррелированная (для нее минимальный алгоритм совпадает с ней самой). Поэтому часто, изучая существующие биополимеры и даже не имея в виду никаких эволюционных вопросов, случайную первичную структуру рассматривают просто как вполне хорошую модель реальных сложных первичных структур.

## § 39. Вторичные структуры биополимеров

**39.1.** *Вторичные структуры белковых цепей,  $\alpha$ -спирали и  $\beta$ -листы, стабилизируются водородными связями между атомами, принадлежащими пептидным группам основной цепи.*

Одна из наиболее распространенных вторичных структур белковых молекул— $\alpha$ -спиральная конформация—стабилизируется водородными связями, которые  $i$ -е звено белковой цепи образует с  $i+3$ -м и  $i-3$ -м (см. рис. 7.1а). При этом все аминокислотные остатки оказываются снаружи  $\alpha$ -спирали, так что ее внешняя поверхность весьма нерегулярна.

Другая характерная для белков вторичная структура изображена на рис. 7.1б; она представляет собой лист толщиной 0,5 нм из нескольких участков цепи, соединенных водородными связями. Длины  $\beta$ -участков и их число, т. е. длина и ширина  $\beta$ -листа, как и длины  $\alpha$ -спиралей, не фиксируются самой вторичной структурой, они определяются пространственной формой белка как целого (§ 44).

Показано (Полинг и Кори, 1953), что стереохимия полипептидной цепи, как правило, допускает лишь две формы ближнего порядка с образованием регулярной сетки водородных связей— $\alpha$ -спираль и  $\beta$ -структуру. Соответственно именно они и встречаются в белках как протяженные участки вторичной структуры.

**39.2.** *Некоторые белки могут образовывать вторичные структуры в виде трехцепных спиралей.*

Наиболее распространенный (по весу) белок—коллаген, как и другие фибриллярные (т. е. образующие волокна) белки, существует в живых системах в виде спиральных жгутов по три цепи. Нужно отметить, что первичная структура этих белков весьма своеобразна—например, у любого коллагена обязательно каждая третья аминокислота есть глицин.

**39.3.** *Вторичная структура ДНК имеет форму двойной спирали и стабилизируется водородными связями между парами комплементарных оснований.*

В соответствии с биологической функцией цепи ДНК сплетаются по две, причем их первичные структуры согласованы строгим принципом комплементарности: напротив А всегда Т, напротив Г всегда Ц. Комплементарные основания связываются водородными связями (АТ—двумя, ГЦ—тремя), причем пары оснований

оказываются плоскими. Связанные таким образом через боковые группы цепочки свиваются в спираль—причем кроме правой спирали или В-формы, известной со времен Уотсона и Крика, иногда возможна также левая спираль или Z-форма (обычный принцип спаривания оснований в Z-форме сохраняется). Основные параметры двойной спирали ясны из рис. 7.1в. Существенно, что уотсон-криковские пары находятся между цепями, внутри спирали, поэтому двойная спираль, в отличие от  $\alpha$ -спирали, по внешнему строению весьма однородна (независимо от первичной структуры).

**39.4. Образование спиральной вторичной структуры резко увеличивает персистентную длину и поэтому называется переходом клубок—спираль.**

Полипептидная цепь в неспирализованной конформации имеет поворотнo-изомерный механизм гибкости и длина ее куновского сегмента составляет  $5 \div 7$  звеньев, т. е.  $\sim 1,8$  нм. Что касается  $\alpha$ -спирали, то очевидно, что ее гибкость (без разрыва водородных связей) может иметь только персистентный характер; соответствующая длина куновского сегмента  $\sim 200$  нм. Различие куновских сегментов столь велико, что в определенном диапазоне молекулярных масс получается так: в исходном состоянии цепочка представляет собой полноценный клубок (гауссов или набухший), так как контурная длина намного больше персистентной; та же цепь после спирализации выглядит как почти абсолютно жесткий стержень, так как длина спирали меньше ее персистентной длины. Конечно, цепь большей длины и в спиральном состоянии оказывается как целое клубком.

Совершенно аналогичная ситуация с ДНК: одиночная нить имеет поворотнo-изомерный механизм гибкости и длина куновского сегмента  $\sim 4$  нм; двойная спираль имеет персистентную гибкость и длина ее куновского сегмента  $\sim 100$  нм (что составляет около 340 пар оснований).

Отмеченное различие в длинах куновских сегментов приводит к тому, что разрушение спиральной вторичной структуры биополимеров (за счет повышения температуры или увеличения концентрации молекул, конкурирующих за водородные связи) воспринимается как своего рода «плавление»; его называют обычно переходом спираль—клубок и ему посвящен следующий параграф. Здесь же сделаем еще два замечания о гибкости биополимеров, способных к спирализации.

Во-первых, обратим внимание, что длины куновских сегментов спиралей гораздо больше длины их шага. Поэтому их персистентная гибкость может считаться изотропной в плоскости, перпендикулярной оси спирали. Конечно, важные для биологии мелко-масштабные свойства спиралей анизотропны, но на большой длине сегмента анизотропия эффективно усредняется. Отметим также, что куновский сегмент слабо зависит от первичной структуры\*).

\*) Для  $\alpha$ -спирали это связано с тем, что доминирующий вклад в жесткость вносит однородный спиральный остов, а не находящиеся снаружи боковые группы; для двойной спирали причина в том, что спираль практи-



Во-вторых, интересен механизм гибкости вблизи перехода спираль—клубок. В этих условиях гибкость осуществляется за счет участков цепи с разрушенной спирализацией, которые ввиду малой длины куновского сегмента играют роль шарниров,— таким образом реализуется по существу свободно-сочлененный механизм гибкости.

*39.5. Простейшие экспериментальные методы регистрации перехода спираль—клубок позволяют следить за изменениями длины куновского сегмента цепи и доли звеньев, находящихся в спирализованных участках.*

Переход спираль—клубок приводит к изменению очень многих наблюдаемых характеристик полимера. В частности, он четко проявляется в гидродинамических экспериментах: очевидно, что резкое изменение длины куновского сегмента полимера может быть зарегистрировано по изменению таких показателей, как вязкость раствора, коэффициент седиментации, электрофоретическая подвижность и т. п.

Другой путь—спектроскопические методы. При образовании спирали резко сближаются боковые группы звеньев, а в ДНК к тому же плоскости оснований укладываются в параллельную стопку; это ведет к существенному росту взаимодействия звеньев и, как оказывается, к уменьшению поглощения света. Этот так называемый гипохромный эффект легко наблюдается у ДНК, где уменьшение поглощения (на длине волны 260 нм, характерной для оснований ДНК) при спирализации достигает 25 ÷ 30 %.

Звенья природных биополимеров зеркально несимметричны и, следовательно, оптически активны. Спирализация, поскольку спираль сама зеркально несимметрична, приводит к резкому росту оптической активности. Чаще всего это определяется по наблюдениям кругового дихроизма—различия в поглощении право- и левоциркулярно поляризованного света.

Переход спираль—клубок хорошо регистрируется также калориметрически, по поглощению тепла.

Очевидно, все перечисленные методы интегральные, они позволяют оценить по существу только степень спиральности—долю звеньев в спирализованных участках макромолекулы. Другие более тонкие методы, на которых мы не будем здесь останавливаться, позволяют получать и более детальную информацию, в частности для ДНК—о степени спиральности того или иного конкретного отрезка гетерополимерной цепи.

## **§ 40. Теория переходов спираль — клубок в одно- и двунитевых гомополимерах**

*40.1. Благодаря кооперативности (взаимозависимости) своих конформаций звенья имеют по два четко различающихся дискретных состояния—спиральное и клубковое; стык между спиральным*

*чески однородна по длине (так как основания соединяются в комплементарные пары).*

и клубковым участками несет большую положительную свободную энергию.

При переходе от свободной к спиральной конформации достигается энергетический выигрыш за счет замыкания водородных связей, но проигрывается энтропия (так как уменьшается число возможных способов реализации данного состояния) из-за жесткой фиксации участка цепи между последовательными водородными связями в составе спирали. Поэтому при низкой температуре\*) устойчиво (термодинамически выгодно) спиральное состояние, а при высокой — клубковое.

Выигрыш энергии при спирализации в расчете на одно звено порядка энергии водородной связи, т. е.  $\Delta E \sim 0,1-0,2$  эВ. Проигрыш энтропии при фиксации конформации звена  $\Delta S$  порядка нескольких единиц. Из этих оценок следует, что свободные энергии спиральной и клубковой конформаций должны совпасть, или их разность  $\Delta f = \Delta E - T \Delta S$  должна обратиться в нуль при температуре  $T^* = \Delta E / \Delta S$  порядка комнатной. В окрестности температуры  $T^*$  и должен, очевидно, происходить переход спираль — клубок.

Если бы витки спирали возникали и распадались независимо друг от друга, то вероятность, скажем, спирального состояния для произвольного звена определялась бы по Больцману ( $\sim \exp(-\Delta f/T)$ ), т. е. очень плавно изменялась бы с температурой; характерная ширина температурного интервала изменения была бы при этом порядка самой температуры  $T^*$ . В действительности же переход спираль — клубок происходит в довольно узком температурном интервале, что объясняется кооперативностью — взаимозависимостью конформаций соседних звеньев и витков.

Поясним это обстоятельство подробнее. Суть состоит в том, что образование одной связи резко облегчает возникновение соседней. Например, для  $\alpha$ -спирали наличие водородной связи  $i$ -го и  $i+3$ -го звеньев требует фиксации конформаций трех пептидных групп  $i+1$ ,  $i+2$  и  $i+3$ ; следующая же связь звеньев  $i+1$  и  $i+4$ , давая тот же выигрыш энергии, требует фиксации уже только одной группы  $i+4$ , т. е. приводит к значительно уменьшенному проигрышу энтропии. Совершенно аналогичные по сути соображения касаются двойной спирали ДНК: сцепление одной пары оснований резко облегчает сцепление соседних, потому что между плоскостями соседних пар имеется сильное притяжение (так называемое стэкинг-взаимодействие).

Изложенные соображения приводят к выводу, что каждое звено спирализующейся цепочки можно считать системой с двумя четко разделенными состояниями — спиральным и «расплавленным», клуб-

---

\*) В простейшем случае замыкание водородных связей ведет к выигрышу энергии; но если в растворе присутствуют молекулы, конкурирующие за водородные связи, то может быть существенна и энтропийная компонента этого процесса. Ниже мы для простоты не будем говорить об этом; отметим лишь, что в этой ситуации переход спираль — клубок может вызываться изменением не температуры, а состава растворителя.

ковым. Конечно, между спирализованным участком и клубковым имеется пограничная область; однако кооперативность приводит к тому, что эта область сводится просто к точечному стыку. Ясно, что этот стык термодинамически невыгоден — около него нет ни выигрыша энергии от водородных связей, ни выигрыша энтропии от свободы перебора поворотно-изомерных конформаций.

Таким образом, спирализация характеризуется двумя энергетическими параметрами. Если за начало отсчета энергии выбрать клубковое состояние звена, то свободная энергия спирального звена будет  $\Delta f$ , а свободная энергия стыка спирали с клубком  $\Delta f_s$ . Принято и удобно вместо  $\Delta f$  и  $\Delta f_s$  использовать так называемые параметры Брэгга—Зимма

$$s \equiv \exp(-\Delta f/T), \quad \sigma \equiv \exp(-2\Delta f_s/T). \quad (40.1)$$

В зависимости от температуры свободная энергия  $\Delta f$  может быть положительна или отрицательна, т. е. величина  $s$  может быть больше или меньше единицы. В то же время зависимость  $\Delta f_s$  от температуры обычно незначительна,  $\Delta f_s > 0$  и согласно сказанному выше

$$\sigma \ll 1. \quad (40.2)$$

Как правило, в биополимерах  $\sigma \sim 10^{-3} \div 10^{-4}$ . Малость  $\sigma$  является количественным выражением факта кооперативности. Специально подчеркнем фактор 2 в определении  $\sigma$ : согласно традиции статистический вес одного стыка обозначается как  $\sigma^{1/2}$ .

**40.2. Переход спираль—клубок в однонитчатом гомополимере происходит в весьма узком температурном интервале — тем более узком, чем меньше параметр кооперативности.**

Как уже подчеркивалось, спирализация не нарушает идеальности («квазиодномерности») цепочки, потому что водородные связи устанавливаются между звеньями, находящимися близко друг от друга вдоль цепи. Следовательно, для описания перехода спираль—клубок естественно воспользоваться методом оператора перехода, изложенным в § 6. Поскольку у каждого звена есть всего два состояния—спиральное «h» и клубковое «c» (от английских соответственно helix и coil), то оператор перехода сводится к матрице  $2 \times 2$ , и для нее легко написать явное выражение

$$\hat{Q} = \begin{pmatrix} Q_{cc} & Q_{ch} \\ Q_{hc} & Q_{hh} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \sigma^{1/2} \\ s\sigma^{1/2} & s \end{pmatrix}. \quad (40.3)$$

Величина  $\exp(-\varphi_\alpha/T)$  (п. 6.2), определяющая «энергию» отдельных звеньев, равна 1 при  $\alpha=c$  и равна  $s$  при  $\alpha=h$ . Что же касается матрицы «связей»  $g(\alpha', \alpha)$ , то она должна быть симметрична (эрмитова) и потому с точностью до постоянного множителя равна

$$\hat{g} = \begin{pmatrix} 1 & \sigma^{1/2} \\ \sigma^{1/2} & 1 \end{pmatrix}.$$

Это и приводит согласно (6.5) к выражению (40.3).

Следуя общей теории (см. § 6), мы должны найти наибольшее собственное значение и соответствующий собственный вектор матрицы  $\hat{Q}$ :

$$\begin{pmatrix} 1 & \sigma^{1/2} \\ s\sigma^{1/2} & s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_c \\ \psi_h \end{pmatrix} = \Lambda \begin{pmatrix} \psi_c \\ \psi_h \end{pmatrix}. \quad (40.4)$$

Это вычисление в данном случае элементарно. Для  $\Lambda$  получаем квадратное уравнение ( $\text{Det}(\hat{Q} - \Lambda \hat{E}) = 0$ )

$$(\Lambda - 1)(\Lambda - s) = s\sigma;$$

его наибольший корень равен

$$\Lambda = (1/2) \{1 + s + [(s-1)^2 + 4s\sigma]^{1/2}\}. \quad (40.5)$$

Напомним, что  $-TN \ln \Lambda$  есть свободная энергия цепочки. Что касается собственного вектора, то он определяется уравнением (40.4) лишь с точностью до постоянного нормирующего множителя. Удобно подчинить его условию  $\psi_c + \psi_h = 1$ ; тогда  $\psi_c$  и  $\psi_h$  можно интерпретировать как вероятности соответственно клубкового и спирального состояний для концевых звеньев цепи. Расписав (40.4) в виде системы двух линейных уравнений, найдя из любого из них  $\psi_c/\psi_h$  и учтя нормировочное условие, получим

$$\psi_h = 1 - \psi_c = (\Lambda - 1)/(\Lambda - 1 + \sigma^{1/2}). \quad (40.6)$$

Экспериментально наблюдается, однако, не спирализация концевого звена, а доля спирализованных среди всех звеньев. Эта величина есть не что иное, как введенная нами в п. 6.6 «плотность»  $n_\alpha$ ; в данном случае согласно формулам (6.20) и (6.10)

$$\begin{pmatrix} n_c \\ n_h \end{pmatrix} = \text{const} \cdot \begin{pmatrix} \psi_c^2 \\ \psi_h^2/s \end{pmatrix},$$

где множитель const определяется условием нормировки  $n_c + n_h = N$ . Для степени спиральности  $\vartheta = n_h/(n_c + n_h)$  получаем отсюда

$$\vartheta = 1/2 + (s-1)/2 [(s-1)^2 + 4s\sigma]^{1/2}. \quad (40.7)$$

Обсудим этот результат.

При  $\sigma = 1$ , т. е. при отсутствии кооперативности, формула (40.7) дает  $\vartheta = s/(1+s)$  — тривиальный результат распределения Больцмана для независимых двухуровневых частиц с равным  $s$  отношением вероятностей  $s$ - и  $h$ -состояний. Напротив, при  $\sigma = 0$  из (40.7) получается  $\vartheta = \{0 \text{ при } s < 1; 1 \text{ при } s > 1\}$ , т. е. в данном случае мы имеем резкий переход, происходящий при  $s = 1$ . Этот результат тоже тривиальный. В самом деле, условие  $\sigma = 0$  отвечает бесконечной «поверхностной энергии»  $\Delta f_s$ , т. е. строгому запрету на существование стыков между спиральными и клубковыми участками; ясно, что в этом случае цепь вынуждена спирализоваться как единое целое. В реальной ситуации малого, но конечного

значения  $\sigma$  можно написать

$$\vartheta \cong \begin{cases} 1 - \sigma/s, & s > 1, \quad s-1 \gg \sigma, \\ 1/2 + (s-1)/4\sigma^{1/2}, & |s-1| \ll \sigma, \\ s\sigma, & s < 1, \quad 1-s \gg \sigma. \end{cases} \quad (40.8)$$

График зависимости  $\vartheta(s)$  приведен на рис. 7.2. Таким образом, переход спираль—клубок происходит в узком интервале изменения  $s$ . Точка «середины перехода» (где  $\vartheta = 1/2$ ), как и ожидалось, лежит при  $s=1$  (т. е. при температуре  $T^*$ ). Ширина переходной области, которую принято определять по наклону графика  $\vartheta(s)$  при  $\vartheta = 1/2$  (рис. 7.2) составляет  $\Delta s = 4\sigma^{1/2}$ .

Для оценки ширины переходного интервала на температурной шкале заметим, что при малом изменении температуры  $(s-s^*)/s^* \sim$

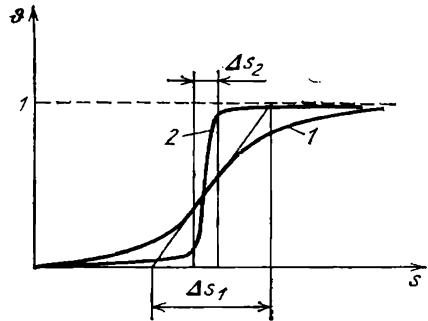


Рис. 7.2. Степень спиральности как функция константы  $s$  в области перехода спираль—клубок в отсутствие кооперативности  $\sigma=1$  (кривая 1) и для сильной кооперативности  $\sigma < 1$  (кривая 2)

$\sim (T - T^*)/T^*$ , откуда (поскольку  $s^* = 1$ )  $\Delta T \sim T^* \sigma^{1/2}$ . Например, для гомополимерной цепи ДНК ( $\sigma \sim 10^{-4}$ ) ширина интервала плавления оказывается около 0,5 К.

Интересно отметить, что зависимость от  $s$  вероятности спирализации концевое звена  $\psi_h(s)$  качественно похожа на  $\vartheta(s)$ , но отличается от нее.

**40.3. Средние длины спиральных и клубковых участков конечны и не зависят от общей длины цепи даже при  $N \rightarrow \infty$ .**

Для понимания картины перехода спираль—клубок необходимо выяснить, как распределены вдоль цепи спиральные и клубковые участки. Ясно, что это контролируется параметром  $\sigma$ : чем меньше  $\sigma$ , тем более невыгодными оказываются стыки и тем длиннее однородные участки. Конкретно, поскольку появление одного дополнительного стыка ведет к приращению  $\Delta f_s$  в свободной энергии, легко понять, что число стыков в цепи дается производной  $\partial(N \ln \Lambda) / \partial \ln \sigma$ . Принципиально, что оно пропорционально  $N$ ; поэтому средняя суммарная длина (в числе звеньев) соседствующих спирального и клубкового участков (длина, на которую приходится два стыка) есть  $k = (2\Lambda/\sigma) (\partial \Lambda / \partial \sigma)^{-1}$ . Очевидно, что средние длины спирального и клубкового участков по отдельности равны соответственно  $k_h = \vartheta k$  и  $k_c = (1 - \vartheta) k$ . Элементарное вычисление

приводит к результату

$$k_h = \frac{1+s+[(s-1)^2+4s\sigma]^{1/2}}{1-s+[(s-1)^2+4s\sigma]^{1/2}}, \quad (40.9)$$

$$k_c = \frac{1+s+[(s-1)^2+4s\sigma]^{1/2}}{-1+s+[(s-1)^2+4s\sigma]^{1/2}}. \quad (40.10)$$

Как и следовало ожидать, с ростом  $s$  длины спиралей  $k_h$  монотонно растут, а длины клубковых кусков  $k_c$  монотонно убывают. Суммарная длина  $k = k_c + k_h$  минимальна при  $s = 1$ :

$$k_{\min} = (2k_c)_{s=1} = (2k_h)_{s=1} = 1 + \sigma^{-1/2} \gg 1. \quad (40.11)$$

Ввиду кооперативности ( $\sigma \ll 1$ ) длина  $k$  оказывается, как видим, достаточно большой. Однако принципиально, что она не зависит от общей длины цепи  $N$ , т. е. остается конечной даже при  $N \rightarrow \infty$ . Чтобы пояснить глубокий смысл этого факта, целесообразно обсудить природу перехода спираль—клубок с более общей термодинамической точки зрения; именно это будет предметом следующих двух пунктов.

**40.4. Переход спираль—клубок, хотя и рассматривается часто как плавление спирали, не является фазовым переходом.**

Тот факт, что у каждого из звеньев спиралеобразующей цепочки есть по два четко разделенных состояния, можно описать, сказав, что их свободная энергия имеет два минимума. При  $s < 1$  более глубок тот из них, который отвечает клубковому состоянию, при  $s > 1$ —спиральному. Эта картина наводит на мысль о сходстве перехода спираль—клубок с фазовым переходом первого рода. Действительно, определенная аналогия имеется. В частности, например, существующие при  $s < 1$  спиральные участки (и аналогично клубковые при  $s > 1$ ) можно трактовать как гетерофазные флуктуации—«островки» менее выгодной фазы в «море» более выгодной. Однако принципиальная особенность точки настоящего фазового перехода состоит в том, что при приближении к ней характерный размер таких «островков» (размер «критического зародыша») неограниченно растет. Соответственно равновесие в обычных системах отвечает слиянию всех «островков» каждой из фаз друг с другом и расслоению всего объема на две макроскопические неперемешивающиеся фазы. Эта картина резко контрастирует с ситуацией при переходе спираль—клубок, где, как мы видели, даже в самой точке перехода ( $s = 1$ ) длины «островков» хотя и велики,  $\sim \sigma^{-1/2}$  (40.11), но конечны. Можно сказать, что сосуществование спиральных и клубковых участков напоминает туман—взвешенные в газе капельки жидкости; но туман в обычной ситуации, скажем в атмосфере, метастабилен, а для спирализирующейся цепочки перемешанное состояние отвечает статистическому равновесию.

Напомним также, что именно неограниченный рост размера критического зародыша приводит к особенностям термодинамических функций, например скачку энтропии, в точке фазового перехода первого рода. Соответственно переход спираль—клубок, поскольку размеры «островков»

конечны, не характеризуется истинными особенностями (сингулярностями) термодинамического поведения в какой-либо точке, а происходит в области конечной ширины.

Конечно, сам по себе тот факт, что переход спираль—клубок имеет конечную, отличную от нуля ширину, еще не достаточен для заключения, что этот переход не фазовый. Действительно, переход клубок—глобула, который мы обсуждали в § 21, тоже имеет конечную ширину, но тем не менее является фазовым. Принципиальное различие состоит в том, что «размазывание» точки фазового перехода клубок—глобула обусловлено только конечностью системы: можно сказать, что переходная область отвечает ситуации, когда характерный размер одной гетерофазной флуктуации становится больше размера системы; при этом одного порядка оказываются вероятности пребывания системы в обоих состояниях. Ясно, что ширина переходной области в этой ситуации должна уменьшаться с ростом числа частиц, как это и имеет место для перехода клубок—глобула. Отсюда и вытекает данное выше формальное определение: переход называется фазовым, если его ширина стремится к нулю при  $N \rightarrow \infty$ . Конечно, это определение совершенно эквивалентно обычному, согласно которому в точке фазового перехода сингулярны предельные (при  $N \rightarrow \infty$ ) термодинамические функции.

Ширина перехода спираль—клубок в длинной цепи ( $\sim \sigma^{1/2}$ ) не зависит от  $N$ —следовательно, это не фазовый переход. Чтобы пояснить этот факт, поставим вопрос: почему в цепочке не происходит настоящего разделения на макроскопические спиральную и клубковую фазы? Ответ на этот вопрос дается теоремой Л. Д. Ландау.

**40.5. Теорема Ландау:** *в одномерной системе, в отличие от систем большей размерности, невозможно равновесное сосуществование макроскопических фаз.*

Оказывается, что истинная причина нефазового характера перехода спираль—клубок связана с одномерностью идеальной цепи. Поясним это следующим образом. Представим себе в  $d$ -мерной системе объема  $V$  остров новой фазы размером  $R$ . Разделение его на два меньших ведет к увеличению «поверхности» и проигрышу «поверхностной энергии»  $\sim R^{d-1}$  и одновременно к выигрышу свободной энергии  $\sim T \ln V$  за счет независимых поступательных движений обеих половин во всем объеме системы  $V$ . Если  $d > 1$ , то дробление достаточно больших «островков» заведомо невыгодно, они сливаются и получается отслаивание макроскопической фазы. Но в одномерной системе то, что можно назвать «поверхностной энергией», т. е. просто энергия межфазных стыков, не зависит от размеров «островков», и поэтому дробление слишком длинных участков однородной фазы термодинамически выгодно.

Более подробное доказательство этой теоремы Ландау можно найти в § 163 книги [24].

**40.6. Для короткой цепочки ширина области перехода спираль—клубок аномально велика.**

Изложенные соображения, кроме теоретического интереса, позволяют сделать один практический вывод. Если вся цепочка короче характерной длины  $\sigma^{-1/2}$  (40.11), то ширина перехода, всегда равная  $1/k_{\min}$ , оказывается не порядка  $\sigma^{1/2}$ , а порядка большей (для коротких цепей) величины  $1/N$ .

**40.7. Переход спираль—клубок можно вызвать изменением  $pN$  среды; в этом случае он сопровождается резким изменением степени заряженности молекулы.**

Поскольку в спиральном состоянии по сравнению с клубковым ионизуемые группы сближены в пространстве, то их ионизация

делает спиральное состояние менее выгодным; другими словами, потенциал ионизации в спиральном состоянии понижается:  $\rho K_h < \rho K_c$ . Следовательно, при изменении рН меняется и константа  $s$ . При таком рН, когда  $s(\text{pH}) = 1$ , происходит переход спираль — клубок. Интересно выглядит в этой ситуации кривая титрования макромолекулы. По одну сторону перехода она совпадает с «клубковой», т. е. дается формулой (37.5) с  $\rho K = \rho K_c$ , по другую — отвечает  $\rho K = \rho K_h$ ; в области перехода происходит «переключение», как показано на рис. 7.3.

**40.8.** *Другие перестройки вторичной структуры могут быть описаны аналогично переходу спираль — клубок.*

Переход между обычной правоспиральной В-формой и левоспиральной Z-формой, происходящий в ДНК с некоторыми первичными структурами при изменении концентрации неполярной компоненты растворителя, а также переход Z-форма — клубок исследуются по схеме, аналогичной изложенной в данном параграфе. Несколько сложнее описание  $\beta$ -складок в белках, на них мы останавливаться не будем (см. [3]).

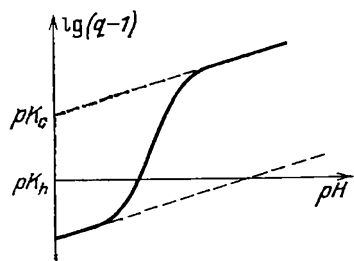


Рис. 7.3. Взаимовлияние перехода спираль — клубок и степени заряженности полимерной цепи

Конец настоящего параграфа мы посвятим теории перехода спираль — клубок в двунитевом гомополимере. Реальная двунитевая ДНК никогда, конечно, не бывает гомогенной; однако, во-первых, исследуются и пред-

ставляют интерес синтетические гомополинуклеотиды, а во-вторых, на модели гомополимера можно полностью разобрать теоретическую схему учета роли двунитчатости. Конкретным предметом следующего пункта будет описание метода, с помощью которого изучается двунитевой полимер; однако сам метод проще всего пояснить в применении к уже решенной простой задаче об одонитевом гомополимере.

**40.9\*.** *Применение метода производящих функций в теории перехода спираль — клубок основано на представлении о положениях точек межфазных стыков как о внутренних динамических переменных системы.*

В данном пункте речь пойдет о применении к проблеме перехода спираль — клубок метода производящих функций, изложенного в п. 6.10. Для одонитевого гомополимера вычисление производящей функции  $\mathcal{Z}(p)$  (см. (6.29)) элементарно. Начнем с того, что запишем обычную статистическую сумму  $Z_N$  в виде суммы статистических весов  $\rho(\Gamma)$  по всем состояниям спирализации  $\Gamma$ :  $Z_N = \sum \rho(\Gamma)$ . Состояние спирализации можно полностью охарактеризовать длинами всех спиральных  $h_i$  и клубковых  $c_i$  участков цепи и их числом  $k$  ( $1 \leq i \leq k$ ,  $2k \leq N$ ). Ввиду идеальности цепочки последовательные участки взаимодействуют друг с другом только через стыки — поэтому статистические веса разных



пар из спирального и клубкового участков независимы, т. е.

$$P(\Gamma) = \prod_{i=1}^k \rho(h_i, c_i).$$

Принимая во внимание также очевидное условие  $\sum_{i=1}^k (h_i + c_i) = N$ , сведем вычисление  $\mathcal{Z}(p)$  к суммированию геометрической прогрессии:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(p) &= \sum_N \sum_{\{h_i\}, \{c_i\}} p^N \prod_i \rho(h_i, c_i) \delta(\sum (h_i + c_i) - N) = \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \zeta^k(p) = \zeta(p)/(1 - \zeta(p)), \end{aligned} \quad (40.12)$$

$$\zeta(p) \equiv \sum_{h, c} \rho(h, c) p^{h+c}. \quad (40.13)$$

По смыслу  $\zeta(p)$  — это производящая функция куска цепи из одного спирального участка и одного клубкового. Осталось заметить, что статистический вес  $\rho(h, c)$  определяется, согласно (40.1) и (40.3), такими правилами: каждому спиральному звену приписывается множитель  $s$ , клубковому — единица, дополнительный множитель  $\sigma$  приписывается клубковому отрезку как целому (т. е. двум его концам). В итоге  $\zeta(p)$  тоже сводится к геометрическим прогрессиям:

$$\zeta(p) = \sigma \sum_{h=1}^{\infty} (sp)^h \sum_{c=1}^{\infty} p^c = \sigma [sp/(1-sp)] [p/(1-p)]. \quad (40.14)$$

Проанализируем полученный результат. Особенности  $\mathcal{Z}(p)$  отвечают условию  $\zeta(p) = 1$ , т. е. корням уравнения

$$(sp - 1)(p - 1) = \sigma sp^2. \quad (40.15)$$

(Особые точки  $\zeta(p)$ , т. е.  $p = 1$  и  $p = 1/s$ , как легко видеть, не отвечают особенностям  $\mathcal{Z}(p)$ .) Все особенности — простые полюса, которые лежат на действительной оси, и ближайший к нулю — это меньший корень уравнения (40.15). Сравнивая (40.15) и (40.5), можно видеть, что для  $\Lambda = 1/p$  (см. (6.31)) мы получили прежний результат.

**40.10.** *Клубковые участки двойной цепи имеют вид петель; энтропийная невыгодность длинных петель ведет к дополнительной кооперативности.*

Конформации звеньев деспирализованного участка однонитевого полимера столь же свободны, как у обычного клубка. Но для двунитевого полимера это не так: конформации двух нитей расплетенного участка ограничены условием, что они сходятся друг с другом на обоих концах, т. е. образуют замкнутую петлю (рис. 7.4). Статистический вес такого петлевого состояния равен вероятности того, что в малом объеме  $v \ll a^3$  совместятся концы двух нитей с совмещенными начальными звеньями.

Допустим сначала, что обе нити не имеют исключенного объема и фантомны (свободно пересекают сами себя и друг друга), т. е. идеальны. Выберем их общее начало за начало координат. Тогда вероятность совмещения концов в объеме  $v$  запишется в виде;

$$\int P_c(\mathbf{r}_1) P_c(\mathbf{r}_2) \theta_v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2, \quad (40.16)$$

где  $P_c(\mathbf{r})$  — гауссово распределение (4.1) для цепи из  $c$  звеньев;  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  — радиусы-векторы концов нитей;  $\theta_v(\mathbf{r})$  — ступенчатая функция, отличная от нуля только в объеме  $v$ . Поскольку величина  $P_c(\mathbf{r})$  практически не меняется при передвижении конца цепи в малом объеме  $v \ll a^3$ , то функцию  $\theta_v$  в (40.16) можно заменить  $\delta$ -функцией, т. е. вместо (40.16) получается

$$v \int P_c^2(\mathbf{r}) d^3r = (3/4\pi)^{3/2} (v/a^3) c^{-3/2}. \quad (40.17)$$

Следовательно, вместо постоянного значения  $\sigma$  (см. п. 40.9) статистический вес клубкового участка для двунитевого полимера оказывается зависящим от длины участка  $c$ :

$$\sigma_{\text{ef}}(c) = \sigma c^{-3/2} \quad (40.18)$$

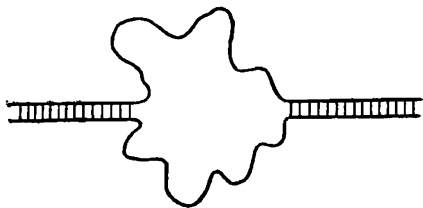


Рис. 7.4. Петлевой участок при переходе спираль — клубок в двунитевой макромолекуле

(постоянные множители мы включили в  $\sigma$  путем несущественного переопределения этой величины).

Формула (40.18) известна как формула Штокмайера. Существенно, что она приводит к степенной зависимости от длины  $c$  величины  $\sigma_{\text{ef}}(c)$  — так называемого петлевого фактора.

Такая зависимость означает, что флуктуационные перемещения вдоль цепи точек спираль-клубковых стыков не свободны даже при  $s=1$ ; концы расплетенного участка притягиваются друг к другу вдоль цепи с определенной энтропийной силой. Качественно ясно, что это ведет к уменьшению доли длинных выплетений и увеличению кооперативности перехода.

Прежде чем перейти к количественному анализу роли петлевого фактора, напомним, что его выражение (40.18) получено из предположения об идеальности обеих нитей. Но в действительности обе они, быть может, находятся в хорошем растворителе и, главное, не фантомны, т. е. узлы на каждой из них и зацепления их друг с другом могут возникать только за счет очень медленного процесса диффузии с концов. Реально, по-видимому, равновесное заузливание не успевает установиться. Поэтому целесообразно записать петлевой фактор в виде

$$\sigma_{\text{ef}}(c) = \sigma c^{-\alpha}. \quad (40.19)$$

Задача вычисления показателя  $\alpha$  в настоящее время не решена

и он должен рассматриваться как феноменологический параметр \*).

**40.11\*.** Петлевой фактор ведет к резкому обострению перехода спираль—клубок; при  $\alpha > 1$  он оказывается фазовым.

Проще всего учесть петлевой фактор с помощью метода производящих функций, Формула (40.12), очевидно, полностью сохраняет свою применимость, изменяется лишь выражение (40.14) для  $\zeta(p)$ , поскольку статистический вес  $\rho(h, c)$  в (40.13) получает дополнительный множитель (40.19). Имеем

$$\zeta(p) = \sigma \sum_{h=1}^{\infty} (sp)^h \sum_{c=1}^{\infty} p^c c^{-\alpha} = \sigma [sp/(1-sp)] \Phi_{\alpha}(p),$$

$$\Phi_{\alpha}(p) \equiv \sum_{c=1}^{\infty} p^c c^{-\alpha}. \quad (40.20)$$

Нас интересует полюс  $\mathcal{Z}(p)$ , поэтому рассмотрим уравнение  $\zeta(p) = 1$  (см. (40.12)). Его корень лежит на действительной оси

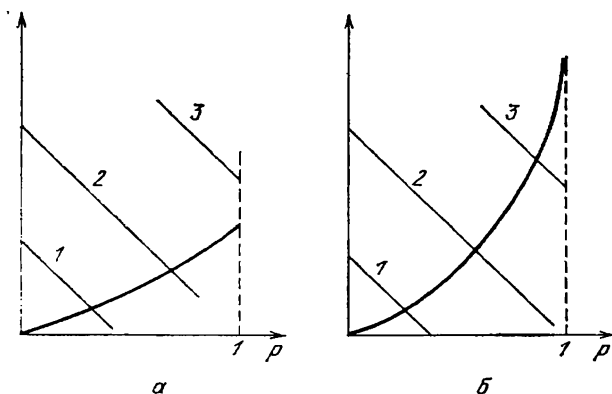


Рис. 7.5. Графическое решение уравнения (40.21) при  $\alpha > 1$  (а) и  $\alpha < 1$  (б). Кривые—графики функции  $\sigma p \Phi_{\alpha}(p)$ ; прямые  $1/s - p$  отвечают различным значениям  $s$ , пронумерованы в порядке убывания  $s$

(иначе мы бы получили бессмысленный комплексный ответ для свободной энергии), поэтому перепишем уравнение  $\zeta(p) = 1$  в виде

$$1/s - p = \sigma p \Phi_{\alpha}(p) \quad (40.21)$$

и будем решать его графически (рис. 7.5).

Коэффициенты степенного ряда для  $\Phi_{\alpha}(p)$  положительны и очевидно, что ряд сходится при  $p < 1$ . Следовательно, функция  $\Phi_{\alpha}(p)$  монотонно возрастает на отрезке  $0 \leq p \leq 1$ . Кривая на рис. 7.5 изображает соответствующий график функции  $p \Phi_{\alpha}(p)$ , прямые отвечают левой части уравнения (40.21) при различных значениях  $s$ .

\* ) Отметим, что при рассмотрении перехода спираль—клубок в жгуте из  $k$  идеальных нитей получилось бы  $\alpha = 3(k-1)/2$ .

Если  $\alpha \leq 1$ , то  $\varphi_\alpha(p)$  расходится при  $p=1$ . Как ясно из рисунка, в этом случае уравнение (40.21) имеет решение при любом  $s$  и это решение плавно зависит от  $s$ . Легко также понять, что с уменьшением  $\sigma$  эта зависимость приобретает характер «переключения» от  $p \cong 1/s$  при  $s \gg 1$  к  $p \cong 1$  при  $s \ll 1$  — короче говоря, поведение оказывается качественно такое же, как в рассмотренной выше простой теории с  $\alpha=0$ .

Если же  $\alpha > 1$ , то ряд для  $\varphi_\alpha(p)$  сходится при  $p=1$ , т. е.  $\varphi_\alpha(p=1)$  есть некоторое конечное число. В этом случае при конечном  $s = s_{cr} = (1 + \sigma\varphi_\alpha(1))^{-1}$  корень уравнения (40.21) обращается в единицу, т. е. свободная энергия (6.31) (а с нею и степень спиральности) при  $s < s_{cr}$  равна нулю. Следовательно, при  $s = s_{cr}$  происходит настоящий фазовый переход. Чтобы определить его род, необходимо найти асимптотику  $\varphi_\alpha(p)$  при  $p \rightarrow 1$  и тем самым — поведение свободной энергии при  $s \rightarrow s_{cr}$ . Это можно легко сделать, заменив интегралом сумму по  $c$  в определении функции  $\varphi_\alpha(p)$ . Опуская вычисления\*), приведем ответ. Если  $\alpha > 2$ , то переход спираль — клубок оказывается фазовым переходом первого рода, он сопровождается скачком степени спиральности. При  $1 < \alpha < 2$  получается фазовый переход второго рода, он сопровождается не скачком, а только изломом зависимости степени спиральности от температуры.

Может показаться, что сказанное противоречит теореме Ландау, упомянутой в п. 40.5. Это не так. Дело в том, что двойная спираль с петлями — не чисто одномерная система. Петлевой фактор (40.19) имеет принципиально «трехмерное» происхождение и описывает определенное энтропийное дальное действие вдоль цепи. При наличии дальнего действия теорема Ландау неприменима.

## § 41. Теория перехода спираль — клубок в гетерополимерах

**41.1.** *В гетерополимере константы спирализации звеньев разных типов различны, поэтому характер перехода спираль — клубок может зависеть от первичной структуры.*

Перейдем к анализу роли гетерогенности первичной структуры в переходе спираль — клубок. Напомним, что общая структура как  $\alpha$ -спиралей в белках, так и двойной спирали ДНК мало чувствительна к сортам звеньев. Но вполне можно ожидать, что энергии спирализации или константы  $s$  для разных звеньев существенно различны. Действительно, экспериментальное изучение перехода спираль — клубок в синтетических полинуклеотидах поли-АТ и поли-ГЦ показывает, что температуры полуперехода, где  $s=1$ , различаются для них примерно на  $40^\circ\text{C}$ . Сходные по

\*) Более подробное исследование ситуации при  $\alpha > 1$  требует учета того факта, что при  $p=1$  функция  $\varphi_\alpha(p)$  имеет ветвление, в соответствующей формуле обращения (6.30) возникает интегрирование по берегам разреза; оно определяет логарифмическую поправку к свободной энергии клубкового состояния.

порядку величины числа характеризуют ситуацию также в белках. Различие температур «плавления» часто оказывается намного больше, чем ширина перехода  $\sim T\sigma^{1/2}$ .

Рассмотрим для пояснения простейшую систему — гетерополимер с двумя сортами звеньев, скажем А и В; температуры полуперехода для поли-А и поли-В обозначим  $T_A$  и  $T_B$ . Предполагается, что  $|T_A - T_B| \gg \sigma^{1/2}(T_A + T_B)/2$ .

Допустим сначала, что первичная структура такова: половина длины молекулы есть гомополимер поли-А, вторая половина — поли-В. Тогда при изменении температуры степень спиральности сначала возрастает от 0 до  $1/2$  в интервале шириной  $\sim \sigma^{1/2}$  вблизи  $T_A$ , а затем вблизи  $T_B$  в таком же интервале увеличится от  $1/2$  до 1 (рис. 7.6а). Соответствующая дифференциальная кривая плавления (ДКП) — производная от степени спиральности по температуре — имеет два узких пика при температурах  $T_A$  и  $T_B$  (рис. 7.6б).

Допустим теперь, что первичная структура короткопериодическая, например АВАВАВ... Тогда, поскольку длина кооперативности гораздо больше длины периода, естественно ожидать эффективного усреднения свойств звеньев и, как следствие, единого узкого пика ДКП при некоторой промежуточной температуре.

**41.2\*. Переход спираль — клубок** в реальном гетерополимере происходит путем поочередного «выплавления» вполне определенных участков — тех, где у данной первичной структуры в должной мере повышено или понижено содержание «легкоплавких» или «тугоплавких» звеньев.

Экспериментальное изучение перехода спираль — клубок в реальной ДНК выявило, прежде всего, примерно на порядок большую его ширину по сравнению с гомополимером. Далее, если изучается ДНК умеренной длины, то становится заметной неравномерность роста степени спиральности в интервале перехода. Наиболее ярко она проявляется после дифференцирования: типичная ДКП реальной ДНК представляет собой последовательность хорошо выраженных пиков (рис. 7.7). Более тонкие экспериментальные методы позволяют для любой конкретной ДНК выявить участки цепи, плавление которых отвечает за каждый из пиков.

Описанное положение вещей становится вполне понятным, если вспомнить о высокой кооперативности спирализации ( $\sigma \ll 1$ ), из-за которой выплавляться могут только весьма длинные участки. Поясним это подробнее на примере случая гетерополимера со звеньями двух сортов А и В.

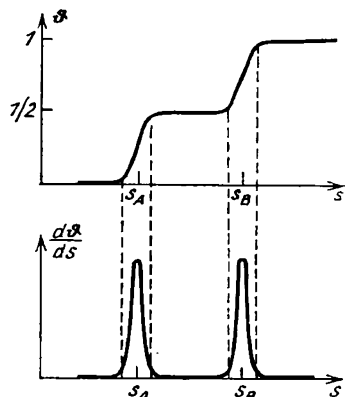


Рис. 7.6. Степень спиральности (а) и дифференциальная кривая плавления (б) гипотетического двублочного сополимера

Пусть различие свободных энергий спирального и клубкового состояний для звеньев сортов А и В есть соответственно  $\Delta f_A$  и  $\Delta f_B$ . Эти величины зависят от температуры и обращаются в нуль соответственно в точках  $T_A$  и  $T_B$ . Для простоты предположим, что во всей области перехода линеаризация зависимостей  $\Delta f_\alpha$  от температуры

$$\Delta f_\alpha = \Delta S(T - T_\alpha) \quad (\alpha = A, B) \quad (41.1)$$

сохраняет достаточную точность и что коэффициент  $\Delta S$  (равный потере энтропии звена при спирализации) не зависит от сорта звена:  $\Delta S_A = \Delta S_B = \Delta S$ . Также предположим, что от сортов звеньев

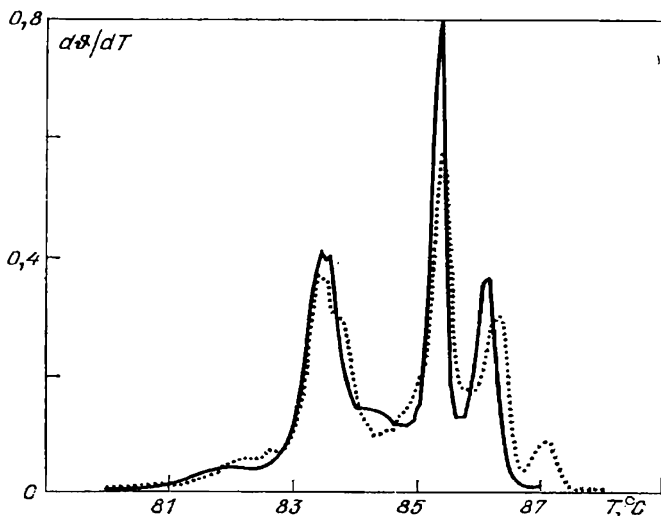


Рис. 7.7. Экспериментальная (точки) и теоретическая (линия) дифференциальные кривые плавления ДНК (из работы: *Vologodskii A. V., Amyrguyan B. R., Lyubchenko Y. L., Frank-Kamenetskii M. D.* // *J. Biomol. Struct. Dyn.*—1984.— V. 2.— № 1.— P. 131)

не зависит поверхностная энергия  $\Delta f_s$  или параметр кооперативности  $\sigma$ .

Главный интерес представляет область температур между  $T_A$  и  $T_B$ , где спирализация одной из компонент термодинамически выгодна, а другой—нет. Для конкретности положим  $T_A > T_B$ , так что  $\Delta f_A < 0$ ,  $\Delta f_B > 0$ .

Для задания первичной структуры введем величины  $x_A(t)$  и  $x_B(t)$  ( $x_A(t) + x_B(t) = 1$ ): если звено номер  $t$  относится к сорту А, то  $x_A(t) = 1$  (и  $x_B(t) = 0$ ); если оно сорта В, то  $x_A(t) = 0$  (и  $x_B(t) = 1$ ). В сущности, это локальные концентрации сортов А и В в «точке»  $t$  данной первичной структуры.

Определим теперь функцию  $F(t)$ :

$$F(t) = \sum_{\tau=1}^t [\Delta f_A x_A(\tau) + \Delta f_B x_B(\tau)]. \quad (41.2)$$

Смысл ее прост: если спирализуется участок цепи между точками  $t_1$  и  $t_2$ , то изменение свободной энергии при этом равно

$$F(t_1, t_2) = F(t_2) - F(t_1) + 2\Delta f_s \quad (41.3)$$

(последнее слагаемое отвечает появлению двух невыгодных спираль-клубковых стыков). На рис. 7.8 изображен график функции  $F(t)$  для одной (выбранной произвольно) первичной структуры. Линия графика опускается там, где доминируют А-частицы, и идет вверх на В-обогащенных участках (для гомополимера этот график есть просто прямая линия с угловым коэффициентом  $\Delta f$ ). По графику  $F(t)$  легко найти как те участки гетерополимера, спирализация которых при данных условиях (т. е. при данных  $\Delta f_A, \Delta f_B$

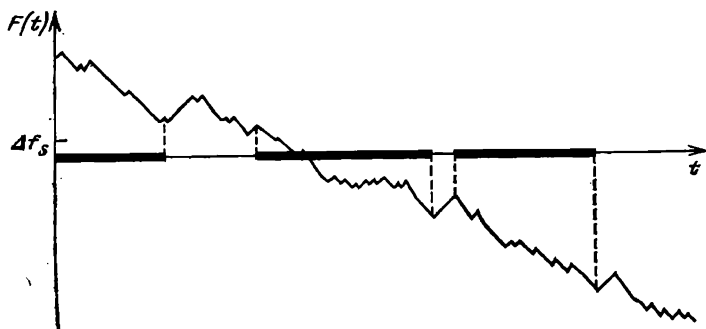


Рис. 7.8. Зависимость  $F(t)$  для одной реализации первичной структуры. Указаны участки, которые были бы для данной реализации спирализованы при указанном  $\Delta f_s$

$\Delta f_s$ ) термодинамически выгодна, так и те, которым выгодно быть клубками. Ясно, прежде всего, что участки подъема графика  $F(t)$  на величину  $2\Delta f_s$  заведомо не выгодны для спирализации (см. (41.3)). Далее, участок падения  $F(t)$  на ту же величину  $2\Delta f_s$ , даже разделенный небольшими (меньше  $2\Delta f_s$ ) подъемами, выгоден для сплошной спирализации. Наконец, концы участка спирализации должны соответствовать подъемам  $F(t)$  на  $2\Delta f_s$  (возможно, разделенным небольшими, меньше  $2\Delta f_s$ , спусками). Все это проиллюстрировано примером на рис. 7.8.

Перечисленные громоздки, но в сущности очень простые соображения показывают, что в рассматриваемом случае цепочка гетерополимера действительно разделяется на клубковые и спиральные участки не флуктуационно, а в соответствии со своей первичной структурой. При росте температуры увеличиваются  $\Delta f_A$  и  $\Delta f_B$ , падения  $F(t)$  становятся более пологими, а подъемы — крутыми, и каждый участок спирализации при какой-то температуре перестает быть выгодным, превращается в клубок; при этой температуре появляется соответствующий пик ДКП.

Сказанное относится к отрезку гетерополимера умеренной длины. В очень длинной цепочке со сложной (п.38.5) первичной структурой есть самые разнообразные участки, число пиков ДКП

растет пропорционально длине цепи и в результате получается размазанная картина относительно плавного перехода. Какова же будет в этом случае ширина интервала перехода? Разберем этот вопрос на примере гетерополимера со случайной первичной структурой.

**41.3\*.** *Степень спиральности бесконечно длинного случайного гетерополимера — достоверная (а не случайная) величина благодаря свойству самоусреднения.*

Степень спиральности цепочки  $\vartheta$  является хорошим примером аддитивной величины; если обозначить через  $\vartheta_t$  вероятность спирального состояния для звена номер  $t$ , то  $\vartheta$  для всей цепи определится путем суммирования или усреднения:

$$\vartheta = \sum_{t=1}^N \vartheta_t / N. \quad (41.4)$$

Такие аддитивные величины обладают важным свойством самоусреднения (подробнее см. книги [44, 45]). Дело в том, что величина  $\vartheta_t$  для определенного звена  $t$  зависит не от всей первичной структуры цепочки, а только от участка длиной порядка длины кооперативности вблизи данного звена; для более далеких звеньев тепловые флуктуации состояний и, следовательно, величины  $\vartheta_t$  независимы. Если длина всей цепи достаточно велика, то степень ее спиральности (41.4) является результатом усреднения по большому числу практически независимых блоков. Наконец, если первичные структуры этих блоков случайны и независимы, то в силу закона больших чисел величина  $\vartheta$  при  $N \rightarrow \infty$  оказывается практически достоверной.

Свойство самоусреднения можно пояснить еще со следующей точки зрения. Для наугад взятой реализации случайной первичной структуры степень спиральности с подавляющей вероятностью окажется равной или близкой к своему среднему значению. Конечно, есть первичные структуры с существенно отличным  $\vartheta$  — например, гомополимеры поли-А и поли-В; однако вероятность их реализации экспоненциально мала, а отличие  $\vartheta$  от среднего только порядка единицы. Для несамоусредняющихся величин, с примерами которых мы столкнемся ниже, экспоненциально редкие реализации дают экспоненциально большое отличие от среднего — поэтому наблюдаемая картина при рассмотрении таких характеристик существенно зависит от случайности, т. е. от того, присутствуют ли в выбранном ансамбле редкие «нетипичные» первичные структуры.

**41.4\*.** *«Плавление» длинного случайного гетерополимера происходит плавно в весьма широком температурном интервале; ширина интервала определяется разнообразием случайных скопленных звеньев в первичной структуре и пропорциональна логарифму малого параметра кооперативности  $\sigma$ , а не степени, как в гомополимере.*

Интересуясь только поведением самоусредняющейся величины (степени спиральности), мы можем предположить, что для нас не



будут важны тонкие детали первичной структуры и что ее можно характеризовать просто составом. Обозначим поэтому через  $x$  среднюю концентрацию А-звеньев в первичной структуре (т. е. вероятность найти А на случайно выбранном месте цепи). Имеем

$$x_A(t) = x + \xi(t), \quad x_B(t) = 1 - x - \xi(t),$$

где  $\xi(t)$  — независимые случайные величины с нулевым средним.

Поскольку  $\langle \xi \rangle = 0$ , то можно ожидать, что бесконечная цепочка должна «плавиться» при средней температуре

$$T_x = xT_A + (1-x)T_B.$$

Действительно, это становится очевидным, если переписать формулу (41.2) с учетом обозначений (41.1):

$$F(t) = t \Delta S [(T - T_x) - (T_A - T_B) \eta_t];$$

$$\eta_t \equiv \sum_{\tau=1}^t \xi_{\tau}/t.$$

При большой длине  $t$  флуктуациями состава первичной структуры (т. е. величиной  $\eta_t$ ) можно пренебречь, и тогда видно, что  $F(t)$  обращается в нуль, т. е. свободные энергии фаз совпадают при  $T = T_x$ .

Но для конечных участков за счет случайных скоплений различного типа звеньев температура перехода может отличаться от  $T_x$ . Рассмотрим, например, область  $T > T_x$ , где имеются редкие «островки» спиралей в окружении неспирализованного клубкового «моря». Для спирализации участка длины  $l$  при температуре  $T$  согласно (41.3) должно быть  $F(t+l) - F(t) + 2\Delta f_s = 0$ , т. е.

$$\eta_l = \frac{T - T_x + 2\Delta f_s / (l \Delta S)}{T_A - T_B}.$$

Ввиду независимости  $\xi_{\tau}$  величина  $\eta_l$  распределена по Гауссу:

$$P_l(\eta) = (2\pi \langle \xi^2 \rangle / l)^{-1/2} \exp(-l\eta^2 / 2 \langle \xi^2 \rangle); \quad \langle \xi^2 \rangle = x(1-x).$$

Поэтому вероятность того, что участок цепи, спирализующийся при температуре  $T$ , имеет длину  $l$ , пропорциональна

$$P_l \sim \exp \left\{ - \frac{[(T - T_x)l + 2l^{-1/2} \Delta f_s / \Delta S]^2}{2(T_A - T_B)^2 x(1-x)} \right\}.$$

Эта величина имеет острый максимум при

$$l(T) = \frac{2\Delta f_s / \Delta S}{T - T_x}. \quad (41.5)$$

Более длинные скопления тупоугольных А-звеньев маловероятны, более короткие должны быть слишком чистыми, что тоже маловероятно; величина  $l(T)$  (41.5) — своего рода оптимум. Следовательно, при каждой температуре  $T > T_x$  спирали длины  $l(T)$

дают подавляющий вклад в общую спирализованную длину, поэтому для степени спиральности можно написать

$$\vartheta(T) \sim P_{I(T)} \sim \exp[-(T-T_x)/\Delta T], \quad (41.6)$$

$$\Delta T = (T_A - T_B)^2 x(1-x) \Delta S/\Delta f_s.$$

Масштаб оптимального скопления (41.5) резко растет при приближении  $T$  к  $T_x$ ; при этом, однако, наше рассмотрение теряет применимость, так как с ростом  $\vartheta$  спирализация разных участков перестает быть независимой. Совершенно аналогично изложенному можно рассмотреть случай  $T < T_x$ , где в спирали есть редкие расплавленные области; при этом для  $1-\vartheta$  получается выражение, симметричное с (41.6). Более полный анализ, который мы здесь не приводим, дает следующий точный (при условии  $2\Delta f_s \gg |f_A - f_B|$ ) ответ:

$$\vartheta(T) = \frac{1}{2} - \frac{\text{sh}[(T-T_x)/\Delta T] - [(T-T_x)/\Delta T]}{4 \text{sh}^2[(T-T_x)/2\Delta T]}. \quad (41.7)$$

Легко проверить, что оценка (41.6) получается отсюда при  $|T-T_x| \gg \Delta T$ .

Принципиально в результате (41.7) то, что ширина перехода  $\Delta T$  хотя и убывает при увеличении  $\Delta f_s$ , но только степенным образом (41.6), тогда как в гомополимере соответствующая ширина убывает экспоненциально ( $\sigma^{1/2} = \exp(-\Delta f_s/T)$ ); иными словами, зависимость ширины перехода спираль—клубок от параметра кооперативности  $\sigma \ll 1$  в гетерополимере логарифмическая ( $\sim (-\ln \sigma)^{-1}$ ), а в гомополимере—степенная ( $\sim \sigma^{1/2}$ ). Этот эффект обусловлен различием в энергиях спирализации разных звеньев, и поэтому естественно, что  $\Delta T$  пропорционально  $(T_A - T_B)^2$  и что ширина перехода имеет максимум при  $x = 1/2$  и убывает при  $x \rightarrow 0$  или  $x \rightarrow 1$ , т. е. при уменьшении гетерогенности цепи за счет падения доли одной из компонент.

Итак, качественная картина перехода спираль—клубок в гетерополимере сводится к представлению о последовательном выплавлении (при повышении температуры) все более длинных участков, обогащенных все меньше «легкоплавким» компонентом. Безусловно, это представление ни в какой мере не отменяет роли обычных тепловых флуктуаций. Последние могут иметь характер как случайных смещений границ между спиральным и клубковым участками, так и активационного зарождения слабовыгодных спиралей или исчезновения слабывгодных. Для исследования этих эффектов необходима более последовательная теория. Следует подчеркнуть, что эта теория в идейном отношении довольно сложна, а некоторые ее вопросы пока не решены, и в целом она выходит за рамки данной книги. Однако основы этой теории представляют глубокий принципиальный интерес не только в связи с плавлением гетерополимеров, но и с другими явлениями в неупорядоченных полимерных системах. Поэтому несколько замечаний здесь необходимо сделать.

41.5\*. Последовательная теория гетерополимера связана с рассмотрением некоммутирующих матриц перехода; функция Грина гетерополимера является несамосредняющейся величиной.

При построении формальной теории естественно опереться на метод оператора перехода (§ 6). Специфика гетерополимера состоит в том, что у нас есть несколько разных операторов, отвечающих разным звеньям,— в простейшем случае матрицы  $\hat{Q}^{(A)}$  и  $\hat{Q}^{(B)}$  вида (40.3) с параметрами  $s_A$  и  $s_B$ . Легко понять, что функция Грина (6.2) описывается для гетерополимера не степенью одного оператора (40.3) (см. (6.7)), а произведением разных:

$$G = \prod_{\tau=1}^N \hat{Q}^{(\tau)}, \quad (41.8)$$

где  $\tau$ — номера звеньев, а оператор  $\hat{Q}^{(\tau)}$  есть либо  $\hat{Q}^{(A)}$ , либо  $\hat{Q}^{(B)}$  в зависимости от сорта звена номер  $\tau$  в данной первичной структуре.

Важно, что разные операторы  $\hat{Q}$  не коммутируют друг с другом:

$$\hat{Q}^{(A)}\hat{Q}^{(B)} \neq \hat{Q}^{(B)}\hat{Q}^{(A)}.$$

Это обстоятельство имеет прямой и ясный физический смысл: именно оно приводит к зависимости функции Грина (41.8), а с нею и всех физических свойств полимера, от первичной структуры, а не только от чисел звеньев всех сортов.

Крайние значения функции Грина, отвечающие чистым гомополимерам поли-А и поли-В, пропорциональны соответственно  $\Lambda_A^N$  и  $\Lambda_B^N$ , т. е. экспоненциально сильно отличаются друг от друга. Поэтому если мы усредним функцию Грина по всевозможным первичным структурам\*), то некоторые экзотические для гетерополимера последовательности (вроде гомополимерной) дадут в это среднее существенный (а возможно, и подавляющий) вклад: хотя вероятность их появления экспоненциально мала, но зато значение функции Грина для них экспоненциально велико. Таким образом, средняя функция Грина не является разумной характеристикой гетерополимера, необходимо изучать более сложные и детальные характеристики.

При конкретном же исследовании вполне определенного гетерополимера с заданной первичной структурой приходится пользоваться очевидным рекуррентным соотношением

$$G^{(\tau+1)} = \hat{Q}^{(\tau)}G^{(\tau)} \quad (41.9)$$

и вычислять соответствующие функции Грина шаг за шагом с помощью ЭВМ. Существует также доступное для ЭВМ обобщение

\*) Если соседние звенья, т. е. операторные сомножители в (41.8), статистически независимы, то усреднение произведения (41.8) сводится к усреднению сомножителей; поэтому средняя функция Грина имеет «гомополимерную» структуру — определяется степенью одного среднего оператора перехода.

ние этого рекуррентного алгоритма, позволяющее учесть роль петлевого фактора (40.19) в плавлении двунитевой гетерополимерной ДНК умеренной длины. Для иллюстрации возможностей этого подхода на рис. 7.7 наряду с экспериментально измеренной ДКП приведен также результат соответствующего расчета.

**41.6\*.** *Гомополимер с адсорбирующимися на нем подвижными скрепками описывается усредненной функцией Грина гетерополимера.*

Выше мы отмечали, что среднее значение функции Грина (41.8) гетерополимера определяется вкладом нетипичных первичных структур. Это обстоятельство имеет прозрачный физический смысл: средняя функция Грина описывает другой физический объект — так называемый подвижный гетерополимер или гомополимер со «скрепками». Эта система реализуется, если в растворе имеются такие молекулы («скрепки»), которые способны обратимо присоединяться к звеньям гомополимера, влияя при этом на свободную энергию спирализации. В этой ситуации цепочка в каждый момент представляет собой гетерополимер, потому что есть звенья двух сортов — свободные и со скрепкой. Однако «первичная структура», т. е. число и расположение скрепок вдоль цепи, не зафиксирована и в ансамбле присутствуют всевозможные последовательности. Следовательно, статистическая сумма цепи со скрепками действительно отвечает суммированию или усреднению по первичным структурам, поскольку в подвижном гетерополимере с наибольшей вероятностью встречаются термодинамически выгодные первичные структуры, которые совершенно не типичны для настоящего гетерополимера с «замороженным беспорядком».

Надо отметить, что переход «спираль» — клубок в присутствии скрепок — реальное и важное явление. Например, многие плоские молекулы обладают способностью встраиваться между соседними парами оснований в двойной спирали ДНК; соответствующие «скрепочные» вещества часто используются как инструмент исследования ДНК (например, можно следить за оптической активностью или круговым дихроизмом в полосе поглощения скрепки). Остановимся поэтому кратко на теории перехода «спираль» — клубок в присутствии скрепок.

С теоретической точки зрения рассматриваемую систему можно описать несколькими способами. Можно ввести переходную матрицу ранга 4 (по числу имеющихся состояний каждого звена — спиральное и клубковое, со скрепкой и без). Можно использовать и производящие функции, при этом  $\xi(p)$  в (40.13) следует понимать как матрицу. Во всех случаях исследование идейно достаточно просто и мы предлагаем читателю в качестве упражнения проанализировать систему, считая известными обе константы спирализации  $s$  (участков цепи со скрепками и без) и обе константы сорбции скрепок (на спиральных и клубковых участках). Для простоты можно считать параметр  $\sigma$  единым и, кроме того, адсорбцию скрепок весьма сильной, пренебрегая изменением их концентрации в окружающем растворе.

Качественная особенность ситуации сводится к эффекту перераспределения скрепок между спиральным и клубковым участками. Этот эффект не влияет на общий нефазовый характер перехода спираль—клубок и на флуктуирующее распределение спиральных и клубковых участков вдоль цепи. Ясно, что при изменении числа скрепок на полимере ситуация постепенно меняется между двумя крайними гомополимерными режимами—от цепи без скрепок до цепи, полностью однородно заполненной скрепками. Температура перехода спираль—клубок при этом, естественно, монотонно меняется. Но интересно, что ширина перехода меняется не монотонно: она наименьшая для обоих крайних гомополимерных режимов и наибольшая при некотором промежуточном количестве скрепок.

## § 42. Клубковые третичные структуры кольцевых замкнутых ДНК

*42.1. Многие важные для биологии особенности ДНК имеют топологическое происхождение.*

Встречающиеся в некоторых сравнительно простых биологических системах (плазмиды, вирусы и т. д.) относительно короткие ДНК часто, а может быть, и всегда, имеют вид замкнутых колец. Подчеркнем, что в нативной кольцевой ДНК замкнутыми являются обе нити—так называемая кольцевая замкнутая (КЗ) форма ДНК, причем каждая из нитей замкнута обязательно на себя, а не на другую (химическое строение сахара-фосфатного остова ДНК исключает замыкание крест-накрест). О длинных ДНК, находящихся в ядрах клеток, трудно выяснить, замкнуты они в кольца или нет, но известно, что в их сложной организации встречаются относительно свободные петли с концами, прочно присоединенными к особым плотным белковым образованиям.

Биологическая важность топологических особенностей, которые имеют такого рода структуры, ясна уже из факта существования топоизомераз—присутствующих в живых клетках особых ферментов, способных осуществлять взаимопересечение участков как однонитевой, так и двунитевой ДНК. Среди этих ферментов есть даже такие (ДНК-гираза), которые ценой затраты энергии способны целенаправленно переводить ДНК в термодинамически невыгодное топологическое состояние, перекручивая нити двойной спирали.

Таким образом, для развития основных физических представлений о третичных структурах ДНК необходимо предварительно разобраться в их топологических свойствах. Замечательно, что эти свойства проявляются уже в изолированных молекулах ДНК, освобожденных из клетки или вируса и находящихся в разбавленном растворе в хорошем растворителе. При первоначальном теоретическом изучении такой системы благодаря жесткости ДНК нет необходимости принимать во внимание объемные взаимодействия. Действительно, для ДНК отношение эффективного сегмента  $l \approx 100$  нм к толщине  $d \approx 2$  нм очень велико:  $p = l/d \approx 50$ . Для

соответствующей линейной цепи, как мы видели в п. 26.6, объемные эффекты становятся существенными при контурной длине цепи больше  $\rho^2 d$ , что соответствует примерно  $10^6$  пар оснований. В действительности для кольцевой цепи топологические свойства начинают существенно зависеть от объемных взаимодействий уже при меньших длинах. Но и в этом случае существует достаточно широкий диапазон длин цепей, для которых топологические свойства не зависят от объемных взаимодействий. Именно эту ситуацию мы и рассмотрим в данном параграфе.

*42.2. Состояние кольцевой замкнутой ДНК характеризуется двумя топологическими инвариантами—типом узла, образованного двойной спиралью как целым, и порядком зацепления одной из нитей за другую.*

Как мы знаем, топологическое состояние кольцевого полимера очень сильно влияет на все его физические свойства даже в отсутствие объемных взаимодействий (§ 11): тип узла определяет размер макромолекул, вириальные коэффициенты их взаимодействия и т. д. Конечно, все это в полной мере относится и к ДНК в кольцевой форме—причем как в кольцевой замкнутой (где, напомним, замкнуты в кольца обе нити), так и в кольцевой открытой (где замкнута лишь одна из нитей, а вторая разомкнута). Однако специфика кольцевой замкнутой ДНК заключается в том, что ее состояние характеризуется дополнительно еще одним топологическим инвариантом—порядком зацепления нитей друг за друга; эту величину принято обозначать  $Lk$  (от английского *linking*—зацепление). Напомним, что порядком зацепления двух контуров друг за друга называется алгебраическое (т. е. с учетом направления) число пересечений одного из контуров с поверхностью, натянутой на другой, т. е. интеграл Гаусса (11.6).

Оказывается, что от величины  $Lk$  очень сильно зависит пространственная структура КЗ-ДНК. В этом—одна из важнейших особенностей ДНК, потому что, как мы неоднократно подчеркивали, для абсолютного большинства обычных полимеров пространственная структура определяется только объемными взаимодействиями. Предполагается, что эта особенность ДНК играет важную роль в функционировании соответствующих биологических систем. Правда, детально разобраться в проявлениях топологии в свойствах сложных биологических структур обычно нелегко. Но с физической точки зрения естественно поставить сначала вопрос о влиянии топологии на пространственную форму КЗ-ДНК в разбавленном растворе. Следует подчеркнуть, что в полной постановке даже этот вопрос в настоящее время не решен; например, не удастся точно вычислить радиус инерции КЗ-ДНК как функцию  $Lk$ . Тем не менее установленные в этой области фундаментальные факты и понятия позволили решить ряд важных вопросов—в частности, впервые определить по экспериментальным данным торсионную жесткость двойной спирали ДНК; именно эти факты и понятия являются предметом данного параграфа.

42.3. Минимуму энергии кольцевой замкнутой ДНК отвечает суперспиральное состояние; число супервитков определяется порядком зацепления нитей  $Lk$ .

Обозначим через  $\gamma$  число пар оснований, приходящееся на виток ненапряженной линейной двойной спирали. Мы знаем, что обычно  $\gamma \approx 10$ , но значение этой величины может зависеть от внешних условий (температуры и в основном от концентрации в растворе таких веществ, которые могут встраиваться в двойную спираль между парами оснований).

Представим себе теперь линейную ДНК из  $N$  пар оснований, расположим ее на плоскости, изогнем в окружность и после этого соединим концы, не внося торсионного напряжения. В полученной таким путем КЗ-ДНК  $Lk = N/\gamma$  (как и ожидалось,  $Lk \sim N \gg 1$ ).

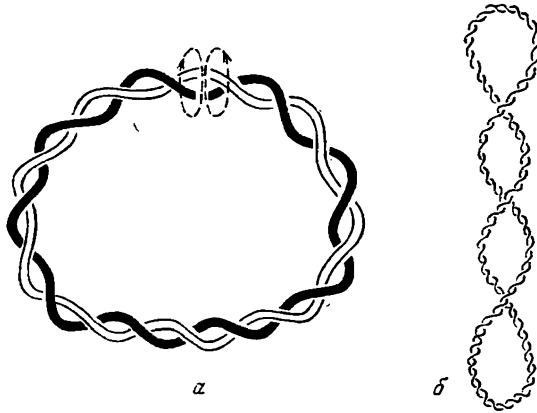


Рис. 7.9. Возможность закручивания двойной спирали перед замыканием в кольцо (а) и получающаяся суперспираль (б)

Но такое значение  $Lk$  не обязательно. Действительно, перед тем как соединять уже направленные друг на друга концы, мы можем один из них повернуть произвольное число раз  $\tau$  вокруг оси (рис. 7.9а). После этого получится

$$Lk = N/\gamma + \tau. \quad (42.1)$$

Величина  $\tau$  называется числом супервитков (о происхождении названия см. чуть ниже); часто вместо нее используется  $\sigma = \tau\gamma/N$  — эта величина называется плотностью супервитков (это есть число супервитков, приходящееся на один виток исходной спирали).

Замкнутая с каким-то ненулевым количеством супервитков, ДНК оказывается в торсионно напряженном состоянии. Но поскольку соседние сегменты не соосны, то крутильная сила, поворачивающая один из них вокруг оси другого, приводит к выходу из плоскости, где первоначально располагалась ДНК. Рассуждая таким образом, легко понять, что упругому равновесию

здесь должна соответствовать конформация типа изображенной на рис. 7.9б — двойная спираль как целое образует суперспираль\*) (отсюда и названия величин  $\tau$  и  $\sigma$ ). Конечно, вполне симметричная суперспиральная форма, показанная на рис. 7.9б, отвечает только минимуму упругой энергии — точно так же, как прямолинейная форма для линейной персистентной цепи. Как и в линейной цепи, изгибные флуктуации суперспирали в отсутствие притягивающих объемных взаимодействий очень велики. Хотя исчерпывающая теория этих флуктуаций не построена, но тем не менее качественно вполне ясно, что суперспирализация делает молекулу более компактной, уменьшая, например, ее радиус инерции, точнее, делая несколько меньше единицы параметр набухания.

**42.4.** *Экспериментальная регистрация суперспирального состояния связана с наблюдением роста подвижности молекулы при суперспирализации; реальная ДНК всегда отрицательно суперспирализована.*

Уменьшение размеров клубка при образовании суперспирали и при увеличении числа супервитков приводит к увеличению таких характеристик макромолекулы, как подвижность во внешнем поле, константа седиментации и т. п. В частности, изменение электрофоретической подвижности при суперспирализации столь заметно, что позволяет хорошо разделить фракции молекул, различающиеся по  $\tau$  или по  $Lk$  на единицу (т. е. измерить эти дискретно меняющиеся величины точно). Можно наблюдать также изменение суперспирализации при изменении величины  $\gamma$  — ее можно экспериментально варьировать, вводя в раствор малые молекулы (подобные скрепкам из п. 41.6), которые, встраиваясь между парами оснований в двойную спираль, изменяют ее равновесную закрутку.

Таким путем было выяснено, что реальная КЗ-ДНК практически всегда суперспиральна, причем плотность супервитков отрицательна ( $\sigma \approx -0,05$ ). Отрицательный знак  $\sigma$  имеет тот смысл, что торсионное напряжение суперспирализации действует в направлении раскручивания двойной спирали. Ясно, что это способствует частичной деспирализации (за счет перехода спираль — клубок на части длины молекулы) и действительно часто приводит к какому-либо изменению вторичной структуры (п. 42.10). Но если обычная правая двуспиральная вторичная структура достаточно устойчива (т. е. если константа спирализации  $s$  (40.1) достаточно велика), то равновесие и флуктуации пространственной формы суперспирали определяются балансом торсионных и изгибных упругих сил, поскольку между торсионным закручиванием и изгибанием КЗ-ДНК существует строгая геометрическая взаимосвязь.

**42.5.** *Осевая закрутка (твистинг) нитей одна вокруг другой может отличаться от порядка их зацепления на величину рай-*

---

\*) Мы советуем читателю разобрать сказанное «экспериментально», покрутив в руках толстую веревку или, еще лучше, резиновый шланг.



зинга, зависящую от пространственной формы оси двойной спирали.

Расстояние между нитями ДНК, т. е. толщина двойной спирали  $d \approx 2$  нм, гораздо меньше ее характерного радиуса кривизны, т. е. куновского сегмента  $l \approx 100$  нм. Благодаря этому можно, во-первых, говорить о пространственной форме двойной спирали как целого или о ее оси  $C$  и, во-вторых, характеризовать закрученность спирали числом оборотов одной нити вокруг другой, т. е. величиной твистинга  $Tw$  (от английского *twisting* — закручивание). Если ось двойной спирали — плоский контур, то по рис. 7.9а видно, что  $Tw$  равен порядку зацепления нитей  $Lk$ . Для общего случая Дж. Уайтом (1969) было доказано (см. [23]), что

$$Lk = Tw + W_{\Gamma}, \quad (42.2)$$

где райзинг  $W_{\Gamma}$  (от английского *writhing* — скрючивание) равен

$$W_{\Gamma} = \frac{1}{4\pi} \oint_C \oint_C [dr_1 \times dr_2] \frac{r_{12}}{|r_{12}|^3}; \quad r_{12} = r_1 - r_2. \quad (42.3)$$

Линкинг  $Lk$  есть интеграл Гаусса (11.6) для контуров двух нитей и это топологический инвариант, а  $W_{\Gamma}$  (42.3) есть аналогичный интеграл для одного контура и это не инвариант. Теорема Уайта (42.2) характеризует геометрию замкнутой гладкой двусторонней (т. е. имеющей два края, отвечающие двум нитям ДНК, а не один, как у листа Мёбиуса) полосы.

**42.6. Райзинг есть геометрическая характеристика пространственной формы контура замкнутого полимера.**

Переходя к обсуждению соотношения (42.2), следует прежде всего отметить, что в его левой части стоит топологический инвариант  $Lk$  — величина, принимающая только целые значения. В правой же части фигурируют две геометрические характеристики,  $Tw$  и  $W_{\Gamma}$ , каждая из них в отдельности (в отличие от их суммы) может меняться непрерывно.

Принципиальную важность имеет тот факт, что райзинг (42.3) зависит только от пространственной формы оси двойной спирали (или полосы) и не зависит от того, как именно нити ДНК (или полоса) «навиты» на эту ось. Райзинг можно, следовательно, определить и для однонитового полимера, в том числе формально — и для незамкнутого.

Райзинг — безразмерное число и не меняется при подобном преобразовании контура без изменения его формы.

Райзинг пространственной кривой равен нулю, если кривая имеет плоскость или центр симметрии, — это ясно уже из того факта, что в определение величины  $W_{\Gamma}$  (42.3) входит векторное произведение. Следовательно, райзинг кривой может в известном смысле считаться мерой ее зеркальной асимметрии (или, как говорят, хиральности).

Может показаться, что райзинг является непрерывной функцией от формы кривой. Это не совсем так: связь райзинга с топо-

логическими свойствами проявляется в том, что при изменении формы кривой он меняется непрерывно только до тех пор, пока куски кривой не пересекают друг друга; при пересечениях же райзинг меняется скачком на  $+2$  или на  $-2$  (в зависимости от направления пересечения). Мы предоставляем читателю в качестве упражнения доказать это.

Для полимерной цепи райзинг флуктуирует вместе с конформацией; перейдем теперь к рассмотрению статистических свойств райзинга.

*42.7. Предполагается, что конформационная энтропия кольцевого полимера с зафиксированной топологией является квадратичной функцией райзинга.*

Напомним, что гауссово распределение вероятностей для расстояния между концами обычной линейной идеальной цепи (4.1) связано с тем (п. 8.1), что конформационная энтропия макросостояния с заданным расстоянием между концами пропорциональна квадрату этого расстояния. Широким обобщением этой взаимосвязи является формула Лифшица для конформационной энтропии линейной цепи в состоянии, заданном более детально — распределением сглаженной плотности (§ 9).

Обращаясь к физике кольцевых полимеров, естественно тоже поставить вопрос об их конформационной энтропии. При этом, как и для линейных цепей, мы не должны принимать во внимание объемные эффекты, а также торсионную жесткость. Подчеркнем, что исчерпывающей теории здесь в настоящее время не существует. Тем не менее излагаемые ниже оценочные соображения и данные машинных экспериментов (подробнее см. [23]) создают качественно вполне ясную картину.

Прежде всего очевидно, что конформационная энтропия кольцевого полимера сильно зависит от топологического типа завязанного им узла (т. е. в применении к ДНК — от первого из упомянутых в п. 42.2 топологических инвариантов).

Далее следует условиться о способе определения того макросостояния, конформационная энтропия которого нас будет интересовать. Имея в виду последующий анализ роли торсионной упругости, будем рассматривать макросостояния с заданным значением райзинга. Тогда, как это ясно из аналогии с линейной цепью и расстоянием между ее концами, дело сводится к анализу распределения вероятностей значений райзинга  $P(W_r)$  для бестелесного кольца заданной топологии.

Среднее значение райзинга  $\langle W_r \rangle$  зависит, конечно, от типа узла. Но сразу очевидно, что  $\langle W_r \rangle = 0$  для зеркально-симметричных узлов. В частности, это справедливо для важнейшего случая незаузленного кольца (или, если говорить более строгим языком, тривиального узла). Для зеркально-несимметричного узла  $\langle W_r \rangle \neq 0$ , но  $\langle W_r \rangle$  отличается лишь знаком, совпадая по модулю, для правого и левого вариантов.

Нетривиальное утверждение состоит в том, что распределение

вероятностей для райзинга нормальное:

$$P(W_r) = \text{const} \cdot \exp [-(W_r - \langle W_r \rangle)^2 / 2 \langle (\Delta W_r)^2 \rangle], \quad (42.4)$$

$$\Delta W_r \equiv W_r - \langle W_r \rangle,$$

причем, что принципиально, дисперсия райзинга является линейной функцией длины цепи  $L$  (разумеется, для больших длин):

$$\langle (\Delta W_r)^2 \rangle = cL/l. \quad (42.5)$$

В последней формуле множитель  $l^{-1}$  написан из соображений размерности,  $L/l$  есть число эффективных сегментов в цепи, а  $c$  — безразмерная константа. Строгое доказательство высказанного утверждения пока не найдено; соответственно неизвестны и пределы его применимости. Однако данные машинных экспериментов свидетельствуют о справедливости формул (42.4) и (42.5) во всех реалистических ситуациях и дают оценку  $c \approx 0,1$ .

В сущности, выражения (42.4) и (42.5) означают, что райзинг ведет себя как термодинамически аддитивная величина. Но увидеть это из определения (42.3) трудно. Чтобы понять ситуацию качественно, полезно рассмотреть такой пример. Допустим, что незаузленный контур имеет вид  $M$ -оборотной спирали (в применении к ДНК лучше было бы говорить о «суперспирали») с очень (бесконечно) маленьким шагом (рис. 7.10); концы соединены столь же (бесконечно) короткой перемычкой. Таких контуров

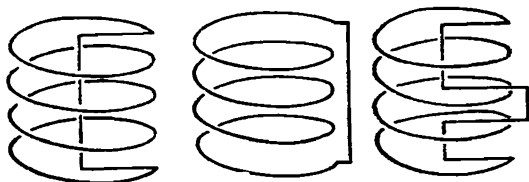


Рис. 7.10. Конформации с различными значениями райзинга для  $M$ -оборотной спирали

существует  $2^M$ , потому что для каждого оборота спирали возможны два направления, другими словами, перемычка может проходить внутри или снаружи каждого витка. Пусть нас интересует распределение райзинга на множестве этих  $2^M$  контуров. Легко понять, что райзинг в данной ситуации равен сумме независимых вкладов от всех  $M$  витков, и каждый из вкладов равен  $+1$  или  $-1$  с одинаковой вероятностью  $1/2$  — поскольку изменение положения перемычки относительно любого витка меняет райзинг на  $\pm 2$ . (Читатель может без большого труда подтвердить сказанное прямым вычислением интеграла (42.3).) Таким образом, получается, что райзинг в данной модельной задаче аддитивен; распределение его при больших  $M$  действительно сводится к нормальному (42.4), причем величина  $\langle W_r^2 \rangle = M$ , т. е. пропорциональна длине цепи — в точном соответствии с формулой (42.5).

Безусловно, реальная суперспираль вовсе не имеет такого вида, как на рис. 7.10 (ср. рис. 7.96), и флуктуации ее имеют по большей части характер нарушений регулярности пространственного расположения супервитков. Приведенный расчет для модели рис. 7.10 следует понимать просто как иллюстрацию. Тем не менее выражения (42.4), (42.5) можно считать справедливыми уже в силу экспериментальных подтверждений тех следствий из них, которые изложены в следующем пункте.

Как уже было сказано, распределение вероятностей райзинга можно интерпретировать в терминах конформационной энтропии:

$$S(Wr) = - (Wr - \langle Wr \rangle)^2 / 2 \langle (\Delta Wr)^2 \rangle. \quad (42.6)$$

По смыслу это соотношение совершенно аналогично формуле (8.1). Как и (8.1), энтропия (42.6) для цепи с персистентным механизмом гибкости (и вообще с любым механизмом гибкости без свободного внутреннего вращения) включает упругую энергию изгибов.

42.8\*. Свободная энергия суперспирального напряжения пропорциональна квадрату плотности супервитков, т. е. имеет место своего рода закон Гука; соответствующий эффективный модуль упругости определяется изгибной и торсионной жесткостью полимера.

Зная конформационную энтропию (42.6), мы можем определить свободную энергию двойной спирали, учитывая ее торсионную жесткость (но по-прежнему пренебрегая объемными взаимодействиями). Действительно, упругая энергия торсионной деформации определяется твистингом и равна, очевидно,

$$E_{tors} = (g/2N) [2\pi (Tw - N/\gamma)]^2, \quad (42.7)$$

поскольку торсионное напряжение должно согласно (42.1) отсутствовать при  $Tw = N/\gamma$ ; здесь  $N$  — число пар оснований,  $g$  — модуль торсионной упругости на одну пару\*), и мы учли, что модуль упругости при последовательном соединении  $N$  «пружин» уменьшается в  $N$  раз (множитель  $2\pi$  в (42.7) связан с определением твистинга).

Следовательно, статистическая сумма цепи в состоянии с заданной топологией, т. е., в частности, с заданным  $Lk$ , равна\*\*)

$$Z = \int \exp(-E_{tors}(Tw)/T) \exp(S(Wr)) \delta(Tw + Wr - Lk) dTw dWr.$$

Вычисление этой статистической суммы элементарно, потому что написанный интеграл гауссов. Чтобы избежать слишком громоздких формул, мы приведем результат только для случая  $\langle Wr \rangle_0 = 0$ , что отвечает незаузленному состоянию двойной спирали или состоянию, в котором двойная спираль образует зеркально-симметричный узел (символ  $\langle \dots \rangle_0$  означает здесь усреднение без учета торсионной жесткости, т. е. при  $g = 0$ , что и подразумевается в формуле (42.6) и выше; это соответствует так называемой ДНК

\*) Определение  $g$  таково: поворот двух соседних пар на угол  $\varphi$  относительно друг друга требует энергии  $(1/2)g(\varphi - 2\pi/\gamma)^2$ , где  $2\pi/\gamma$  — угол между соседними парами оснований в ненапряженной двойной спирали; реально в ДНК  $g \approx 110$  ккал/(моль·рад), т. е.  $g/T \approx 200$  рад<sup>-1</sup> при комнатной температуре. Соответствующая среднеквадратичная флуктуация угла спирального вращения соседних пар оснований равна  $\Delta\varphi = (T/g)^{1/2} \approx 0,07 \approx 4^\circ$ .

\*\*\*) Это есть интеграл по конформациям. Но из всех конформационных переменных торсионная энергия  $E_{tors}$  зависит только от райзинга. Поэтому удобно выбрать райзинг за одну из обобщенных координат. С этой точки зрения  $P(Wr)$  есть якобиан перехода к таким координатам.

с однонитевым разрывом, в которой одна из нитей замкнута в кольцо, что фиксирует топологию, а другая имеет разрыв, что делает свободной торсионную релаксацию). Результат есть

$$\mathcal{F} = -T \ln Z = \frac{\tau^2}{2L} \frac{T \cdot l_{\text{tors}}}{1 + cl_{\text{tors}}/l}. \quad (42.8)$$

Мы использовали здесь обозначение  $l_{\text{tors}}$  для величины, которую естественно назвать «эффективным торсионным сегментом»:

$$l_{\text{tors}} = 4\pi^2 (g/T) (L/N), \quad (42.9)$$

где  $L/N$  — та длина двойной спирали, которая приходится на одну пару оснований. Выражение (42.9) естественно сравнить с формулой (2.9), выражающей обычный эффективный сегмент через модуль изгиба персистентной цепи. По смыслу  $l_{\text{tors}}$  есть та длина, на которой угол флуктуационного кручения становится порядка единицы. Реально в ДНК  $L/N \approx 0,34$  нм и  $l_{\text{tors}} \approx 2600$  нм,  $l \approx 100$  нм.

Главное в результате \*) (42.8) то, что  $\mathcal{F} \sim \tau^2$ . Мы уже говорили, что суперспиральное состояние напряженное;  $\tau$  с этой точки зрения можно трактовать как величину деформации. При этом  $\mathcal{F} \sim \tau^2$  означает, что возникающее напряжение линейно нарастает с ростом суперспиральной деформации — т. е. справедлив закон Гука. Выражение в квадратных скобках представляет собой соответствующий эффективный упругий модуль.

**42.9.** *Соотношение изгибной и крутильной упругости определяет, какая часть сверхвитков реализуется в осевой закрутке нитей и какая — в росте райзинга, т. е. закручивании двойной спирали как целого в пространстве.*

Если бы торсионная жесткость была очень велика, то крутильные флуктуации были бы невозможны, т. е. получилось бы  $T\omega = N/\gamma$ . При этом обязательно  $W\tau = Lk - N/\gamma = \tau$ , и это означает, что флуктуации цепи были бы ограничены только конформациями с фиксированным райзингом — эти конформации отвечают суперспирали с  $\tau$  витками.

Наоборот, если бы изгибная жесткость была очень велика, то цепь приняла бы конформацию с наименьшей возможной кривизной, т. е. (для незаузленной ситуации) форму плоской окружности. При этом получилось бы  $W\tau = 0$ , и поэтому  $T\omega = N/\gamma = \tau$ , т. е. все сверхвитки идут на раскручивание (или дополнительное закручивание в гипотетическом случае  $\tau > 0$ ) самой двойной спирали.

В общем случае произвольной торсионной жесткости  $g$  очевидно соотношение для общего числа сверхвитков (42.1)

$$\langle W\tau \rangle_g + \langle T\omega - N/\gamma \rangle_g = \tau,$$

\*) Исторически формула (42.8) была не выведена, а найдена экспериментально: в присутствии достаточного количества топоизомераз в ДНК устанавливается равновесное больцмановское распределение  $\exp(-\mathcal{F}/T)$  по топоизомерам, т. е. по  $\tau$ , и его можно наблюдать. Именно таким путем было найдено значение  $l_{\text{tors}}$  или  $g$  (М. Д. Франк-Каменецкий и др., 1979).

и необходимо выяснить, как распределяются сверхвитки между крутильными и конформационными. Обратившись к формуле (42.8), легко понять, что

$$\langle W_T \rangle_g = (1/Z) \int \exp(-E_{tors}/T) \exp S \cdot \delta(Tw + W_T - Lk) W_T d Tw d W_T.$$

Опуская простые вычисления, получим (при  $\langle W_T \rangle_0 = 0$ )

$$\frac{\langle W_T \rangle_g}{\langle Tw - N/\gamma \rangle_g} = \frac{c t_{tors}}{l} \approx 2,7$$

в полном соответствии с качественными соображениями, приведенными выше.

**42.10.** *Обусловленное отрицательной суперспирализацией напряжение может привести к перестройке вторичной структуры некоторых участков ДНК с особыми последовательностями.*

Мы уже говорили, что отрицательная суперспирализация, действующая в направлении раскручивания нитей двойной спирали, могла бы привести не только к торсионному напряжению и пространственному изгибанию, но и к перестройке вторичной структуры. Как правило, суперспиральное напряжение недостаточно для разрушения вторичной структуры, хотя, конечно, переход спираль — клубок даже небольшой части длины молекулы мог бы полностью снять напряжение. В действительности, однако, суперспиральное напряжение может быть снято не только разрушением, но и перестройкой вторичной структуры.

Например, очевидно, что уменьшению суперспирализации способствует переход части длины из правого *B*-спирального в левое *Z*-спиральное состояние (см. п. 39.3). Механика *Z*-формы ДНК такова, что указанный переход термодинамически выгоден и действительно происходит лишь в тех отрезках, где чередуются пуриновые и пиримидиновые нуклеотиды.

Другая возможность требует для своей реализации весьма специального участка первичной структуры, а именно упоминавшегося в п. 38.1 палиндрома (перевертыша). Расплетение такого участка оказывается энергетически выгодным, потому что его расплетенные нити могут после этого спирализоваться каждая на себя с образованием структуры типа креста. Конечно, палиндром должен быть для этого весьма длинным. Существуют и другие неканонические структуры, способные образоваться в определенных участках ДНК.

## § 43. Глобулярные третичные структуры ДНК

**43.1.** *Гигантские молекулы ДНК в биологических системах находятся в очень сложном глобулярном состоянии.*

Даже по полимерным масштабам молекулы ДНК бывают очень велики — часто достигают  $10^9$  пар оснований, что отвечает контурной длине  $\sim 10^8$  нм. Поскольку статистический сегмент двойной спирали  $\sim 10^2$  нм, то размер гауссова клубка такой ДНК был

бы порядка  $10^5$  нм. Между тем реально в биологических системах ДНК бывает упакована в объеме с линейными размерами  $\sim 10^2$  нм; собственный объем двойной спирали при длине  $10^8$  нм отвечает шару радиуса тоже  $\sim 10^2$  нм. Ясно, следовательно, что реальная упаковка ДНК соответствует глобулярному состоянию. Но глобула эта очень сложна, ее структура имеет много промежуточных (между двойной спиралью и глобулой в целом) иерархических уровней. Например, простейший из них есть так называемая нуклеосома — белковая частица размером порядка нескольких нанометров, на которую, как нить на катушку, намотана двойная спираль ДНК (двойная спираль, как единая «провоолока», делает два-три оборота вокруг «катушки»). Нуклеосомы, в свою очередь, объединены в структуры следующего уровня и т. д. Существенно при этом, во-первых, что белки — сами тоже макромолекулы — в хроматине играют роль мелкомасштабных скрепок и, во-вторых, что хроматин является динамичной функционирующей системой, обеспечивающей репликацию ДНК, ее транскрипцию и т. д. Очевидно, что для первоначального физического исследования требуется найти более простую модельную систему.

**43.2.** *Хотя двойная спираль ДНК жесткая и заряженная, существуют растворители, в которых ей выгодно быть в глобулярном состоянии; эффективно сжимает ДНК добавление в раствор цепей другого гибкого полимера; для глобул ДНК характерна торообразная форма и жидкокристаллическое внутреннее строение.*

Напрашивающейся первой моделью конденсированного состояния является просто глобула, которую должна формировать двойная спираль как целое в плохом растворителе. Но подобрать растворитель для этой цели не просто — не только потому, что звенья ДНК отрицательно заряжены и сильно отталкиваются, а двойная спираль весьма жестка на изгиб \*), но и потому, что желательно по возможности предотвратить влияние особенностей растворителя на внутреннюю микроструктуру глобулы. Обе эти проблемы наиболее эффективно можно решить, если в качестве растворителя для ДНК использовать разбавленный или полуразбавленный раствор другого полимера, гибкого и не притягивающегося к ДНК. Несмешиваемость жесткого и гибкого полимеров приведет в этой ситуации к глобулизации двойной спирали. При этом из возникающей глобулы будут вытеснены практически все гибкие цепочки, потому что в глобуле ДНК каждое звено гибкой цепи было бы окружено невыгодными контактами и, следовательно, термодинамический выигрыш вытеснения из глобулы ДНК гибкой цепи пропорционален числу звеньев в ней, тогда как энтропийный проигрыш вытеснения не больше величины порядка единицы на всю цепь. Можно сказать, что сжатие ДНК обусловлено осмоти-

---

\*) Увеличение изгибной жесткости удаляет точку перехода клубок — глобула от  $\theta$ -точки, т. е. затрудняет глобулизацию даже для длинной цепи (большой глобулы) (21.8); тем более это касается цепей реальной умеренной длины, где размер глобулы сопоставим с эффективным сегментом и где глобулизация требует очень существенного изгибания цепочки.

ческим давлением клубков гибкого полимера на «стенки» глобулы (рис. 7.11). Отсутствие клубков внутри глобулы обеспечивает их «невмешательство» в ее внутреннюю структуру.

Правильное представление о самой глобуле в этой ситуации можно получить, считая двойную спираль ДНК персистентным (червеобразным) полимером. Анализ показывает, что ДНК не чрезмерной длины образует глобулу в виде тора; расположение молекулы в торообразной глобуле ясно из рис. 7.12. Видно, что элементы глобулы являются с локальной точки зрения участками ориентационно-упорядоченной, т. е. жидкокристаллической, фазы.

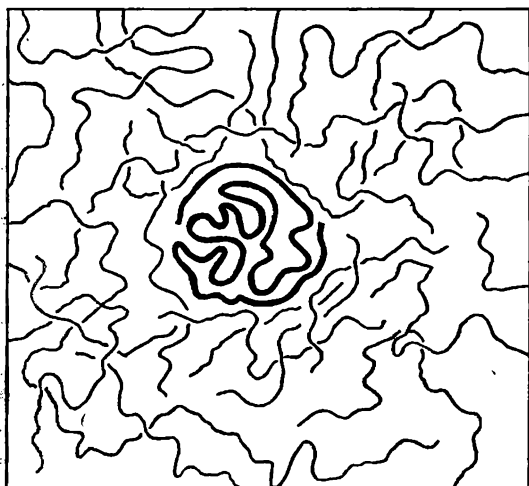


Рис. 7.11. Глобулярное состояние жесткой полимерной цепи в растворе гибких

Существуют также способы глобулизовать ДНК с помощью умеренно длинных цепочек, содержащих по несколько положительно заряженных звеньев (например, это могут быть белки с подходящей

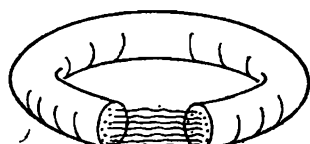


Рис. 7.12. Торообразная глобула

первичной структурой). Такие цепи, образуя солевые связи с отрицательно заряженными звеньями ДНК, играют роль сшивок между ее удаленными участками. Однако внутренняя структура глобул в этом случае сильно зависит от природы самих сшивок.

В заключение отметим, что роль топологических ограничений и крутильной жесткости в картине коллапса и структуре глобулы для кольцевой замкнутой ДНК в настоящее время мало исследована.

#### § 44. Третичные структуры белков

Большая часть белков функционирует в клетке в глобулярном состоянии—соответственно они называются глобулярными белками. По-видимому, глобулярные белки—сложнейшие из известных молекул. Типичные длины белковых цепей от  $10^2$  до  $10^4$  звеньев, соответственно размеры белковых глобул от единиц до десятков нанометров. Следует сразу же подчеркнуть, что современные физические представления о глобулярных белках далеко не имеют



исчерпывающего характера. Исследователи сталкиваются здесь с тонкими и до конца не разрешенными вопросами о пределах применимости механического и статистического описаний, поскольку поведение глобулярных белков имеет как механические, так и статистические черты. Для экспериментального изучения глобулярных белков привлекается практически весь арсенал методов молекулярной физики и биохимии.

Мы коснемся свойств глобулярных белков лишь относительно кратко, обращая внимание в основном на полимерный аспект. Для дальнейшего ознакомления рекомендуем книги [9, 47, 48].

**44.1. Нативная структура каждого глобулярного белка включает вполне определенное расположение цепи в пространстве, и эта структура обладает свойством самоорганизации.**

Самая яркая и непривычная для физики особенность глобулярных белков — однозначность их пространственной структуры в нативном (т. е. природном) состоянии. Это означает, что все глобулы данного белка, т. е. все полипептидные цепочки с данной первичной структурой, вполне одинаковы по третичной структуре. Конечно, такое свойство далеко не сводится просто к малости флуктуаций в обычной глобуле (п. 7.2 и 20.1), где слабо флуктуируют только такие грубые черты пространственной структуры, как плотность, размеры и т. п. В нативном же состоянии белковой глобулы однозначно определен весь пространственный ход полипептидной цепи, другими словами, с точностью до тепловых колебаний фиксированы координаты многих ( $\sim N$ , где  $N$  — степень полимеризации) атомов.

Для многих белков экспериментально установлено и считается достаточно общим фактом, что помещение полипептидной цепочки в надлежащие внешние условия (температура, рН и т. п.) приводит к самопроизвольному формированию «правильной» нативной пространственной структуры. Это явление называется самоорганизацией; оно играет принципиальную роль в существующих физических представлениях о биологическом функционировании белков, потому что определенность функции белка объясняется именно однозначной определенностью его пространственной структуры.

Поместив белковую глобулу в «плохие» внешние условия, можно, конечно, разрушить нативную структуру — это явление называется денатурацией. Денатурацию можно вызвать нагреванием, изменением рН раствора (т. е. заряжая звенья белка) или введением в раствор молекул, ослабляющих гидрофобный эффект («денатуранта»). При денатурации белок утрачивает свою способность функционировать (например, лишается каталитической активности, если речь идет о белке-ферменте). Часто, однако, денатурация имеет обратимый характер — вернув денатурированный белок в подходящую среду, можно повторить процесс самоорганизации, который в этой связи называют также ренатурацией.

Однозначность пространственной структуры в определенном смысле роднит белковую глобулу с кристаллом. Но если говорить об этой аналогии, то следует иметь в виду только сам факт одно-

значной определенности структуры кристалла, но ни в коем случае не ее пространственную периодичность. Напротив, пространственная структура любой белковой глобулы, поскольку она состоит из разнотипных аминокислотных остатков, в высшей степени геометрически неоднородна и нерегулярна. По этому признаку белковая глобула может быть до некоторой степени уподоблена известным в физике неупорядоченным системам — например, стеклам.

Напомним, однако, что стеклом в физике называется вещество, замороженное в неравновесном состоянии; обладая гигантским временем релаксации, гораздо большим, чем время любого разумного физического эксперимента или наблюдения, стекло «запоминает» ту флуктуационную структуру, которая сложилась в нем случайно в момент приготовления. Плавление и повторное застывание приводит к полному обновлению микроструктуры, т. е. потере «памяти». Именно по причине неравновесности структура стекла неупорядоченная, т. е. может реализоваться множеством разных способов; с термодинамической точки зрения можно сказать, что энтропия стекла остается отличной от нуля вплоть до нулевой температуры.

Выше мы упоминали об аналогии первичной структуры биополимеров со стеклособразной. Эта аналогия действительно полная \*) (хотя малоинтересная и малоплодотворная), так как время релаксации относительно перестроек первичной структуры необозримо, а разрушение первичной структуры ведет к полной утрате «памяти» (в данном случае — линейной памяти). Сходство же третичной структуры со структурой стекла ограничивается только самим фактом нерегулярности, поскольку способность к самоорганизации означает, что третичная структура не забывается при денатурации.

Вместе с тем свойство самоорганизации не означает, что нативная третичная структура обязательно отвечает полному термодинамическому равновесию с фиксацией только линейной памяти. Действительно, статистическая система, у которой все  $N$  частиц различны (ведь даже одинаковые аминокислоты почти наверняка различаются соседями по цепи!), имеет экспоненциально ( $\sim \exp N$ ) много структур и соответственно для их перебора требуется недостижимое, экспоненциально большое время. Следует поэтому думать, что нативное состояние отвечает такому минимуму свободной энергии, который, возможно, не совпадает с абсолютным, но который достаточно устойчив с термодинамической точки зрения (т. е. окружен достаточно высокими энергетическими барьерами) и достаточно легко и устойчиво доступен с кинетической точки зрения.

**44.2. Флуктуационное тепловое движение атомов в нативной белковой глобуле не нарушает однозначности третичной структуры; времена релаксации некоторых возмущений в белках очень велики.**

---

\*) Речь здесь идет только об уже синтезированной цепи; образование первичной структуры, конечно, вовсе не случайно, а определяется биосинтезом.

Строгая определенность нативной структуры, конечно, вовсе не подразумевает отсутствие в ней флуктуаций. Более того, флуктуационные движения и движения при деформации (например, вызываемой адсорбцией на глобуле какой-либо меньшей молекулы) очень важны для многих биологических процессов. Например, каталитический центр некоторых ферментов находится в глубине достаточно узкого «кармана», вход субстрата и выход продукта происходят в этих случаях диффузионным путем, т. е. за счет подвижности тех или иных элементов третичной структуры.

Однако по сравнению с обычными конденсированными средами — кристаллами, аморфными телами и т. п. — белковые глобулы обладают весьма своеобразным характером флуктуаций и движений. Например, некоторые дефекты типа перестановки атомов в белковой глобуле начисто запрещены из-за топологических ограничений на проход друг сквозь друга участков цепи. Существует и еще ряд типов возмущений, которые из-за кинетических ограничений практически не встречаются в белках или встречаются очень редко — гораздо реже, чем в меру своей энергии активации они встречались бы в равновесии.

Сложная природа движений в белковой глобуле приводит к тому, что некоторые из них характеризуются гигантскими релаксационными временами до сотен миллисекунд, обычно совершенно не характерными для объектов таких скромных размеров.

Необходимо подчеркнуть, что флуктуации не нарушают однозначной определенности третичной структуры. Даже если амплитуды некоторых движений относительно велики, они все равно не меняют существенных черт третичной структуры, связанных, например, с топологией цепи, с относительным расположением блоков вторичной структуры и т. п. Другими словами, конформационная энтропия белковой глобулы в нативном состоянии очень мала.

*44.3. Компактность белковой глобулы обеспечивается в основном гидрофобным эффектом; гидрофобные звенья располагаются в основном внутри глобулы, гидрофильные — на поверхности.*

Как правило, около половины всех аминокислот глобулярного белка относятся к классу гидрофобных (п. 37.5). Невыгодность их контакта с водой в случае клубкового состояния цепочки является главной причиной термодинамической выгоды глобулярного состояния.

В связи с этим простейшая модель белковой цепи использует грубое представление о звеньях двух сортов — гидрофобных и гидрофильных. В рамках этой модели легко, прежде всего, понять, что в белковой глобуле должно иметь место своего рода внутриглобулярное расслоение: если представить себе, что гидрофобным звеньям строго запрещен контакт с водой, а гидрофильным, наоборот, запрещена изоляция от нее, то станет сразу ясно, что глобула должна состоять из сплошного гидрофобного ядра и окружающей его гидрофильной оболочки (монослоя).

Полезно обратить внимание, что гидрофобное ядро глобулы

по природе стабильности аналогично взвешенной в воде масляной капле.

Реально разделение глобулы на гидрофобное ядро и гидрофильную оболочку далеко не строгое, но в качестве первого приближения такое представление разумно. Более того, оно позволяет дать первоначальную примитивную оценку взаимосвязи грубых характеристик первичной и третичной структур белка. Покажем это. Допустим, что цепь содержит  $N$  звеньев, из них  $(1 - \vartheta)N$  гидрофобных и  $\vartheta N$  гидрофильных. Допустим далее, что каждое звено независимо от сорта в глобуле занимает объем  $(4/3)\pi r^3$ , так что объем глобулы равен  $V = (4/3)\pi r^3 N$ . Если площадь поверхности глобулы обозначить через  $A$ , то объем гидрофильного слоя будет равен  $2Ar$ ; но эта же величина должна получиться при умножении числа гидрофильных звеньев на объем одного звена, откуда немедленно получается

$$\vartheta = 2Ar/V. \quad (44.1)$$

Доля гидрофильных звеньев  $\vartheta$  характеризует первичную структуру, а отношение поверхности к объему — форму глобулы, т.е. третичную структуру; соотношение (44.1) дает искомую оценочную связь между ними.

Предположим, например, что глобула шарообразная, тогда  $A = 4\pi R^2$ ,  $V = (4/3)\pi R^3$  и (44.1) дает  $\vartheta = 6N^{-1/3}$ . Если в реальной цепочке  $\vartheta$  несколько больше  $6N^{-1/3}$ , то глобула должна иметь сплюснутую форму (у нее площадь поверхности больше, чем у шара того же объема); если  $\vartheta$  несколько меньше, чем  $6N^{-1/3}$ , то форма глобулы должна быть вытянутой (у нее площадь понижена). Если же  $\vartheta$  сильно отличается от  $6N^{-1/3}$ , то обсуждаемая структура становится невозможной: при  $\vartheta \gg 6N^{-1/3}$  глобулизация вообще невыгодна (почти вся цепь гидрофильна); при  $\vartheta \ll 6N^{-1/3}$  гидрофобные звенья при глобулизации оказались бы на поверхности, поэтому цепь формирует ожерелье из нескольких небольших глобул (так называемая четвертичная или доменная структура).

Подчеркнем: в приведенных рассуждениях и оценках очень существенно использован тот факт, что для белковых молекул  $N$  конечно и не очень велико; действительно, если, например,  $\vartheta = 0,6$  и  $\vartheta = 6N^{-1/3}$ , то  $N = 10^3$ .

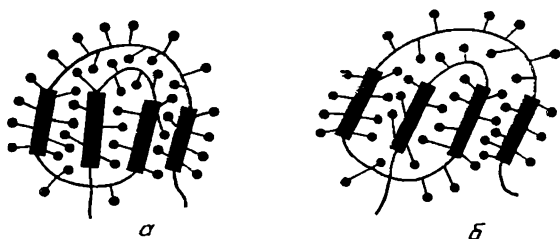
**44.4. Глобула представляет собой систему жестких блоков вторичной структуры, их поверхности «утыканы» боковыми группами аминокислот, ван-дер-ваальсовы взаимодействия боковых групп соседних блоков фиксируют детали третичной структуры.**

В гидрофобном ядре белковой глобулы нет или почти нет молекул воды; соответственно они не конкурируют за водородные связи, и поэтому для находящихся в ядре участков цепи термодинамически очень выгодно образование вторичной структуры. Энергия стабилизации вторичной структуры такова, что соответствующие отрезки  $\alpha$ -спиралей или  $\beta$ -листов ведут себя в ядре глобулы как практически неразрушаемые и весьма жесткие блоки. Какая именно вторичная структура,  $\alpha$  или  $\beta$ , возникает на данном участ-

ке цепи, зависит как от первичной структуры этого участка, так и от третичной структуры целого белка. Дело в том, что элементы вторичной структуры в глобулярных белках невелики, они включают реально не более двух десятков звеньев — несколько единиц витков  $\alpha$ -спирали или складок  $\beta$ -структуры. Физически эти длины определяются не только первичной структурой, т. е. не только теми факторами, которые мы обсуждали в п. 39.1, но и третичной структурой: ясно, что слишком длинные элементы вторичной структуры не будут «помещаться» внутри гидрофобного ядра и потому окажутся невыгодными.

Среди аминокислот есть такие (например, пролин), вблизи которых полипептидная цепь легко изгибается (потому что объем

Рис. 7.13. Схематическое изображение белковой глобулы как системы жестких блоков вторичной структуры с прикрепленными боковыми группами в нативном (а) и расплавленном (б) состояниях



боковой группы невелик); содержащие их участки, как правило, не встраиваются во вторичную структуру и образуют перемычки между блоками. Другие участки образуют вторичную структуру того или иного типа. При конкретном расчете вторичной структуры реального белка влияние со стороны третичной структуры может быть грубо учтено введением действующего на звенья эффективного внешнего поля (ямы) надлежащей конфигурации (ср. п. 6.2). Путь решения возникающей проблемы в принципе ясен, но соответствующие переходные матрицы сложны из-за наличия разных типов вторичной структуры и неоднородности внешних полей; к тому же принципиальна некоммутативность матриц для звеньев разных типов (п. 41.5). Тем не менее перемножение этих матриц выполнимо на современном компьютере, и в настоящее время проблема расчета вторичных структур реальных белков в принципе решена (О. Б. Птицын, А. В. Финкельштейн, 1980).

Число блоков вторичной структуры в одной глобуле невелико — как правило, около десяти. Ясно поэтому, что многие из них, а иногда и все, хотя бы одной своей стороной выходят на поверхность глобулы. Соответственно гидрофобные и гидрофильные звенья должны чередоваться в первичной структуре так, чтобы элементы вторичной структуры, выходящие на поверхность, состояли преимущественно из гидрофобных звеньев, а элементы, находящиеся внутри глобулы, — из гидрофильных. Таким образом, микрорасслоение в белковой глобуле осуществляется с участием вторичной структуры (рис. 7.13).

Небольшие перемещения жестких блоков в ядре глобулы практически не влияют на «энергию гидрофобного взаимодействия»,

т. е. на выигрыш свободной энергии по сравнению с размещением всех звеньев в воде, если только исключается попадание воды внутрь ядра, т. е. если «щели» остаются меньше размера молекулы воды ( $\sim 0,3$  нм).

Как уже говорилось в п. 39.1, поверхности блоков вторичной структуры образованы боковыми группами аминокислот. Следовательно, для реального белка со сложной первичной структурой эти поверхности тоже сложны и нерегулярны. Поэтому описанные выше малые смещения блоков, не существенные для гидрофобного эффекта, крайне существенны для определения энергии короткодействующих ван-дер-ваальсовых взаимодействий непосредственно между боковыми группами. Тем самым, ясно, что эти взаимодействия способны обеспечить «тонкую настройку» всех деталей нативной третичной структуры.

Следует отметить также, что ядра белковых глобул по плотности упаковки и отсутствию «пустых мест» близки к обычным молекулярным кристаллам.

**44.5.** *Электростатические взаимодействия играют существенную роль только вдали от изоэлектрической точки данного белка; заряженные звенья располагаются только на поверхности глобулы.*

Если рН раствора далек от изоэлектрической точки (п. 37.4) белка, то многие звенья оказываются одноименно заряженными, и можно ожидать, что их отталкивание приведет к ослаблению устойчивости глобулы или даже к ее переходу в клубок. Нетрудно оценить электростатическую энергию глобулы.

Прежде всего отметим, что заряженные звенья не могут располагаться внутри белковой глобулы, потому что диэлектрическая проницаемость неполярного ядра глобулы (несколько единиц) гораздо меньше, чем у воды ( $\epsilon \approx 80$ ), — расталкивание зарядов внутри глобулы было бы слишком сильным. Считая распределение зарядов по поверхности равномерным, получим исковую оценку электростатической энергии глобулы:

$$E_{el} = (Q^2/\epsilon R) [1 + (R/r_D)]^{-1},$$

где  $Q$  — заряд глобулы,  $R$  — ее радиус, а  $r_D$  — дебаевский радиус растворителя (обычно  $r_D \sim 1$  нм). Заряд  $Q$  зависит от рН среды,  $Q$  (рН); увеличение заряда при удалении от изоэлектрической точки (в любую сторону) ведет к росту  $E_{el}$  и в конечном счете к денатурации глобулы.

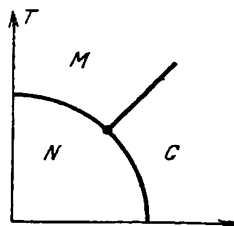
**44.6.** *Диаграмма состояний белковой молекулы наряду с клубковым и нативным глобулярным включает также расплавленное глобулярное состояние.*

Экспериментальное исследование показало, что денатурация глобулярных белков проходит весьма резко и сопровождается большим скачком энтропии — порядка единицы энтропии на аминокислотный остаток (т. е. теплота перехода  $\sim T$  на остаток). Мы знаем, что таким может быть переход глобула — клубок (§ 22) или переход глобула — глобула, связанный с перестройкой внут-

ренной микроструктуры ядра (§ 22). Из экспериментов известно, что реализоваться могут обе эти возможности.

В частности, тепловая денатурация при повышении температуры должна происходить по механизму перехода глобула—глобула, поскольку при нагревании гидрофобный эффект не ослабляется (см. п. 375) и, следовательно, компактность глобулы не должна нарушаться. Действительно, опыт показывает, что при этом процессе не очень существенно увеличивается объем молекулы и, как правило, не сильно изменяется вторичная структура, т. е. гидрофобное ядро остается почти не доступным для воды. Также денатурированное состояние глобулы называют расплавленным. Отличие расплавленной глобулы от нативной в том, что

Рис. 7.14. Схематическая диаграмма состояний белка: *N*-, *M*-состояния нативной и расплавленной глобулы, *C*-состояние клубка. По оси абсцисс откладывается концентрация денатурирующей компоненты растворителя



благодаря небольшому увеличению объема и расстояния между блоками вторичной структуры существенно проигрывается энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий боковых групп аминокислот, принадлежащих разным блокам, но одновременно выигрывается энтропия за счет растормаживания вращений и колебаний тех же боковых групп. Конкуренция этих двух факторов и обуславливает возможность плавления—фазового перехода первого рода в структуре ядра белковой глобулы. Характерный график  $\mu^*(n)$  для этой ситуации приведен на рис. 3.11а.

Следует подчеркнуть необычность такого единого фазового перехода для гетерогенной системы. Например, обычные твердые растворы плавятся совершенно иначе—путем предварительного выплавления наиболее легкоплавкой композиции (эвтектики). Здесь уместна также аналогия с переходом спираль—клубок (§ 41), где гетерогенность и поэтапное плавление расширяют область перехода на порядок. Причина кооперативности плавления глобулы—в факте неразрушимости блоков вторичной структуры: уменьшение плотности возможно только за счет раздвижки целых блоков, а при этом неизбежно «выплавляются» остатки всех сортов; энтропия же движений разных блоков ничтожна, потому что число их невелико ( $\sim 10$ ).

Разумеется, в молекуле белка может происходить также и переход глобула—клубок. Например, он неизбежен при достаточном увеличении заряда глобулы за счет удаления от изоэлектрической точки. Также должна разрушаться глобулярная фаза и в том случае, если в растворе увеличивать концентрацию какого-либо «денатуранта»—вещества, ослабляющего гидрофобный эффект.

Изложенные соображения резюмированы на рис. 7.14, где ка-

чественно изображена типичная диаграмма состояний молекулы белка.

*44.7. Процесс самоорганизации третичной структуры глобулярного белка протекает в две стадии: сначала быстро происходит переход клубок—глобула, затем медленно в глобуле формируется нативная структура.*

Обращаясь к динамике процесса самоорганизации, следует сразу же подчеркнуть, что полное его понимание в настоящее время не достигнуто. Тем не менее некоторые качественные обстоятельства считаются достаточно ясными.

Прежде всего, для надежности самоорганизации необходимо, чтобы процесс, начавшись с клубковой цепи, мог идти одновременно во всех ее участках. В частности, это означает, что на самой ранней стадии процесса должна формироваться вторичная структура. Конечно, может быть, что первоначально формируемая вторичная структура не совпадает с нативной, и она должна тогда перестраиваться на дальнейших стадиях процесса.

Естественный следующий шаг процесса—общая компактизация цепи с образованием гидрофобного ядра. Таким образом, промежуточным этапом на пути самоорганизации является состояние глобулярное, но еще не нативное. Предполагается, что это—состояние расплавленной глобулы.

Наконец, финальная стадия самоорганизации—фиксация всех деталей третичной структуры в уже компактном глобулярном состоянии. По-видимому, именно эта стадия занимает наибольшее время. Теория самоорганизации глобулярного белка должна включать ответы на два вопроса: а) как описать в терминах статистической физики динамику перехода клубок—глобула, при котором возникает правильная по грубым чертам третичная структура (топология хода цепи и т. п.) и б) как предсказать все детали третичной структуры (координаты почти всех атомов) для цепочки с заданной первичной структурой и уже возникшей грубой структурой глобулы? Создание такой теории—дело будущего.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Flory P.* Principles of Polymer Chemistry.—Ithaca: Cornell University Press, 1953.
2. *Волькенштейн М. В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей.— М.— Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
3. *Биришпейн Т. М., Птицын О. Б.* Конформации макромолекул.— М.: Наука, 1964.
4. *Флори П.* Статистическая механика цепных молекул.— М.: Мир, 1971.
5. *Yatawaha H.* Modern Theory of Polymer Solutions.— N. Y.: Harper and Row, 1971.
6. *Волькенштейн М. В.* Молекулярная биофизика.— М.: Наука, 1975.
7. *Волькенштейн М. В.* Биофизика.— М.: Наука, 1988.
8. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров.— М.: Мир, 1982.
9. *Кантор Ч., Шиммел П.* Биофизическая химия.— М.: Мир, 1984.
10. *Готтлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е.* Физическая кинетика макромолекул.— Л.: Химия, 1986.
11. *Doi M., Edwards S. F.* Theory of Polymer Dynamics.— N. Y.: Academic Press, 1986.
12. *Дашевский В. Г.* Конформационный анализ макромолекул.— М.: Наука, 1987.
13. *Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А.* Стеклование полимеров.— Л.: Химия, 1987.
14. *Des Cloiseaux J., Jannink G.* Polymeres en solution.— Paris: Les Editions de Physique, 1987.
15. *Кендрью Д.* Нить жизни.— М.: Мир, 1968.
16. *Тригор Л.* Введение в науку о полимерах.— М.: Мир, 1973.
17. *Франк-Каменецкий М. Д.* Самая главная молекула.— М.: Наука, 1988.
18. *Гроссберг А. Ю., Хохлов А. Р.* Физика цепных молекул.— М.: Знание, 1984.
19. *Эскин В. Е.* Рассеяние света растворами полимеров.— М.: Наука, 1973.
20. *Фейнман Р., Хибс А.* Квантовая механика и интегралы по траекториям.— М.: Мир, 1968.
21. *Кроуэлл Р., Фокс Р.* Введение в теорию узлов.— М.: Мир, 1967.
22. *Болтянский В. Г., Ефремович В. А.* Наглядная топология.— М.: Наука, 1982.
23. *Франк-Каменецкий М. Д., Вологодский А. В.* // УФН.— 1981.— Т.134, № 4.— С. 641.
24. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1.— М.: Наука, 1976.
25. *Маттук Р.* Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел.— М.: Мир, 1959.
26. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений.— М.: Мир, 1980.
27. *Соколов И. М.* // УФН.— 1986.— Т.150, № 2.— С.221.
28. *Лифшиц И. М.* // ЖЭТФ.— 1968.— Т. 55, № 6.— С. 2408.
29. *Паташинский А. З., Покровский В. Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов.— М.: Наука, 1982.
30. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов.— М.: Мир, 1977.
31. *Чандрасекар С.* Жидкие кристаллы.— М.: Мир, 1980.

чественно изображена типичная диаграмма состояний молекулы белка.

*44.7. Процесс самоорганизации третичной структуры глобулярного белка протекает в две стадии: сначала быстро происходит переход клубок—глобула, затем медленно в глобуле формируется нативная структура.*

Обращаясь к динамике процесса самоорганизации, следует сразу же подчеркнуть, что полное его понимание в настоящее время не достигнуто. Тем не менее некоторые качественные обстоятельства считаются достаточно ясными.

Прежде всего, для надежности самоорганизации необходимо, чтобы процесс, начавшись с клубковой цепи, мог идти одновременно во всех ее участках. В частности, это означает, что на самой ранней стадии процесса должна формироваться вторичная структура. Конечно, может быть, что первоначально формируемая вторичная структура не совпадает с нативной, и она должна тогда перестраиваться на дальнейших стадиях процесса.

Естественный следующий шаг процесса—общая компактизация цепи с образованием гидрофобного ядра. Таким образом, промежуточным этапом на пути самоорганизации является состояние глобулярное, но еще не нативное. Предполагается, что это—состояние расплавленной глобулы.

Наконец, финальная стадия самоорганизации—фиксация всех деталей третичной структуры в уже компактном глобулярном состоянии. По-видимому, именно эта стадия занимает наибольшее время. Теория самоорганизации глобулярного белка должна включать ответы на два вопроса: а) как описать в терминах статистической физики динамику перехода клубок—глобула, при котором возникает правильная по грубым чертам третичная структура (топология хода цепи и т. п.) и б) как предсказать все детали третичной структуры (координаты почти всех атомов) для цепочки с заданной первичной структурой и уже возникшей грубой структурой глобулы? Создание такой теории—дело будущего.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P. Principles of Polymer Chemistry.—Ithaca: Cornell University Press, 1953.
2. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей.— М.— Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
3. Бириштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул.— М.: Наука, 1964.
4. Флори П. Статистическая механика цепных молекул.— М.: Мир, 1971.
5. Yatahawa H. Modern Theory of Polymer Solutions.— N. Y.: Harper and Row, 1971.
6. Волькенштейн М. В. Молекулярная биофизика.— М.: Наука, 1975.
7. Волькенштейн М. В. Биофизика.— М.: Наука, 1988.
8. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров.— М.: Мир, 1982.
9. Кантор Ч., Шиммель П. Биофизическая химия.— М.: Мир, 1984.
10. Готтлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. Физическая кинетика макромолекул.— Л.: Химия, 1986.
11. Doi M., Edwards S. F. Theory of Polymer Dynamics.— N. Y.: Academic Press, 1986.
12. Дашевский В. Г. Конформационный анализ макромолекул.— М.: Наука, 1987.
13. Ростиашили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Стеклование полимеров.— Л.: Химия, 1987.
14. Des Cloiseaux J., Jannink G. Polymeres en solution.— Paris: Les Editions de Physique, 1987.
15. Кендрью Д. Нить жизни.— М.: Мир, 1968.
16. Трилор Л. Введение в науку о полимерах.— М.: Мир, 1973.
17. Франк-Каменецкий М. Д. Самая главная молекула.— М.: Наука, 1988.
18. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Физика цепных молекул.— М.: Знание, 1984.
19. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров.— М.: Наука, 1973.
20. Фейнман Р., Хибс А. Квантовая механика и интегралы по траекториям.— М.: Мир, 1968.
21. Кроуэлл Р., Фокс Р. Введение в теорию узлов.— М.: Мир, 1967.
22. Болтянский В. Г., Ефремович В. А. Наглядная топология.— М.: Наука, 1982.
23. Франк-Каменецкий М. Д., Вологодский А. В. // УФН.— 1981.— Т. 134, № 4.— С. 641.
24. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1.— М.: Наука, 1976.
25. Маттук Р. Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел.— М.: Мир, 1959.
26. Ма Ш. Современная теория критических явлений.— М.: Мир, 1980.
27. Соколов И. М. // УФН.— 1986.— Т. 150, № 2.— С. 221.
28. Лифшиц И. М. // ЖЭТФ.— 1968.— Т. 55, № 6.— С. 2408.
29. Паташинский А. Э., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов.— М.: Наука, 1982.
30. Де Жен П. Физика жидких кристаллов.— М.: Мир, 1977.
31. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы.— М.: Мир, 1980.

32. Сонин А. С. Введение в физику жидких кристаллов.— М.: Наука, 1983.
33. Семенов А. Н., Хохлов А. Р. // УФН.—1988.— Т. 156, № 3.—С. 427.
34. Майер Дж., Гепперт-Майер М. Статистическая механика.— М.: Мир, 1980.
35. Трелоар Л. Физика упругости каучука.— М.: ИИЛ, 1953.
36. Oosawa F. Polyelectrolytes.— N. Y.: M. Dekker, 1971.
37. Климонтович Ю. Л. Статистическая физика.— М.: Наука, 1982.
38. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика.— М.: Наука, 1986.
39. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред.— М.: Наука, 1982.
40. Тихонов А. Н., Самарский А. А. Уравнения математической физики.— М.: Наука, 1972.
41. Романовский Ю. М., Степанова Н. В., Чернавский Д. С. Математическая биофизика.— М.: Наука, 1984.
42. Ленинджер А. Биохимия.— М.: Мир, 1974.
43. Эйген М., Шустер П. Гиперцикл.— М.: Мир, 1982.
44. Лифшиц И. М., Гредескул С. А., Пастур Л. А.— Введение в теорию неупорядоченных систем.— М.: Наука, 1982.
45. Займан Дж. Модели беспорядка.— М.: Мир, 1982.
46. Веденов А. А., Дыхне А. М., Франк-Каменецкий М. Д. // УФН.— 1971.— Т. 105.— С. 479.
47. Шульц Г., Ширмер П. Принципы структурной организации белков.— М.: Мир, 1982.
48. Creighton T. E. Proteins: Structure and Molecular Properties.— San Francisco: W. H. Freeman Co., 1983.
49. Эфрос А. Л. Физика и геометрия беспорядка.— М.: Наука, 1982.
50. Тэнфорд Ч. Физическая химия полимеров.— М.: Химия, 1965.
51. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Физика в мире полимеров.— М.: Наука, 1989.
52. Вологодский А. В. Топология и физические свойства кольцевых ДНК.— М.: Наука, 1988.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адсорбция полимерной цепи 64  
Аналогия полимер—магнетик 113

Блобы в полиэлектролите 212  
— в полуразбавленном растворе 173  
— для растягиваемой цепи 130  
— для цепи в трубке или щели 127, 262

Взаимодействия гидродинамические 240  
— объемные 86  
— топологические 82

Виральные коэффициенты взаимодействия квазиномеров  $B^*$ ,  $C^*$  100  
— — клубков  $A_2$  103, 125, 172  
— — мономеров второй  $B$  и третий  $C$  88, 89, 98  
— — — мономеров ренормированных  $B_p$  121  
— — — стержней второй  $B$  и третий  $C$  191, 192

Вулканизация 210

Вязкость характеристическая  $[\eta]$  252

Газ звеньев (или разорванных звеньев) 88

Гаусса интеграл 81, 323

Гетерополимеры 10, 288, 310, 317, 318

Гибкие макромолекулы, у которых  $l \sim d$  99

Гибкости механизм свободно-сочлененный 17, 299

— — персистентный 19

— — поворотно-изомерный 20, 27

Гидродинамический радиус  $R_D$  34, 246

Глобула белковая 330

— большая 136

—, внутренние состояния 149

— во внешнем поле 56

— ДНК 328, 330

— жидкокристаллическая 150, 330

— идеальной цепи в полости 53

— кристаллоподобная 331

— малая 60, 151

— нативная 337

— при адсорбции цепи 64

— расплавления 337

— реальной цепи в полости 128

— с опушкой 60

Денатурация белков 135, 331

Диаграмма состояний жидкого кристалла 198

— — раствора 165, 278

— — — динамического 255

Жесткие макромолекулы, у которых  $l \gg d$  99

Зацепления в динамике 261

— топологические 78

— —, инварианты и классификация 81, 82

Зацепления топологические, порядок для ДНК 320

Звено цепи 16, 120

Изоэлектрическая точка 291

Инварианты топологические 82, 85, 320, 323

Индексы критические — то же, что Показатели критические

Инерции радиус  $s$  34

Квазиномер 100

Коллапс ДНК 329

— — — одной цепи во внешнем поле 63

— — — в плохом растворителе 147

—, описание с помощью ренормгруппы 135

— полиэлектролитной цепи 219

— сетки заряженной 226

— — нейтральной 209

Кольцевые полимеры 73, 78, 319

— — замкнутые (КЗ) ДНК 320

— — открытые ДНК 320

Конденсация контрионов 216

— — лавинообразная 219

Контрион 211

Концентрация (или плотность) мгновенная

$n_T(x)$ ,  $c_T(x)$  37, 156, 253

— сглаженная  $n(x)$ ,  $c(x)$  37, 48, 55, 69, 107, 156

Корреляционная длина (или радиус)  $\xi$  и функция

— — полимерного раствора 161, 173, 177

— — — клубка 39, 113

— — — глобулы 162

Корреляционная полость 162

Корреляция вдоль цепи 21, 47

Коэффициент диффузии звена  $D$  231

— — кооперативной  $D_{coop}$  258

— — непротекаемого клубка  $D_{coil}$  245

— — протекаемого клубка  $D_{coil}$  235

— — реального клубка  $D_{coil}$  247

— — самодиффузии  $D_{self}$  258, 267

Ламелли 187

Линейная память 15

Масштабная инвариантность 38, 124

Микрофазное расслоение 187

Мицеллы 187

Модель полимерной цепи бусинок 32, 50, 99, 239

— — — персистентная 19, 98

— — — решеточная 89

— — — в динамике 238

— — — свободно-сочлененная 18

— — — стандартная гауссова 32, 50, 99

— — — червеобразная — то же, что персистентная

Модуль накопления  $G'(\omega)$  и потерь  $G''(\omega)$  276  
Мономер, мономерное звено 16

Набухание клубка 90, 101, 116  
— — полнэлектрוליтного 212  
— сетки заряженной 225  
— — нейтральной 208  
Нативное состояние 337

г раянение цепи идеальной в полости 53  
— — реальной в полости 128  
— — в шели или трубке 126

Ограничения топологические в динамике 253, 258  
— — в ДНК 319  
— — в кольцевых полимерах 78

Оператор перехода  $\hat{Q}$ , определение 44  
— — в сжимающем поле 55  
— — в растягивающем поле 67  
— — при переходе спираль-клубок 301  
— линейной памяти  $\hat{g}$ ,  
— модели бусинок 51, 71  
— — — персистентной 47, 72

Осадитель — то же, что Растворитель плохой

Отклика функция — то же, что Корреляционная функция

Параметр порядка макроскопический 69  
— — для жидкокристаллического состояния 193  
— — Флори — Хаггинса  $\chi$ , 110, 168, 186, 227

Персистентная длина  $\bar{l}$ , определение 21  
— — разных моделей 23  
— — электростатическая  $\bar{l}_e$  222

Петлевой фактор 308  
Петли в двойной спирали 308  
— в опухке глобулы 60  
Показатели критические, вычисление 119, 124

— — в  $d$ -мерном пространстве 118  
— —, определение 113  
— —, проблемы исключенного объема 116  
— — радиуса корреляции  $\gamma$  113  
— — размера клубка  $\nu$  116, 118  
— — статистической суммы  $\gamma$  134  
— — в теории Флори 116

Поликонденсация и полимеризация 10, 289  
Полугибкоцепная или полужесткоцепная макромолекула 194

Полуразбавленный раствор 13, 153  
Примитивный путь 85, 260, 273  
Пронзающая функция  $\mathcal{Z}(p)$  52, 309

Противоионы — то же, что Контрioniы

Райзинг  $Wg$  323  
Расплавленная глобула 337  
Рассеяние света неупругое 248  
— — упругое 38, 131, 177  
Расслоение в глобуле 150  
— — в жидкокристаллической системе 193, 196, 198

Расслоение микрофазное 187  
— — в одномерной системе 305  
— — полимерного раствора 164  
— — смеси полимеров 186  
— — — при заряджении 226  
Растворитель плохой,  $\theta$ , хороший 95  
Решетка препятствий 84

Самоорганизация 331  
Самосогласованное поле 111  
Сегмент куновский  $l$ , определение 25  
— — разных моделей 26, 27  
— — торсионный  $l_{\text{tors}}$  327  
— — электростатический  $l_e$  222  
— — эффективный — то же, что куновский  
Система разорванных звеньев — то же, что Газ звеньев  
Структурный фактор динамический  $G(r, t)$ ,  $G(k, \omega)$  254  
— — статический  $G(r)$ ,  $G(k)$  39, 40, 161, 162, 177  
Субцепь в сетке 201

Твиннинг  $T_w$  322  
Титрования Кривая 291  
Торсионная жесткость ДНК 327  
Точка Флори  $\theta$  93

Узлы 78, 81, 82  
Универсальность поведения полимерного раствора  
— — в  $\theta$ -растворителе 96  
— — в хорошем растворителе 95  
— — сильнофлуктуирующих систем 112, 124

Упругость идеальной цепи 66  
— — — при большом растяжении 67  
— — реальной цепи 128  
— — сетки, классическая теория 202  
— — —, отклонения 207  
— — —, поправки Муни — Рнвлина 208  
— — — при заряджении 225

Фантомная цепь 73, 78, 259  
Флори параметр  $\chi$  110, 168, 186, 227  
— теорема 159  
— теория 90, 116, 117, 168  
Формфактор — то же, что структурный фактор  
Фрактал 113  
Фронтфактор 206

Хаггинса параметр  $\chi$  — то же, что Флори параметр и Параметр Флори — Хаггинса

Эволюция биологическая на уровне первичных структур 293  
Эквивалентность моделей полимерной цепи 97  
Экранировка взаимодействий гидродинамических 254  
— — объемных в расплаве 162  
— — электростатических 211

Научное издание

**Гросберг Александр Юльевич**  
**Хохлов Алексей Ремович**

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА МАКРОМОЛЕКУЛ

Заведующий редакцией *Л. И. Гладнева*  
Редактор *Л. П. Русакова*  
Младший редактор *В. А. Кузнецова*  
Художественный редактор *Т. Н. Кольченко*  
Технический редактор *Л. В. Лихачева*  
Корректоры *Т. С. Вайсберг, Л. С. Сомова*

ИБ № 32597

Сдано в набор 20.09.88. Подписано к печати 31.05.89.  
Т-10943. Формат 60×90/16. Бумага книжно-журнальная.  
Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 21,5.  
Усл. кр.-отт. 21,5. Уч.-изд. л. 21,91. Тираж 3800 экз. Заказ  
№ 3900. Цена 4 р. 30 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука»  
Главная редакция физико-математической литературы  
117071 Москва В-71, Ленинский проспект, 15

Ордена Октябрьской Революции  
и ордена Трудового Красного Знамени  
МПО «Первая Образцовая типография»  
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
113054 Москва, М-54, Валовая, 28

Отпечатано во 2-ой типографии издательства «Наука»  
121099 Москва Г-99, Шубинский пер., 6.