ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том VIII 1966 № 8

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ НА РАЗМЕРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА СПИРАЛЬ — КЛУБОК

А. М. Скворцов, Ю. Е. Эйзнер

Известно, что свойства макромолекул в растворе определяются не только их гибкостью, но и взаимодействиями дальнего порядка (объемными эффектами) [1—3]. Однако влияние этих взаимодействий на размеры макромолекул до сих пор рассматривалось лишь применительно к случаю клубкообразных молекул [3, 4]. В то же время многочисленные эксперименты свидетельствуют о том, что переход спираль — клубок у полипептидов происходит с участием промежуточной конфигурации, в которой макромолекула содержит как спиральные, так и клубкообразные участки (см., например, [5]). Изменение размеров макромолекулы при переходе спираль — клубок рассматривалось Нагаи [6], который показал, что при небольших степенях полимеризации, когда размеры макромолекулы в спиральном и в клубкообразном состояниях близки (это возможно потому, что контурная длина макромолекулы в клубкообразном состоянии в несколько раз больше ее контурной длины в спиральном состоянии), эти размеры должны проходить через минимум. Однако взаимодействия дальнего порядка в работе [6] не учитывались. В настоящей работе вычисляется влияние объемных эффектов на размеры макромолекулы, состоящей из спиральных и клубкообразных участков.

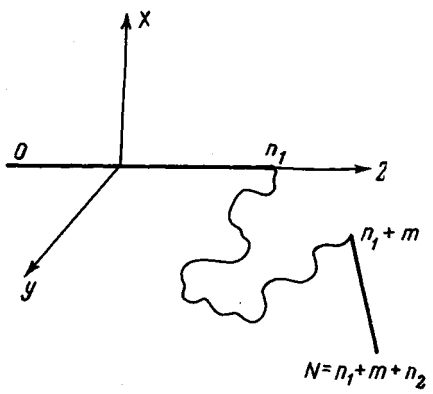

Рис. 1. Модель макромолекулы при переходе спираль — клубок

Рассмотрим макромолекулу, содержащую два спиральных участка из n_1 и n_2 мономерных единиц и один клубкообразный участок из m единиц, заключенный между ними (рис. 1).

При учете одновременных соударений лишь одной пары мономерных звеньев, что возможно, если объемные эффекты весьма малы, средний квадрат расстояния между концами макромолекулы равен [7]:

$$\overline{h^2} = \overline{h_0^2} + v\sum_{i<j}\left[\overline{h_0^2}\int w_0(\mathbf{h}, Q_{ij})\,d\mathbf{h} - \int w_0(\mathbf{h}, Q_{ij})\,h^2 d\mathbf{h}\right], \qquad (1)$$

где v — эффективный исключенный объем звена, а $w_0(\mathbf{h}, Q_{ij})$ — функция распределения расстояний между концами цепи в отсутствие объемных

эффектов и при условии, что i-я и j-я мономерные единицы соприкасаются. Квадрат расстояния между концами невозмущенной цепи $\overline{h_0^2}$ в рассматриваемом случае равен

$$\overline{h_0^2} = a^2(n_1^2 + n_2^2) + b^2 m, \tag{2}$$

где a — расстояние между соседними мономерными единицами в спиральном участке молекулы, а b — в клубкообразном.

С учетом того, что вероятность соударения i-го и j-го сегментов в невозмущенной цепи равна

$$w_0(O_{ij}) = \int w_0(\mathbf{h}, O_{ij})\, d\mathbf{h} \tag{3}$$

и с учетом уравнения

$$\int w_0(\mathbf{h}, O_{ij})\, h^2\, d\mathbf{h} = (\overline{h^2}_{O_{ij}})_0, \tag{4}$$

где $(\overline{h^2_{O_{ij}}})_0$ — средний квадрат расстояния между концами невзаимодействующей цепи, i-я и j-я единицы которой соприкасаются, уравнение (1) можно упростить:

$$h^2 = \overline{h_0^2} + \sum_{i<j} v w_0(O_{ij})[\overline{h_0^2} - (\overline{h^2}_{O_{ij}})_0]. \tag{5}$$

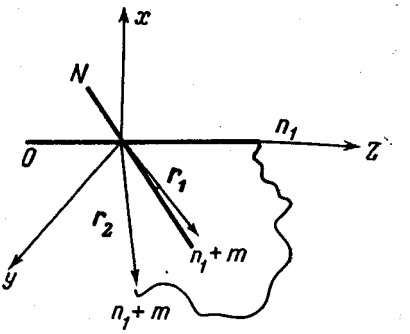

Рис. 2. Расчет взаимодействий между двумя спиральными участками

Сумма по i и j в правой части (5) состоит в рассматриваемом случае из трех членов: член $S^{(1)}$, соответствующий взаимодействиям внутри клубкообразной части $(n_1 < i < j < n_1 + m)$, $S^{(2)}$ и $S^{(3)}$ — соответствующие взаимодействиям каждого из спиральных участков с клубкообразным (соответственно $O < i < n_1$, $n_1 < j < n_1 + m$ и $n_1 < i < n_1 + m$, $n_1 + m < j < N = n_1 + m + n_2$) и $S^{(4)}$ — взаимодействиям между спиральными участками $(O < i < n_1,\ n_1 + m < j < N)$. Согласно [7]

$$S^{(1)} = \frac{4}{3}\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{v m^{3/2}}{b}. \tag{6}$$

Введя систему координат, показанную на рис. 1, так чтобы в ее начале помещалась i-я мономерная единица, получаем в случае $O < i < n_1$, $n_1 < j < n_1 + m$:

$$w_0^{(2)}(\mathbf{r}_{ij}) = A \exp\left\{-\frac{x_j^2 + y_j^2 + [z_j - a(n_1 - i)]^2}{(2/3)\, b^2 (j - n_1)}\right\}, \tag{7}$$

где x_j, y_j, z_j — координаты j-й единицы, а A — нормировочная постоянная. Отсюда

$$w_0^{(2)}(O_{ij}) = \left[\frac{3}{2\pi b^2 (j - n_1)}\right]^{3/2} \exp\left[-\frac{a^2 (n_1 - i)^2}{(2/3)\, b^2 (j - n_1)}\right]. \tag{8}$$

Аналогично, при $n_1 < i < n_1 + m$, $n_1 + m < j < N$

$$w_0^{(3)}(O_{ij}) = \left[\frac{3}{2\pi b^2 (n_1 + m - i)}\right]^{3/2} \exp\left[-\frac{a^2 (j - n_1 - m)^2}{(2/3)\, b^2 (n_1 + m - i)}\right]. \tag{9}$$

Для вычисления $w_0^{(4)}(O_{ij})$ мысленно разорвем молекулу в месте расположения $(n_1 + m)$-й мономерной единицы и, закрепив j-ю единицу в на-

чале координат (т. е. совместив ее с i-й единицей), заметим, что вероятность одновременного попадания радиус-векторов $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ точек разрыва молекулы (рис. 2) в точку (x, y, z) равна

$$w(x,y,z) = A'\delta[\sqrt{x^2+y^2+z^2} - a(j-n_1-m)] \times \\ \times \exp\left\{-\frac{x^2+y^2+[z-a(n_1-i)]^2}{(2/3)b^2m}\right\}, \qquad (10)$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака, а A' — нормировочная постоянная.

Интегрируя это выражение по всему пространству, получаем:

$$w_0^{(4)}(O_{ij}) = \frac{1}{2\pi a^2}\left(\frac{3}{2\pi b^2 m}\right)^{1/2} \cdot \frac{\operatorname{sh}[3a^2(n_1-i)(j-n_1-m)/b^2m]}{(n_1-i)(j-n_1-m)} \times \\ \times \exp\left\{-\frac{a^2[(n_1-i)^2+(j-n_1-m)^2]}{(2/3)b^2m}\right\}. \qquad (11)$$

Подставляя в уравнение (5) уравнения (2), (8), (9) и (11), а также очевидные выражения для $(\overline{h^2_{O_{ij}}})_0$:

$$(\overline{h^2_{O_{ij}}})_0^{(2)} = a^2(i^2+n_2^2) + b^2(n_1+m-j) \qquad (12)$$

$$(\overline{h^2_{O_{ij}}})_0^{(3)} = a^2[n_1^2+(N-j)^2] + b^2(i-n_1),$$

$$(\overline{h^2_{O_{ij}}})_0^{(4)} = a^2[i_2+(N-j)^2]$$

и, заменяя суммирование интегрированием, имеем:

$$S^{(i)} = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2}\frac{v}{b}\left\{\frac{2^{5/2}}{3^{3/2}}\gamma m\omega_{i-1}\left(1-\frac{10-3\sqrt{\pi}}{16}e^{-\omega_{i-1}^2}\right)+\right.$$

$$\left.+\frac{(5\sqrt{\pi}-3)}{3\sqrt{6}}\gamma m\omega_{i-1}^2[1-\Phi(\omega_{i-1})] - (2\sqrt{\pi}-\pi)\gamma m\Phi(\omega_{i-1})\right\}. \\ (i=2,\ 3) \qquad (13)$$

$$\sum_{i=1}^{3} S^{(i)} = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2}\frac{v}{b}\left\{\frac{4}{3}Nm^{1/2} - 0{,}3\gamma m(\omega_1 e^{-\omega_1^2} - \omega_2 e^{-\omega_2^2}) - \right.$$

$$\left. - 0{,}35\gamma m[\Phi(\omega_2) - \Phi(\omega_1)]\right. \qquad (14)$$

$$S^{(4)} = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2}\frac{v}{b}\frac{\gamma^2}{2\pi\sqrt{m}}\sum_{j=1}^{5} I_j, \qquad (15)$$

где

$$I_1 = m\int_0^{\omega_1}\frac{dt}{t}\int_0^{\omega_2}\operatorname{sh}(2t\tau)\exp(-t^2-\tau^2)\frac{d\tau}{\tau},$$

$$I_j = \frac{4}{3}m\omega_{j-1}\int_0^{\omega_{6-j}}\frac{dt}{t}\int_0^{\omega_{j-3}}\operatorname{sh}(2t\tau)\exp(-t^2-\tau^2)\,d\tau \qquad (j=2,3), \qquad (16)$$

$$I_j = -\frac{2}{3}m\int_0^{\omega_{6-j}}\frac{dt}{t}\int_0^{\omega_{j-3}}\operatorname{sh}(2t\tau)\exp(-t^2-\tau^2)\,\tau d\tau \qquad (j=4,5).$$

Здесь

$$\gamma = \frac{b}{a}, \quad \omega_1 = \left[\frac{n_1^2}{(2/3)\gamma^2 m}\right]^{1/2}; \quad \omega_2 = \left[\frac{(N-n_1-m)^2}{(2/3)\gamma^2 m}\right]^{1/2}, \qquad (17)$$

$$\Phi(\omega) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\int_0^{\omega} e^{-t^2}dt \text{ — интеграл вероятности.}$$

Легко видеть, что при $m \gg 1$, $n_1 \gg \sqrt{m}$ и $n_2 \gg \sqrt{m}$ величины $S^{(i)}$ ведут себя следующим сбразом:

$$S^{(1)} \sim a_1 \left(\frac{v}{b}\right) m^{3/2}, \quad S^{(2)} \sim a_2 \left(\frac{v}{b}\right)\frac{n_1^2}{\gamma}\left[1 + a_3\frac{\gamma\sqrt{m}}{n_1}\right],$$

$$S^{(3)} \sim a_4\left(\frac{v}{b}\right)\frac{n_2^2}{\gamma}\left[1 + a_5\frac{\gamma\sqrt{m}}{n_2}\right],$$

$$S^{(4)} \sim \left(\frac{v}{b}\right)\gamma\left[a_6 n_1 \ln\left(\frac{n_2}{\gamma\sqrt{m}}\right) + a_7 n_2 \ln\left(\frac{n_1}{\gamma\sqrt{m}}\right)\right],$$

где $a_1, \ldots, a_7$ — численные множители.

Очевидно также, что все эти величины исчезают при $m = 0$, а величины $S^{(2)}$, $S^{(4)}$ и $S^{(3)}$, $S^{(4)}$ — исчезают также соответственно при $n_1 = 0$ и $n_2 = 0$.

Из формул (14) — (17) нетрудно получить и более точные оценки при $N \gg 0{,}4\gamma^2$

$$\sum_{i=1}^{3} S^{(i)} \simeq \frac{4}{3}\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2}\frac{v}{b}Nm^{1/2}\left[1 - O\left(\frac{\gamma\sqrt{m}}{N}\right)\right] \qquad (18)$$

при любых степенях спирализации,

$$S^{(4)} \sim O(\gamma^2\sqrt{m}) \quad \text{при} \quad O < \omega_{i-1} < 0{,}5 \qquad (19)$$

$$S^{(4)} \simeq \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2}\frac{\gamma}{\sqrt{6\pi}}\frac{v}{b}(n_1 \ln\omega_1 + n_2 \ln\omega_2) \quad \text{при} \quad \omega_{i-1} > 0{,}5. \qquad (20)$$

Здесь $i = 2, 3$.

Так как для большинства молекул полипептидов $\gamma < 10$, то для $N > 10^3$:

$$\overline{h^2} = \overline{h_0^2} + \frac{4}{3}\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2}\frac{v}{b}Nm^{1/2} \quad \text{при} \quad \frac{m}{N} > 0{,}3, \qquad (21)$$

$$\overline{h^2} = \overline{h_0^2} + \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2}\frac{v}{b}\left[\frac{4}{3}Nm^{1/2} + \frac{\gamma}{\sqrt{6\pi}}(n_1 \ln\omega_1 + n_2 \ln\omega_2)\right]$$

при $\quad \frac{m}{N} < 0{,}3. \qquad (22)$

Полученные формулы (21) и (22) справедливы для макромолекулы, изображенной на рис. 1, однако их легко обобщить и на случай любого числа переломов. Рассмотрим макромолекулу, состоящую из ξ спиральных участков по n сегментов каждый, разделенных ξ клубкообразными участками, каждый из которых состоит из m сегментов. Тогда $\overline{h_0^2}(\xi) = (a^2n^2 + b^2m)\xi$ и $\overline{h^2}(\xi)$, с учетом взаимодействий между сегментами в ξ клубках, между каждой палкой и соседним клубком и между $(\xi - 1)$ парой палок, разделенных одним клубком, будет даваться формулой (21) при $m/N > 0{,}3$ с той лишь разницей, что $\overline{h_0^2}$ следует заменить на $\overline{h_0^2}(\xi)$.

А при $m / N < 0{,}3$ получаем:

$$\overline{h^2}(\xi) = \overline{h_0^2}(\xi) + \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{v}{b}\left[\frac{4}{3} N m^{1/2} + \frac{2\gamma(\xi-1)}{\sqrt{6\pi}} n \ln \omega\right], \qquad (23)$$

где

$$\omega = \left[\frac{n^2}{(2/3)\gamma^2 m}\right]^{1/2}$$

Приведенные результаты получены, как упоминалось, в предположении о малости объемных эффектов и справедливы, строго говоря, лишь вблизи θ-точки. Для того чтобы распространить их на случай больших значений коэффициента набухания клубка $\alpha = (\overline{h^2} / \overline{h_0^2})^{1/2}$, воспользуемся уравнением

$$\alpha^3 = 1 + C \frac{vN^2}{(\overline{h_0^2})^{3/2}}, \qquad (24)$$

полученным в работах [8, 9] для случая гауссовых клубков и подтвержденным большим экспериментальным материалом, и предположим, что это уравнение справедливо и для других моделей, в частности, для рассмотренной нами модели, с коэффициентом C, зависящим от модели. Тогда для характеристической вязкости $[\eta]$, пропорциональной $(\overline{h^2})^{3/2}$, из формулы (21) получаем:

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_{кл}} \simeq \frac{1}{\alpha_{кл}^3}\left[\frac{\overline{h_0^2}}{(\overline{h_0^2})_{кл}}\right]^{3/2} + \frac{(\alpha_{кл}^3 - 1)}{\alpha_{кл}^3}\left(\frac{m}{N}\right)^{1/2}\left[\frac{\overline{h_0^2}}{(\overline{h_0^2})_{кл}}\right]^{1/2}, \qquad (25)$$

$$\alpha_{кл}^3 = 1 + 2\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{v\sqrt{N}}{b^3}$$

— формулу, связывающую $[\eta] / [\eta]_{кл}$ со степенью набухания всей макромолекулы в клубке $\alpha_{кл}$ отношением невозмущенных размеров макромолекулы к ее невозмущенным размерам в клубке $\overline{h_0^2} / (\overline{h_0^2})_{кл}$ и со степенью деспирализации m / N. Отметим еще раз, что эта формула справедлива и для макромолекулы с ξ переломами (при этом $\overline{h_0^2}$ следует заменить на $\overline{h_0^2}(\xi)$). Разумеется, для дальнейших расчетов по этой формуле надо знать зависимость числа переломов ξ от степени ее спирализации. В работе [10] получена такая зависимость и произведены соответствующие расчеты.

Выводы

1. Рассмотрена модель макромолекулы, состоящей из спирального и клубкообразного участков. Для этой модели рассчитаны ее размеры с учетом взаимодействий дальнего порядка.

2. Произведено обобщение на случай макромолекулы, состоящей из нескольких чередующихся клубкообразных и спиральных участков.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
2. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, М.— Л., 1959.
3. О. Б. Птицын, Успехи физ. наук, 69, 371, 1959.
4. W. H. Stockmayer, Makromolek. Chem., 35, 54, 1960.
5. П. Дотн, Сб. Современные проблемы биофизики, 1, 138, 1961.
6. K. Nagai, J. Chem. Phys., 34, 3, 1961.

7. B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Chem. Phys., 21, 1716, 1953.
8. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.
9. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1673, 1961.
10. О. Б. Птицын, А. М. Скворцов, Биофизика, 10, 909, 1965.

THE INFLUENCE OF VOLUME EFFECTS ON DIMENTIONS OF MACROMOLECULES IN THE REGION OF HELIX—COIL TRANSITION

A. M. Skvortsov, Yu. E. Eizner

Summary

Dimentions of macromolecules in the region of helix-coil transition are calculated taking into account long-range interaction. The macromolecule is modelled by alternating sequence of helical and coil-like regions.