

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

№ 5

1967

УДК 678.01 : 53

О ФОРМЕ ЭКВИВАЛЕНТНОГО ЭЛЛИПСОИДА ДЛЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПРОИЗВОЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ

Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов

Из существующих экспериментальных данных по гидродинамическому и оптическому поведению макромолекул в растворе (диффузия, характеристическая вязкость, эффект формы в динамическом двойном лучепреломлении) следует, что в ряде случаев макромолекула ведет себя как сплошное макроскопическое тело, характеризуемое определенным объемом и формой [1]. В хорошем приближении макромолекуле можно сопоставить эквивалентный трехосный или аксиально симметричный эллипсоид, определяющий ее механические или оптические свойства. Форму эквивалентного эллипса можно определить различными способами. Кун [2] при определении формы гауссовых цепей за длинную ось эллипса H принял среднее расстояние между двумя наиболее удаленными точками цепи, а аналогичное расстояние в плоскости перпендикулярной к большой оси Q — за малую ось. На основе такого определения формы эквивалентного эллипса он получил $p = H/Q = 2$. Качальский, Кюнцле и Кун [3] приняли за параметры формы гауссового клубка среднюю длину $\sqrt{h^2}$, ширину $\sqrt{r^2} = \sqrt{h^2}/\sqrt{6}$ и «толщину» $\sqrt{\rho^2} = \sqrt{h^2}/2\sqrt{6}$ и кроме того показали, что такие цепи имеют форму «боба», а не эллипса. Поэтому среднемаксимальное расстояние Q , вычисленное Куном завышено, а отношение осей $p = 2$ несколько занижено.

Отношение осей эквивалентного эллипса p для персистентной цепи впервые вычислил Цветков [4]. Для вычисления p он допустил, что связь среднеквадратичного расстояния между максимально удаленными точками H персистентной цепи со среднеквадратичным расстоянием между ее концами $\sqrt{h^2}$ такая же, как и для гауссовой цепи.

Вышеуказанное геометрическое определение формы требует знания функции распределения расстояний между различными элементами цепи, которая, как правило, неизвестна. Поэтому мы предлагаем другой способ определения формы эквивалентного эллипса.

Определение формы при помощи тензора момента инерции. Мы предлагаем характеризовать форму некоторой системы масс при помощи инвариантов ее тензора момента инерции. Компоненты тензора момента инерции, отнесенные к единице массы, в системе координат с началом в центре инерции системы выражаются следующим образом:

$$I_{\mu\nu} = \left(1 / \sum_i m_i \right) \sum_i m_i [(\xi_{\sigma i}^2 + \xi_{\lambda i}^2) \delta_{\mu\nu} - \xi_{\mu i} \xi_{\nu i}], \quad (1)$$

Здесь латинские индексы numеруют частицу, а греческие — декартову координату $\xi_{1i} = \xi_i$, $\xi_{2i} = \eta_i$, $\xi_{3i} = \zeta_i$. Тензор момента инерции непосредственно характеризует распределение масс системы. Он имеет три инва-

рианта: след тензора (удвоенный квадрат радиуса инерции, отнесенный к единице массы)

$$SpI = I_{11} + I_{22} + I_{33}, \quad (2)$$

анизотропию тензора:

$$\begin{aligned} \Delta I = & \frac{1}{2}(I_{11} - I_{22})^2 + \frac{1}{2}(I_{11} - I_{33})^2 + \frac{1}{2}(I_{22} - I_{33})^2 + \\ & + 3I_{12}I_{21} + 3I_{13}I_{31} + 3I_{23}I_{32}, \end{aligned} \quad (3)$$

которая характеризует анизотропию распределения масс системы, и определитель, составленный из компонент тензора, $\text{Det } I$, характеризующий «объем» системы. Вычислив средние значения инвариантов для произвольной молекулы $\langle Sp I \rangle$, $\langle \Delta I \rangle$ и $\langle \text{Det } I \rangle$, мы можем найти три главных «эффективных» момента инерции, соответствующие средним значениям этих инвариантов, и сопоставив их с главными моментами инерции для эквивалентного эллипсоида, найти его форму, т. е. отношение трех его осей. Этот эллипсOID будет эквивалентным в том смысле, что соотношение между его радиусом инерции, анизотропией и объемом будет такое же как и у соответствующих характеристик молекулы. Заметим, что вычисление инвариантов тензора $I_{\mu\nu}$ (т. е. величин, независящих от вращения системы координат) после усреднения по всем ориентациям молекулы как целиком, в ряде случаев сводится к задаче об усреднении произведений косинусов углов между различными звеньями цепи, не требующей знания функции распределения расстояний в макромолекуле, и решенной для распространенных моделей.

Для практических целей вполне достаточно описывать форму макромолекулы одноосным эллипсOIDом. Поэтому нам достаточно знать только два инварианта тензора момента инерции системы. Для эллипсаода вращения с полуосями $a > b$ [5]:

$$\begin{aligned} SpI &= 2(a^2 + 2b^2)/5, \\ \Delta I &= (a^2 - b^2)^2/25. \end{aligned} \quad (4)$$

Если обозначить $R^4 = Sp^2I/4$, то

$$\sqrt{\Delta I/R^4} = (p^2 - 1)/(p^2 + 2), \quad p = a/b. \quad (5)$$

Форму эквивалентного эллипсаода получим, если положим, что

$$(\Delta I/R^4)_{\text{элл}} = \langle \Delta I \rangle / \langle R^4 \rangle, \quad (6)$$

где $\langle \Delta I \rangle$ и $\langle R^4 \rangle$ — инварианты тензора момента инерции, усредненные по всем конформациям молекулы. Из уравнений (5) и (6) получим отношение осей эквивалентного эллипсаода:

$$p^2 = (1 + 2\sqrt{\langle \Delta I \rangle / \langle R^4 \rangle}) / (1 - \sqrt{\langle \Delta I \rangle / \langle R^4 \rangle}). \quad (7)$$

Рассмотрение конкретных моделей. Рассмотрим линейную цепь, которая состоит из $N + 1$ элементов одинаковой массы m с расстоянием между элементами b . Для вычисления введенных в предыдущем параграфе инвариантов необходимо знать средние вида: $\langle I_{\alpha\beta}I_{\gamma\delta} \rangle$. Рассмотрим для примера $\langle I_{12}I_{21} \rangle$:

$$-(N+1)I_{12} = \sum_{i=0}^N \xi_i \eta_i = \xi_0 \eta_0 + \sum_{i=1}^N \xi_i \eta_i. \quad (8)$$

Введем относительные координаты:

$$\begin{aligned} \xi_k - \xi_{k-1} &= u_k; \quad \eta_k - \eta_{k-1} = v_k; \\ \zeta_k - \zeta_{k-1} &= w_k. \end{aligned} \quad (9)$$

Старые координаты выражаются через новые:

$$\xi_i = \xi_0 + \sum_{k=1}^i u_k; \quad (10)$$

$$\eta_i = \eta_0 + \sum_{k=1}^i v_k \quad i \geq 1; \quad \zeta_i = \zeta_0 + \sum_{k=1}^i w_k.$$

Координаты нулевого элемента найдем, используя тот факт, что начало координат ξ и ζ находится в центре инерции системы:

$$\sum_{i=0}^N \xi_i = 0 = \xi_0 + \sum_{i=1}^N \xi_i = \xi_0 (N+1) + \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^i u_k. \quad (11)$$

Отсюда получаем

$$\xi_0 = -\frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^i u_k \quad (12)$$

и аналогичные выражения для η_0 и ζ_0 . Подставляя из уравнения (10) в уравнение (8) и используя уравнение (12), получим

$$-(N+1)I_{12} = -(N+1)\xi_0\eta_0 + \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^i \sum_{l=1}^i u_k v_l. \quad (13)$$

Умножая I_{12} на равную ей компоненту I_{21} , и выражая ξ_0 и η_0 при помощи уравнения (12), получим:

$$\begin{aligned} I_{12}I_{21} &= \frac{1}{(N+1)^4} \sum_1 u_m u_n v_0 v_r - \frac{2}{(N+1)^3} \sum_2 u_l u_p v_m v_r + \\ &+ \frac{1}{(N+1)^2} \sum_3 u_m u_s v_n v_t. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь введены следующие сокращенные обозначения для сумм:

$$\begin{aligned} \Sigma_1 &= \sum_{h=1}^N \sum_{l=1}^N \sum_{s=1}^N \sum_{t=1}^N \sum_{m=1}^h \sum_{n=1}^l \sum_{p=1}^s \sum_{r=1}^t, \\ \Sigma_2 &= \sum_{h=1}^N \sum_{s=1}^N \sum_{t=1}^N \sum_{l=1}^h \sum_{m=1}^h \sum_{p=1}^s \sum_{r=1}^t \\ \Sigma_3 &= \sum_{h=1}^N \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^h \sum_{n=1}^l \sum_{s=1}^h \sum_{t=1}^l. \end{aligned} \quad (15)$$

Введем в каждом элементе локальные системы $x_1^n x_2^n x_3^n$, так чтобы ось x_3^n начиналась в элементе с номером $n-1$ и была направлена на элемент n . Тогда

$$\begin{aligned} u_n &= b \cos (\hat{x}_3^n \xi) = b(x_3^n \xi), \\ v_n &= b \cos (\hat{x}_3^n \eta) = b(x_3^n \eta), \\ w_n &= b \cos (\hat{x}_3^n \zeta) = b(x_3^n \zeta), \end{aligned} \quad (16)$$

где x_3^n , ξ , η , ζ — единичные векторы соответствующих осей. Таким образом, нам необходимо усреднять величины типа:

$$\langle u_m u_n v_p v_r \rangle = b^4 \langle (x_3^m \xi) (x_3^n \xi) (x_3^p \eta) (x_3^r \eta) \rangle. \quad (17)$$

Спроектируем векторы $\mathbf{x}_3^m \cdot \mathbf{x}_3^n \cdot \mathbf{x}_3^p$ на вектор \mathbf{x}_3^r

$$\mathbf{x}_3^m = \sum_{\mu=1}^3 (\mathbf{x}_3^m \mathbf{x}_{\mu}^r) \mathbf{x}_{\mu}^r \quad (18)$$

и аналогично для \mathbf{x}_3^n и \mathbf{x}_3^p . Получим вместо уравнения (17)

$$\begin{aligned} \langle u_m u_n v_p v_r \rangle &= b^4 \sum_{\mu \nu \sigma} \langle (\mathbf{x}_3^m \mathbf{x}_{\mu}^r) (\mathbf{x}_3^n \mathbf{x}_{\nu}^r) (\mathbf{x}_3^p \mathbf{x}_{\sigma}^r) \times \\ &\quad \times (\mathbf{x}_{\mu}^r \xi) (\mathbf{x}_{\nu}^r \xi) (\mathbf{x}_{\sigma}^r \eta) (\mathbf{x}_3^r \eta) \rangle. \end{aligned} \quad (19)$$

Усредним по всевозможным направлениям в пространстве молекулы как целого [6]

$$\langle (\mathbf{x}_{\mu}^r \xi) (\mathbf{x}_{\nu}^r \xi) (\mathbf{x}_{\sigma}^r \eta) (\mathbf{x}_3^r \eta) \rangle = \frac{2}{15} \delta_{\mu \nu} \delta_{\sigma 3} - \frac{1}{30} (\delta_{\mu \sigma} \delta_{\nu 3} + \delta_{\mu 3} \delta_{\nu \sigma}). \quad (20)$$

Таким образом получим

$$\begin{aligned} \langle u_m u_n v_p v_r \rangle &= \frac{2}{15} b^4 \langle (\mathbf{x}_3^p \mathbf{x}_3^r) (\mathbf{x}_3^m \mathbf{x}_3^n) \rangle - \frac{1}{30} b^4 \langle (\mathbf{x}_3^n \mathbf{x}_3^r) (\mathbf{x}_3^m \mathbf{x}_3^p) \rangle - \\ &\quad - \frac{1}{30} b^4 \langle (\mathbf{x}_3^m \mathbf{x}_3^r) (\mathbf{x}_3^n \mathbf{x}_3^p) \rangle. \end{aligned} \quad (21)$$

Если это и другие необходимые выражения подставить в уравнение (14), то окажется, что не все суммы будут независимыми. Легко показать, что все необходимые нам квадратичные функции компонент $I_{\mu \nu}$ можно выразить через пять следующих сумм:

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{1}{(N+1)^4} \sum_1 \langle (\mathbf{x}_3^m \mathbf{x}_3^n) (\mathbf{x}_3^p \mathbf{x}_3^r) \rangle, \\ S_2 &= \frac{1}{(N+1)^3} \sum_2 \langle (\mathbf{x}_3^l \mathbf{x}_3^m) (\mathbf{x}_3^p \mathbf{x}_3^r) \rangle, \\ S_2' &= \frac{1}{(N+1)^3} \sum_2 \langle (\mathbf{x}_3^l \mathbf{x}_3^p) (\mathbf{x}_3^m \mathbf{x}_3^r) \rangle, \\ S_3 &= \frac{1}{(N+1)^2} \sum_3 \langle (\mathbf{x}_3^m \mathbf{x}_3^n) (\mathbf{x}_3^s \mathbf{x}_3^t) \rangle, \\ S_3' &= \frac{1}{(N+1)^2} \sum_3 \langle (\mathbf{x}_3^m \mathbf{x}_3^s) (\mathbf{x}_3^n \mathbf{x}_3^t) \rangle. \end{aligned} \quad (22)$$

Инварианты тензора выражаются через эти суммы следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \Delta I \rangle &= b^4 \left(S_1 + S_2 - 3S_2' - \frac{1}{2} S_3 + \frac{3}{2} S_3' \right), \\ \langle R^4 \rangle &= b^4 (S_1 - 2S_2 + S_3). \end{aligned} \quad (23)$$

Применим полученные общие соотношения к персистентной цепи. Метод усреднения необходимых функций косинусов углов для цепи с фиксированным валентным углом был развит Готлибом [7]. После выполнения всех усреднений мы совершили обычный предельный переход к непрерывной персистентной модели, устремляя валентный угол α и длину звена b к 0, а число звеньев к ∞ , но так, чтобы

$$\lim_{\substack{(\alpha \rightarrow 0) \\ (N \rightarrow \infty)}} (\cos \alpha)^N = \exp(-L/a), \quad (24)$$

где $L = Nb$ — контурная длина цепи; a — персистентная длина, характеризующая жесткость цепи. В результате для персистентной цепи мы по-

лучили:

$$\begin{aligned} \langle \Delta I \rangle_0 &= L^4 f_1(x) = L^4 \left\{ \frac{2}{27x^2} - \frac{44}{135x^3} - \frac{7}{81x^4} + \frac{2272}{243x^5} - \right. \\ &- \frac{13864}{243x^6} + \frac{122528}{729x^7} - \frac{459368}{2187x^8} + e^{-x} \left(-\frac{4}{3x^5} - \frac{6}{x^6} + \frac{42}{x^7} + \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{210}{x^8} \right) + e^{-3x} \left(\frac{6}{243x^6} + \frac{42}{729x^7} + \frac{98}{2187x^8} \right) \right\}, \quad (25) \\ \langle R^4 \rangle_0 &= L^4 f_2(x) = L^4 \left\{ \frac{19}{135x^2} - \frac{134}{135x^3} + \frac{305}{81x^4} - \frac{1328}{243x^5} - \right. \\ &- \frac{5152}{243x^6} + \frac{91952}{729x^7} - \frac{459368}{2187x^8} + e^{-x} \left(-\frac{4}{3x^5} + \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{84}{x^7} + \frac{210}{x^8} \right) + e^{-3x} \left(\frac{98}{2187x^8} \right) \right\}. \end{aligned}$$

Нулевой индекс у средних указывает на нулевую толщину цепи. Пусть цепь состоит из плотно упакованных шариков. Тогда выражение для I_{11} , например, следует изменить следующим образом:

$$I_{11} = \left(1 \mid \sum_{i=0}^N \sum_{s=1}^n m_s \right) \sum_{i=0}^N \sum_{s=1}^n m_s (y_{is}^2 + z_{is}^2). \quad (26)$$

Здесь индекс i нумерует шарик, а индекс s относится к s -ому элементу массы внутри шарика. Если теперь в центр каждого шарика ввести систему координат, параллельную главной системе координат, то легко получить компоненты тензора момента инерции:

$$I_{\mu\nu} = (I_{\mu\nu})_0 + 0,1d^2 \delta_{\mu\nu}, \quad (27)$$

где d — диаметр шарика; $(I_{\mu\nu})_0$ — прежние компоненты момента инерции. Инварианты такой системы:

$$\langle \Delta I \rangle = \langle \Delta I \rangle_0 \quad (28)$$

$$\langle R^4 \rangle = \langle R^4 \rangle_0 \left\{ 1 + 0,3 \left(\frac{d}{L} \right)^2 \frac{f_3}{f_2} + 0,0225 \left(\frac{d}{L} \right)^4 \frac{1}{f_2} \right\}.$$

Здесь введено обозначение $\langle R^2 \rangle_0 = \langle SpI \rangle / 2 = L^2 f_3(\mathbf{x})$. В предельном случае $L \rightarrow \infty$ (гауссова цепь) $\langle R^4 \rangle \rightarrow \langle R^4 \rangle_0$, т. е. толщина цепи не оказывает никакого влияния на форму цепи.

$$\langle \Delta I \rangle / \langle R^4 \rangle \longrightarrow 10/19. \quad (29)$$

Подставляя это значение в уравнение (7), получим для гауссовой цепи $p = 3$. На рис. 1 представлена зависимость отношения осей эквивалентного эллипсоида (p) от $x = (L/a)$ для случая гибких полимеров (в сегменте 10 мономерных единиц) и жестких полимеров (в сегменте 40 мономерных единиц). Первый случай соответствует гибкости обычных полимеров таких, как полистирол, полизобутилен и многие другие. Второй относится к полимерам типа целлюлозы и ее производных. Все необходимые для вычислений величины сведены в таблицу. Очень короткие молекулы по форме близки к палочке. С увеличением длины при постоянной толщине палочки анизотропия формы таких палочек растет. Дальнейшее увеличение длины, вследствие конечной гибкости цепи, приводит к изгибуанию и закручиванию молекулы — скорость роста анизотропии формы уменьшается и наконец анизотропия формы достигает максимума. При дальнейшем увеличении закручивания цепи форма молекулы становится все более изотропной и в пределе стремится к форме гауссового клубка. Оч-

видно, величина и положение максимума будут зависеть от гибкости цепи, как это видно из рис. 1.

В качестве примера разветвленной молекулы мы рассмотрели модель «морской звезды» — n стержней, выходящих из общего начала. В этом случае задача сводится к вычислению тех же пяти сумм. Результат ус-

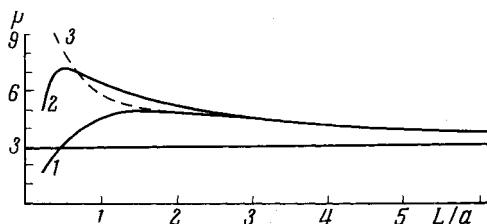


Рис. 1

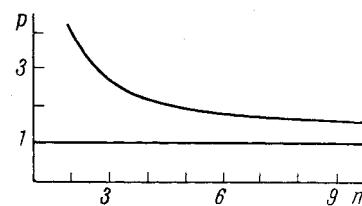


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость отношения осей эквивалентного эллипсоида p от L/a :
1 — для гибких молекул, в сегменте которых 10 мономерных единиц, $a = 5d$; 2 — для жестких молекул, $a = 20d$; 3 — для бесконечно тонкой цепи

Рис. 2. Зависимость отношения осей эквивалентного эллипсоида p от числа палочек в «звезде» (n)

реднения инвариантов тензора $I_{\mu\nu}$ следующий

$$\langle \Delta I \rangle = \langle \Delta I \rangle_0 = \frac{L^4}{9n} \left(1 - \frac{9}{16n} - \frac{3}{8n^2} \right),$$

$$\langle R^4 \rangle = \frac{L^4}{9} \left\{ 1 - \frac{3}{2n} + \frac{15}{16n^2} - \frac{3}{8n^3} + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{d}{L} \right)^2 \left(0,9 - \frac{0,675}{n} \right) + 0,2025 \left(\frac{d}{L} \right)^4 \right\},$$

где L — длина прямого стержня; d — его диаметр. Для одной палочки $n = 1$ получаем при $d/L \ll 1$

$$\langle \Delta I \rangle / \langle R^4 \rangle \cong 1 - 3,6(d/L)^2, \quad p \cong 1,29L/d.$$

Для других значений n мы определили p , положив $d = 0$. Зависимость p от n показана на рис. 2. При увеличении числа палок $p \rightarrow 1$, т. е. эквивалентный эллипсоид переходит в шар.

Зависимость отношения осей эквивалентного эллипсоида от отношения $x = 4a/\text{персистентной}$

x	$\frac{\langle \Delta I \rangle_0}{\langle R^4 \rangle_0}$	p	$\frac{f_2}{f_1}$	$\frac{1}{f_2}$	x	$\frac{\langle \Delta I \rangle_0}{\langle R^4 \rangle_0}$	p
0	1	∞	12,00	144,0	6	0,6749	3,8
0,2	0,9677	13,7	12,48	155,8	8	0,6481	3,6
0,4	0,9393	9,0	12,95	168,0	10	0,6299	3,5
0,6	0,9141	8,1	13,42	180,8	20	0,5854	3,3
0,8	0,8917	7,2	13,89	194,0	30	0,5680	3,2
1,0	0,8716	6,6	14,35	207,8	40	0,5585	3,1
2	0,7975	5,1	16,64	--	50	0,5525	3,1
4	0,7165	4,2	--	--	∞	0,5263	3,0

В последующих работах полученные результаты будут применены к рассмотрению конкретных свойств макромолекул в растворе, определяемых ее формой.

В заключение мы благодарим О. Б. Птицына за стимулирование этой работы и за ценные дискуссии.

Выходы

1. Предложено новое определение формы эквивалентного эллипсоида для макромолекул произвольной структуры.
2. Определена форма персистентной цепи как функция L/a и толщины цепи.
3. Определена форма простейшей разветвленной молекулы — «морской звезды».

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
25 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд. «Наука», 1964.
2. W. Kuhn, Experientia, 1, 28, 1945; Helv. Chim. acta, 31, 1677, 1948.
3. A. Katchalsky, O. Künzle, W. Kuhn, J. Polymer Sci., 5, 283, 1950.
4. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962.
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика, изд. «Наука», 1965.
6. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, Госиздат, 1951.
7. Ю. Я. Готлиб, Ж. техн. физ., 27, 707, 1957; Высокомолек. соед., 6, 389, 1964.

ABOUT THE FORM OF EQUIVALENT ELLIPSOID FOR MACROMOLECULES OF ARBITRARY STRUCTURE

Yu. Ya. Gotlib, Yu. E. Svetlov

Summary

A new method of the determination of the equivalent ellipsoid form for macromolecules of arbitrary structure in terms of the invariants of its momentum inertia tensor is proposed. The form of persistent chain with persistent length a and finite thickness d is determined as a function of L/a and d . With increasing contour length L the anisotropy of chain form increase attains maximum and then decreases to limit anisotropy of gaussian coil. It is also determined the form of «star-fish» as the simplest model of branched molecule.