

УДК 541.64:539.2

**ОБ ОРИЕНТАЦИОННО-УПОРЯДОЧЕННОМ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ
ПОЛИМЕРНОЙ ГЛОБУЛЫ**

Гросберг А. Ю.

В работе рассматривается модель сополимера из бестелесных гибких и взаимодействующих жестких участков. Вычислена конформационная энтропия системы при произвольной пространственной структуре. Показано, что для относительно коротких цепей достоверная пространственная структура возникает ниже θ -точки путем фазового перехода первого рода, причем этот переход сопровождается установлением высокого ориентационного упорядочения жестких участков.

Известно, что жидкокристаллическая форма упорядочения присуща в определенных условиях всем веществам с молекулами продолговатой формы. В частности, это касается и жесткоцепных полимеров [1]. Естественно поэтому ожидать, что аналогичные явления должны происходить и при самоорганизации глобулярной трехмерной структуры длинной макромолекулы с жесткими участками основной цепи. Теоретический анализ этих явлений в рамках простейшей модели цепи составляет предмет данной работы.

В методическом отношении предлагаемая теория обобщает теорию Лифшица [2] на более широкий класс цепей и вслед за работой [2] является теорией типа самосогласованного поля. Применимость этого приближения к описанию глобул показана в работах [3, 4].

Первым нашим шагом будет рассмотрение вопроса о конформационной энтропии полимерной глобулы.

Рассмотрим какую-либо полимерную цепь и обозначим через ξ_i набор переменных, полностью определяющих состояние звена W_i . В набор величин ξ входят координаты, ориентации и т. п. Пусть $n(\xi)$ — плотность звеньев в состоянии ξ , нормированная условием

$$\int n(\xi) d\xi = N, \quad (1)$$

где N — общее число звеньев цепи. Далее, $\psi(\xi)$ и $\psi^+(\xi)$ — ненормированные распределения вероятностей двух противоположных концевых звеньев.

Наконец введем матрицу условных вероятностей и связанный с ней оператор \hat{g} , описывающий в терминологии работы [2] линейную память (или ближний порядок вдоль цепи)

$$\hat{g}\psi = \int g(\xi, \xi') \psi(\xi') d\xi' \quad (2)$$

Согласно работе [5], $g(\xi, \xi')$ есть вероятность найти следующее звено в состоянии ξ' при условии, что предыдущее находится в состоянии ξ . Следовательно

$$\int g(\xi, \xi') d\xi' = \hat{g}1 = 1 \quad (3)$$

Используя введенные обозначения, мы можем сформулировать следующий результат. Если цепь находится в глобулярном состоянии, т. е. плотность $n(\xi)$ является малофлуктуирующей величиной [3–4], то конфигурационная энтропия макросостояния с заданной плотностью равна

$$S\{n\} = \left(n; \ln \frac{g\psi}{\psi} \right), \quad (4)$$

причем имеет место следующая связь функций n, ψ, ψ^+ :

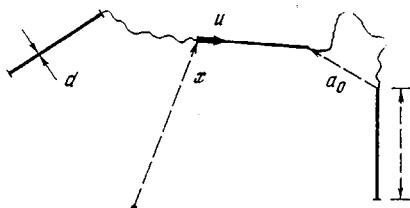
$$\Lambda n = \psi^+ g \psi = \psi g^+ \psi^+, \quad (5)$$

где Λ – нормировочный параметр. Крестом, как всегда, обозначено эрмитово сопряжение относительно скалярного произведения, которое определяется равенством

$$(\psi_1; \psi_2) = \int \psi_1(\xi) \psi_2(\xi) d\xi$$

Отметим, что физический смысл эрмитова сопряжения состоит в нашем случае в измерении направления вдоль цепи. Соответственно неэрмитовыми операторами \hat{g} характеризуются такие макромолекулы, химическая природа которых делает неэквивалентными противоположные направления вдоль цепи. Тем не менее, как легко понять, оператор \hat{g} во всяком случае является нормальным, т. е. коммутирует со своим эрмитово-сопряженным. Поэтому вывод соотношений (4) и (5) фактически отличается от подробно изложенного в работах [2–4] вывода аналогичных формул для простейшей модели бусинок только формальным учетом возможной неэрмитовости оператора \hat{g} .

Модель, которую мы будем изучать, близка к сополимеру из жестких сильно взаимодействующих участков («стержней»), разделенных гибкими частями малого объема («нитями»). Мы будем предполагать стержни абсолютно жесткими, а нити – абсолютно гибкими и бестелесными



Если модель бусинок описывает только общую плотность элементов цепи и поэтому задается в терминах их координат [2–4], то для описания жидкокристаллического упорядочения необходимо принять во внимание ориентацию элементов цепи. Именно такая модель и описана выше. Состояние ее звена задается радиус-вектором начала стержня x и единичным вектором его направления u

$$\xi = \{x, u\}; \quad d\xi = d^3x dO_u / 4\pi, \quad (6)$$

где dO_u – элемент телесного угла направлений вектора u .

Из вышесказанного ясно, что в данном случае функция g зависит только от расстояния между началом следующего стержня и концом предыдущего, т. е.

$$g(\xi, \xi') = g_0(|x - x' - lu'|), \quad (7)$$

где l – длина стержня. Соответствующее характерное расстояние – среднеквадратичное расстояние между концами гибкого участка – обозначим a_0

$$a_0^2 = \int y^2 g_0(|y|) d^3v \quad (8)$$

Для данной модели

$$\psi^+(x, u) = \psi(x + lu, -u) \quad (9)$$

Перейдем к выводу уравнения для равновесной глобулярной структуры.

Характер возникающей объемной структуры макромолекулы определяется взаимодействиями ее сближающихся звеньев. Не конкретизируя природу этих взаимодействий, мы предположим только, что их характерный радиус, т. е. толщина стержня d , мал по сравнению с длиной стержня l . Иными словами, стержень можно представить себе состоящим из большого числа $p=l/d \gg 1$ мономеров.

Отметим, что термодинамические свойства системы таких стержней, не связанных в цепь, хорошо известны [6, 7]. В некоторых случаях это позволяет охарактеризовать вклад взаимодействий $E\{n\}$ в свободную энергию глобулы $F\{n\} = E\{n\} - TS\{n\}$.

Если функционал $E\{n\}$ известен, то равновесная структура глобулы определяется минимизацией свободной энергии при дополнительном условии (1), что приводит к системе из уравнения

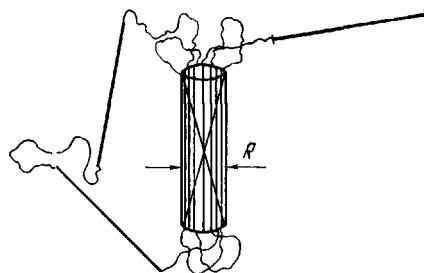
$$\hat{g}\psi = \Lambda\phi \exp\left\{\frac{\delta E}{\delta n}/T\right\} \quad (10)$$

совместно с уравнением (5). Очевидно, что $\delta E/\delta n$ играет роль самосогласованного поля.

Найденные уравнения допускают аналитическое исследование лишь при предельных соотношениях параметров. В настоящей работе для иллюстрации общих положений мы рассмотрим лишь один такой случай, а именно случай малой глобулы, когда характерный размер возникающей пространственной структуры R мал по сравнению с расстоянием между концами гибких участков a_0 . Иначе говоря, $N \ll (a_0/d)^\alpha$, причем α в зависимости от отношения l/a_0 может изменяться от 2 до 3. На первый взгляд, этот случай кажется мало реальным. Однако оказывается, что его рассмотрение в наибольшей мере способствует качественному пониманию общей ситуации, так как именно в случае малой глобулы наиболее явную роль играют энтропийные эффекты связаннысти стержней в цепь.

Перейдем теперь к конкретному рассмотрению малой глобулы для макромолекулы с чередующимися гибкими и жесткими участками.

В наиболее интересном случае ($l \gg a_0$) малая глобула для рассматриваемой модели имеет вид



Мы будем считать, что концы большинства стержней лежат в двух малых объемах $V_0 \ll a_0^3$, разделенных длиной l , и что их направления заполняют малый телесный угол $* 4\pi\omega_0 \sim p^{-2} \ll 4\pi$ вблизи направлений $\pm u_0$. Описанную малую пятимерную область в конфигурационном пространстве координат и направлений мы будем называть ядром глобулы. Те стержни, которые лежат вне ядра, либо вовсе не пересекают основной

* Напомним, что для системы разорванных стержней ниже θ -точки естественным является состояние с практически полным ориентационным упорядочением [7]

«сноп» стержней, либо пересекают его малой частью своей длины. Для этих стержней, образующих дефекты структуры, или, как мы будем говорить, опушку глобулы, можно пренебречь взаимодействиями (для них $\delta E/\delta n=0$).

Если учесть сделанные замечания, то уравнения можно решить в полной аналогии с тем, как это делалось в работе [8] для модели бусинок. Напомним основные этапы решения.

Введем обозначения

$$\psi(x, u) = \begin{cases} \psi_- = \text{const} & \text{внутри пятимерного ядра} \\ \psi_{\text{out}}(x, u) & \text{вне ядра} \end{cases} \quad (11)$$

$$\psi_+ = \psi_{\text{out}}\left(\frac{l}{2}u_0, -u_0\right) = \psi_{\text{out}}\left(-\frac{l}{2}u_0, u_0\right)$$

По физическому смыслу ψ_- пропорционально вероятности найти концевой стержень в ядре (т. е. его два конца в двух объемах V_0 , а его направление — под малым углом $\sim 1/p$ к направлению $\pm u_0$), а ψ_+ — в опушке, но в непосредственной близости от ядра.

Используя малость ядра глобулы и сглаживающие свойства интегрального оператора \hat{g} , основному уравнению (10) можно придать вид линейного интегрального уравнения второго рода

$$(g-\Lambda)\psi_{\text{out}} = -V_0\omega_0(\psi_- - \psi_+) \left\{ g_0\left(x+lu - \frac{l}{2}u_0\right) + g_0\left(x+lu + \frac{l}{2}u_0\right) \right\} \quad (12)$$

Собственные функции и собственные значения оператора \hat{g} известны: легко видеть, что для оператора с ядром (7) они равны соответственно ($\exp ik(x+lu)$) и $g_{0k} \sin kl/kl$, где преобразование Фурье определено как $g_{0k} = \int g_0(x) \exp(ikx) d^3x$. Через них легко написать выражения для решевентного оператора [9], а с его помощью явное выражение для ψ_{out}

$$\psi_{\text{out}}(x, u) = \frac{2V_0\omega_0(\psi_- - \psi_+)}{(2\pi)^3} \int \exp(ik(x+lu)) \frac{\frac{g_{0k} \cos \frac{l}{2}ku_0}{2} d^3k}{\Lambda - g_{0k} \frac{\sin kl}{kl}} \quad (13)$$

Отсюда нетрудно найти также распределение плотности в опушке $n_{\text{out}}(x, u) = \psi_{\text{out}}\psi_{\text{out}}^*$.

Выведенные формулы для n_{out} и ψ_{out} описывают образование соответственно петлевых и концевых дефектов глобулярной структуры. Можно показать, что m -й член в разложении n_{out} или ψ_{out} по степеням $1/\Lambda$ дает распределение m -звенного дефекта, причем интеграл от него есть вероятность образования соответствующего дефекта из m стержней.

Для полного решения необходимо отыскать четыре константы: V_0 , Λ , ψ_+ и ψ_- . Прежде всего учтем условия согласованности (11) и нормировки (1). Им можно придать вид

$$N \frac{J_1^2}{J_1 + J_2} = n_+ a_0^3 \quad (14)$$

$$N \frac{J_1}{J_1 + J_2} = 2V_0\omega_0(n_- - n_+), \quad (15)$$

где

$$J_1 = \left(\frac{a_0}{2\pi}\right)^3 \int \frac{g_{0k} \cos^2 \frac{l}{2}ku_0}{\Lambda - g_{0k} \frac{\sin kl}{kl}} d^3k \quad (16)$$

$$J_z = \left(\frac{a_0}{2\pi}\right)^3 \int \frac{\sin kl}{kl} \left[\frac{g_{0k} \cos \frac{l}{2} k u_0}{\Lambda - g_{0k} \frac{\sin kl}{kl}} \right] d^3 k \quad (17)$$

Мы учли очевидные равенства $n_+ = \psi_+^2$, $n_- = \psi_+ \psi_-$.

В случае модели бусинок аналогичные уравнения замыкались граничными условиями на скачке между ядром и опушкой [3]. Способ вывода подобных условий в данном случае не содержит дополнительных методических трудностей, поэтому мы приведем только физическую аргументацию.

Стержни глобулярного ядра образуют спон, диаметр которого меньше длины гибкого участка a_0 . Поэтому микродвижения стержней внутри спона не тормозятся связями. Следовательно, должно иметь место равновесие относительно двух элементарных актов: а) параллельного выдвижения одного стержня из ядра в опушку; б) расширения спона как целого.

Соответствующие условия непрерывности химического потенциала и давления имеют вид

$$\begin{aligned} \mu^*(n_-, T) + T \ln n_- &= T \ln n_+ \\ p^*(n_-, T) + T n_- &= T n_+, \end{aligned} \quad (18)$$

где μ^* и p^* — вклад взаимодействий в химический потенциал и давление системы стержней в жидкокристаллическом состоянии. Считая эти функции известными [7], мы можем тем самым считать известными также величины n_+ и n_- , через которые ранее было выражено все решение.

Найденное полное решение при $l \ll a_0$, как и должно быть, превращается в известный [3, 4] результат для модели бусинок. В этом случае глобула имеет форму шара (т. е. оба объема V_0 сливаются) и ее формирование происходит практически совершенно независимо от ориентационного упорядочения.

В обратном случае ($l \gg a_0$) глобула имеет форму «спона» стержней и ее формирование, естественно, самым непосредственным образом связано с ориентационным упорядочением.

Анализ показывает, что переход глобулы в клубок в обоих случаях имеет характер фазового перехода первого рода и происходит ниже θ -точки.

Согласно работе [11], положение θ -точки зависит от p ; асимптотически при $p \gg 1$ имеем $\theta \sim \theta_0 p / \ln p$. С этой же точностью для температуры перехода клубок — жидкокристаллическая глобула в случае $l \gg a_0$ легко получить $T_n \sim \theta / (4 - \log_p N)$.

Развитым в данной работе методом можно проанализировать структуру глобул, формируемых континуальной цепью с гибкостью, однородно распределенной по всей длине (так называемая персистентная цепь). В работе [12] показано, что такая цепь характеризуется дифференциальным оператором \hat{g} , который может быть приведен к виду

$$\hat{g} = 1 + l u \nabla_x + \frac{\pi}{2} \Delta_u,$$

где l — персистентная длина, ∇_x — оператор градиента в пространстве координат, Δ_u — угловая часть оператора Лапласа в пространстве направлений. Малая глобула для такой цепи имеет, как оказывается, форму тора, цепь упаковывается витками вокруг «дырки» этого тора. Элементы цепи в каждом сегменте тора локально образуют нематическую мезофазу. Вычисленные в работе [12] размеры тора хорошо согласуются с данными эксперимента [13].

В заключение подчеркнем, что наблюдение описанных в данной работе явлений возможно лишь при соблюдении условий, предотвращающих агрегацию макромолекул, например при чрезвычайно малой концентрации раствора [10].

Автор искренне признателен И. М. Лифшицу и А. Р. Хохлову за многочисленные дискуссии, а также участникам семинаров под руководством С. П. Папкова и Н. А. Платэ за полезные советы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, В. Г. Куличихин, Жидкокристаллическое состояние полимеров, «Химия», 1977.
2. И. М. Лифшиц, Ж. эксперим. и теорет. физики, 55, 2408, 1968.
3. И. М. Лифшиц, А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов, Rev. Mod. Phys., 50, 683, 1978.
4. И. М. Лифшиц, А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов, Успехи физ. наук, 127, 353, 1979.
5. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1972.
6. P. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 73, 1956.
7. А. Р. Хохлов, Высокомолек. соед., А21, 1981, 1979.
8. И. М. Лифшиц, А. Ю. Гросберг, Ж. эксперим. и теорет. физики, 65, 2399, 1973.
9. В. И. Соболев, Лекции по дополнительным главам математического анализа, «Наука», 1968.
10. А. Р. Хохлов, Высокомолек. соед., Б21, 201, 1979.
11. Т. М. Бирштейн, А. А. Сарiban, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., А17, 1962, 1975.
12. А. Ю. Гросберг, Биофизика, 24, 36, 1979.
13. Ю. М. Евдокимов и др., Nucleic Acids Research, 3, 2353, 1976.

ON ORIENTED-ORDERED LIQUID CRYSTALLINE STATE OF POLYMERIC GLOBULE

Grosberg A. Yu.

Summary

The model of a copolymer consisting with non-corporal flexible and interacting rigid parts has been considered. The configuration entropy of the system is calculated under arbitrary space structure. It is shown that for relatively short chains the certain space structure arises below the θ -point by means of the phase transition of the first kind, moreover this transition is accompanied by high oriented order of the rigid parts.
