

УДК 541.64:539.21

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕСТКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПОРАХ

Косевич А. М., Ковалев А. С., Поляков М. Л.

Предложено термодинамическое описание макромолекулы в щелевидной поре и поре прямоугольного сечения. Использован метод прямого вычисления статистической суммы цепи конечной длины в неоднородном внешнем поле. Свободная энергия макромолекулы выражена через размер клубка, персистентную длину и размеры поры. С ростом жесткости увеличивается анизотропия распределения мономеров по направлениям. Описан переход типа «склонивания» полимера в щели под действием внешней сжимающей силы.

При статистическом описании длинных цепных макромолекул обычно отдельно рассматриваются два различных состояния: клубкообразное и глобулярное. Клубок — это рыхлое образование со средним размером $R \sim \sqrt{N}$ (N — полное количество мономеров в макромолекуле) и большими флуктуациями плотности мономеров. В глобулярном состоянии плотность слабо флуктуирует, и возможно термодинамическое описание системы [1]. Молекула в объеме, ограниченном не по всем направлениям, находится в промежуточном состоянии, проявляющем свойства как клубка, так и глобулы.

В работе рассмотрены две модели промежуточного состояния. В первой макромолекула находится в области, ограниченной в одном направлении («плоская щель»). Во второй модели доступный для макромолекулы объем ограничен по двум направлениям («капилляр прямоугольного сечения»). Эти модели имеют отношение к экспериментам по ГПХ полимеров [2, 3].

Метод вычисления статистической суммы. Для описания макромолекулы воспользуемся трехмерной решеточной моделью [4], в которой мономеры предполагаются расположеннымными вдоль ребер кубической решетки с размером ячейки a и единичными ортами координатных осей \mathbf{n}_x , \mathbf{n}_y и \mathbf{n}_z . Представим координату i -го сочленения макромолекулы в виде

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_0 + a \sum_{j=1}^i \boldsymbol{\sigma}_j, \quad \text{где } \mathbf{r}_0 \text{ — координата начала цепи и } \boldsymbol{\sigma}_j \text{ — единичный вектор}$$

направления j -го мономера. Для учета жесткости будем считать, что вероятность изгиба цепи в i -м сочленении зависит от взаимной ориентации мономеров: $g(\boldsymbol{\sigma}_i, \boldsymbol{\sigma}_{i+1}) = g_0 \exp\{J(1+\boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_{i+1})/T\}$, где нормировочный множитель $g_0 = (\alpha^2 + 4\alpha + 1)^{-1}$ и $\alpha = \exp(J/T)$ — безразмерный параметр, характеризующий жесткость. Через этот параметр и длину мономера a выражаются размер клубка R и персистентная длина l_p (в решеточной модели l_p — средний размер прямолинейных участков молекулы)

$$R = \sqrt{2Ll_p}, \quad l_p = aa/4, \quad L = Na, \quad \alpha \gg 1 \quad (1)$$

Если ограниченный объем характеризуется размером d , состояние системы существенно зависит от соотношения между l_p и d .

Термодинамика и структура макромолекулы в поре, ограниченной по всем направлениям, изучалась в работах [5–7]. В работе [5] были сформулированы корректные граничные условия для непроницаемых жестких стенок.

Если объем ограничен по одному направлению (вдоль координаты x) и имеет вид плоско-параллельной щели шириной d , необходимо вычислить статистическую сумму $Z_N(x_0, \sigma_1; x_N, \sigma_N)$, в которой фиксированы расстояния до границ концов цепи и направления первого и последнего мономеров [8].

Если объем ограничен по двум направлениям (x, y) и в сечении имеет вид прямоугольника с размерами d_1 и d_2 , надо вычислить статистическую сумму $Z_N(x_0, y_0, \sigma_1; x_N, y_N, \sigma_N)$ с фиксированными положениями концевых мономеров.

Введенные выше статистические суммы можно вычислить в приближении доминирующего состояния [6]

$$Z_N(r_0, \sigma_1; r_N, \sigma_N) = \psi(r_0, -\sigma_1) \psi(r_N, \sigma_N) \exp(-\lambda N), \quad (2)$$

где $r=x, (x, y)$ соответственно для первого и второго случаев. Здесь λ и $\psi(r, \sigma)$ — минимальное собственное значение и соответствующая ему собственная функция спектральной задачи

$$\psi(r, \sigma) \exp\{-\lambda\} = \sum_s g(\sigma, s) \psi(r - a\sigma, s) \quad (3)$$

Из формулы (2) следует, что в указанном приближении свободная энергия макромолекулы, отсчитанная от свободной энергии клубкообразного состояния, определяется значением λ

$$\Delta F = NT\lambda, \quad (4)$$

а с помощью собственных функций $\psi(r, \sigma)$ можно найти интегральную плотность мономеров $\rho(r, \sigma)$

$$\rho(r, \sigma) = A\psi(r, \sigma) \psi(r - a\sigma, -\sigma), \quad \sum_V \sum_\sigma \rho(r, \sigma) = N \quad (5)$$

Как и в глобуле, величина $\rho(r, \sigma)$ в рассмотренных выше случаях слабо флуктуирует. Однако размер области, занятой макромолекулой в открытом направлении, порядка величины \sqrt{N} как в клубке.

Тем самым рассматриваемое состояние занимает промежуточное положение между глобулярным и клубкообразным. Его будем называть промежуточным состоянием.

В настоящей работе для случаев плоской щели и капилляра прямоугольного сечения найдена структура промежуточного состояния макромолекулы, т. е. описано анизотропное распределение мономеров по направлениям. Рассмотрено уравнение состояния полимера в щели, т. е. свойства макромолекулы при фиксированной внешней сжимающей силе и меняющемся объеме системы. Показано, что при такой постановке задачи возможен специфический переход типа «схлопывания полимера».

Структура промежуточного состояния макромолекулы в щели. Воспользуемся декартовой системой координат с осью x , направленной перпендикулярно границе поры. Для нахождения свободной энергии необходимо решить систему линейных разностных уравнений (3) для шести функций $\psi(x, \sigma)$ с $\sigma = \pm n_x, \pm n_y, \pm n_z$. Для этого воспользуемся методом, изложенным в работе [5] для одномерной решеточной модели. В результате простого обобщения метода легко получить следующее выражение для $\psi(x, \sigma)$:

$\psi(x, \pm n_x) \sim \sin k(x_m \pm x), \quad \psi(x, \pm n_y) = \psi(x, \pm n_z) \sim \cos kx,$ (6)
где $x_m = [d/2]$ — максимальное допустимое значение координаты x молекулы в щели (координата x принимает дискретные значения $x = aq$ с целочисленными q в интервале $|q| < [d/2a]$). В дальнейшем будем считать $d = 2x_m$. Вне поры ($|x| > d/2$) все функции $\psi(x, \sigma)$ тождественно обращаются в нуль.

Параметры k и λ определяются соотношениями

$$e^{-\lambda} \cos k(x_m + a) = (\alpha^2 - 1) g_0 \cos kx_m$$

$$\left\{ e^{-\lambda} \frac{\sin k(x_m+a)}{\sin kx_m} - (\alpha^2+1)g_0 \right\} \{e^{-\lambda} - (\alpha+1)^2 g_0\} = 8\alpha^2 g_0^2 \quad (7)$$

Явные выражения для λ и k , вытекающие из формул (7), можно получить в пределах малой и большой жесткости. Так как в рассматриваемой задаче единственным параметром размерности длины является ширина щели d , жесткость может считаться большой при $l_p \gg d$, а малой — когда $l_p \ll d$. Значению $l_p=d$ отвечает характерное значение жесткости $\alpha^*=4d/a \gg 1$. В случае абсолютно гибкой макромолекулы ($\alpha=1$, $l_p=a$) собственное значение $\lambda=(\pi a/d\sqrt{6})^2$ и $ak=(\pi a/d)\{1-2a/d\}$. Однако следует иметь в виду, что при $\alpha=1$ решеточная модель плохо описывает реальные полимерные цепи, в которых $l_p \gg a$. Поэтому ниже под малой жесткостью будем понимать следующую область значений параметра α : $1 \ll \alpha \ll \alpha^*$ ($a \ll l_p \ll d$). В этом интервале

$$\lambda = \frac{\pi^2}{12} \alpha \left(\frac{a}{d} \right)^2, \quad ak = \pi \left(\frac{a}{d} \right) - \frac{\pi}{2} \alpha \left(\frac{a}{d} \right)^2 \quad (8)$$

Для большой жесткости $\alpha^* \ll \alpha$ ($l_p \gg d$) имеем

$$\lambda = \frac{2}{\alpha} \left\{ 1 - \frac{2d}{\alpha a} + 4 \left(\frac{d}{\alpha a} \right)^2 \right\}, \quad ak = \sqrt{\frac{4a}{ad}} \quad (9)$$

Асимптотики для λ по формулам (8) и (9) совпадают с ранее найденными в работе [9] другими методами. Воспользуемся асимптотическими выражениями (8) и (9) и найдем свободную энергию макромолекулы. Для гибких цепей (малая жесткость) она имеет вид

$$\Delta F = T \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{R}{d} \right)^2, \quad a \ll l_p \ll d \ll R \quad (10)$$

В случае жестких макромолекул

$$\Delta F = \frac{T}{4} \left(\frac{R}{l_p} \right)^2 \left\{ 1 - \frac{d}{2l_p} + \frac{1}{12} \left(\frac{d}{l_p} \right)^2 \right\}, \quad a \ll d \ll l_p \ll R \quad (11)$$

Последнее выражение фактически представляет разложение величины ΔF в ряд по малому параметру (d/l_p) . Мы оставили члены разложения вплоть до $(d/l_p)^2$, так как учет последнего слагаемого позволяет построить уравнение состояния $d=d(P, T)$. Кроме того, именно это слагаемое определяет знак производной $\partial^2 F / \partial d^2$, т. е. термодинамическую устойчивость данного состояния.

Рассмотрим распределение плотности мономеров между плоскопараллельными пластинами и выясним характер зависимости этой величины от направления звеньев. Вследствие симметрии задачи введем плотности мономеров ρ_{\parallel} и ρ_{\perp} , соответственно лежащих в плоскости yz и перпендикулярных ей. Подставляя формулу (6) в выражения (5) для $\rho(x, \sigma)$ и суммируя по соответствующим σ , получим

$$\begin{aligned} \rho_{\perp}(x) &= \rho_0 \{ \cos ka \cos 2kx - \cos k(d+a) \} \\ \rho_{\parallel}(x) &= 16\rho_0 \alpha^2 g_0 \{ e^{-\lambda} - (\alpha+1)^2 g_0 \}^{-2} \sin^2 kd \cos^2 kx, \end{aligned} \quad (12)$$

где ρ_0 находится из условия нормировки $\sum_v (\rho_{\perp} + \rho_{\parallel}) = N$. Величину анизотропии распределения мономеров по направлениям будем характеризовать параметром $\epsilon = 2\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$. В центре щели ($x=0$)

$$\epsilon = \left\{ \frac{e^{-\lambda}}{2g_0} - \frac{(\alpha+1)^2}{2} \right\}^2, \quad (13)$$

где λ определяется выражениями (7). В пределе малой жесткости ($\alpha \ll \alpha^*$) параметр анизотропии $\epsilon \approx 1$. Распределение мономеров по направлениям практически изотропно и зависимость полной плотности $\rho(x)$ от координаты имеет характерный для глобулы вид $\rho(x) \sim \cos^2(\pi x/d)$.

Для большой жесткости ($\alpha \gg \alpha^*$), как следует из формул (12), $\rho_{\perp} \approx (\alpha^*/4\alpha)\rho_0$, $\rho_{\parallel} \approx (2\alpha/\alpha^*)\rho_0$ и плотность практически не зависит от координаты x . При этом $\epsilon \approx (\alpha^*/2\alpha)^2 \sim (d/l_p)^2 \ll 1$ и звенья в основном выстраиваются параллельно внешним границам объема. При таком упорядочении уменьшается количество энергетически невыгодных изломов макромолекулы на границах.

Уравнение состояния макромолекулы в поре. Переидем к другой постановке задачи, когда расстояние между пластинами d не фиксировано, а определяется величиной приложенной к стенкам внешней силы f . Заметим, что в этом случае величина d имеет смысл среднего размера щели [10]

$$d = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} m a \exp\left\{-\frac{1}{T} [F(ma) + fma]\right\}}{\sum_{m=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{1}{T} [F(ma) + fma]\right\}} \quad (14)$$

Так как $N \gg 1$, средний размер щели определяется минимумом термодинамического потенциала. Поэтому для $d \gg a$ из формулы (14) следует уравнение состояния $f = -(\partial F / \partial d)$. Из формулы (4) и выражения для $\lambda = \lambda(T, d)$ получим $f = -NT(\partial \lambda / \partial d)$. Величина f/T зависит от температуры только через зависимость от T жесткости макромолекулы.

Воспользуемся асимптотическими выражениями (8) и (9) и построим уравнение состояния в указанных пределах. При слабом сжатии полимера, когда $d \gg l_p$, из формулы (8) следует, что

$$d = a \exp\left(\frac{J}{T}\right) \left(\frac{\pi^2 f_0}{24f}\right)^{1/2}, \quad f_0 = \frac{4NT}{a} \exp\left(-\frac{2J}{T}\right) \quad (15)$$

Эта асимптотика справедлива при $f \ll f_0(T)$. В другом пределе сильно сжатого полимера ($a \ll d \ll l_p$) из выражения (9) следует такое уравнение состояния

$$d = \frac{3}{4} a \exp\left(\frac{J}{T}\right) \frac{f_0(T) - f}{f_0(T)} \quad (16)$$

Данная асимптотика справедлива при $\exp(-J/T) \ll [1 - f/f_0(T)] \ll 1$. При дальнейшем увеличении f размер d оказывается порядка размера решетки a , и необходимо воспользоваться точным выражением (14). Из него следует, что среднее расстояние между пластинами в точности обращается в нуль лишь при бесконечной внешней силе. Однако в окрестности линии

$$f = \frac{1}{a} [F(0) - F(a)] = f_0(T) \text{ этот размер становится экспоненциально малым}$$

(по параметру N) $d \approx a \exp(f_0 a / T)$. Видно, что при определенном соотношении внешней силы и температуры $f = f_0(T)$ размер щелевидной поры практически обращается в нуль. Происходит «схлопывание» щели с образованием монослоевой структуры. Линия перехода типа «схлопывания» обозначена на рисунке кривой A . Можно показать, что в персистентной модели d обращается в нуль лишь при $f = \infty$. Переход типа «схлопывания» исчезает, и линия $f = f_0(T)$ имеет смысл зависимости между параметрами, при которых d резко уменьшается, становясь аномально малым.

По предельным выражениям (15), (16) можно восстановить примерный характер уравнения состояния во всей области допустимых значений параметров. Соответствующий график $d = d(f, T)$ изображен на рисунке. Как и следовало ожидать, изотермы $d = d(f)$ имеют монотонный характер: размер щели монотонно уменьшается с ростом сдавливающей силы.

Более интересна зависимость $d = d(T)$ при фиксированной внешней силе (аналог изобары). Характер этих кривых существенно меняется при $f = f_c = NJ/a$. При больших внешних усилиях ($f \gg f_c$) вся температурная область существования промежуточного состояния соответствует малой

жесткости $J \ll T$, и размер щели монотонно увеличивается с повышением температуры за счет энтропийного давления со стороны полимера. Для малых сжимающих сил ($f \ll f_*$) может реализоваться как случай большой жесткости ($T \ll J$), так и случай малой жесткости ($T \gg J$). Это приводит к немонотонной зависимости $d=d(T)$. При высоких температурах основным является энтропийное расталкивание стенок макромолекулой и величина d уменьшается с понижением температуры. Однако характер зависимости меняется при температурах $T \sim J$, при которых ширина щели достигает минимального значения $d_{\min} \sim \sim a(f_*/f)^{1/2}$. При более низких температурах экспоненциальный рост жесткости молекулы вызывает увеличение давления полимера на стенки и рост d с понижением температуры. После достижения максимального значения $d_{\max} \sim \sim a(f_*/f)^{1/2}$ размер щели резко убывает, поскольку при столь низких температурах макромолекуле становится выгодней укладываться в плоскости пластина, не оказывая давления на стенки.

Равновесные свойства жесткой макромолекулы в одномерном капилляре. Перейдем к рассмотрению промежуточного состояния жесткой макромолекулы

в капилляре прямоугольного сечения с $|x| < d_1/2$, $|y| < d_2/2$. В решеточной модели координаты x и y принимают дискретные значения $x = aq$, $y = ap$ с целочисленными значениями q и p ($q_{\max} = d_1/2$, $p_{\max} = d_2/2$). Система разностных уравнений (3) для функций $\psi(x, y, \sigma)$, дополненная граничными условиями $\psi(x, y, \sigma) = 0$ при $|x| > d_1/2$, $|y| > d_2/2$ имеет решение

$$\begin{aligned}\psi(x, y, \pm n_x) &\sim \sin k_1(d_1/2 \pm x) \cos k_2 y \\ \psi(x, y, \pm n_y) &\sim \cos k_1 x \sin k_2(d_2/2 \pm y) \\ \psi(x, y, \pm n_z) &\sim \cos k_1 x \cos k_2 y\end{aligned}\quad (17)$$

Параметры λ , k_1 и k_2 в решении (17) определяются уравнениями

$$\begin{aligned}(\alpha^2 - 1) g_0 e^\lambda &= \cos k_i(d_1/2 + a) / \cos k_i d_i / 2, \quad i=1, 2 \\ 1 - 2(\alpha - 1) g_0 \{e^{-\lambda} - (\alpha - 1)^2 g_0\}^{-1} &= \\ = \{2\alpha/(\alpha - 1)\} \{\Phi(k_1, d_1) + \Phi(k_2, d_2)\},\end{aligned}\quad (18)$$

где $\Phi(k, d) = \sin(kd/2) \cos k(d/2 + a) \{\alpha \sin ka + \sin k(d + a)\}^{-1}$. Эту систему удается исследовать в пределах малой и большой жесткости, для которых обобщение формул (8) и (9) на случай одномерного капилляра выглядят так: при малой жесткости ($a \ll l_p \ll d_1, d_2$)

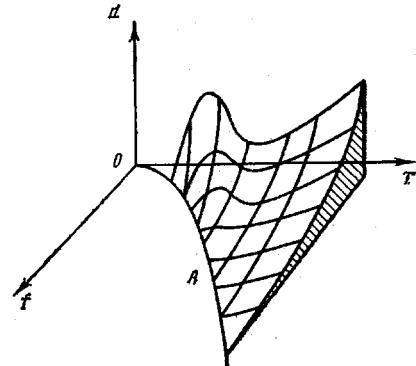
$$\lambda = \frac{\pi^2}{12} \alpha \left\{ \left(\frac{a}{d_1} \right)^2 + \left(\frac{a}{d_2} \right)^2 \right\}, \quad ak_i = \frac{\pi a}{d_i} \left\{ 1 - \frac{\alpha a}{2d_i} \right\}, \quad i=1, 2 \quad (19)$$

и при большой жесткости ($l_p \gg d_1, d_2$)

$$\lambda = \frac{4}{\alpha} \left\{ 1 - \frac{d_1 + d_2}{\alpha a} \right\}, \quad ak_1 = \frac{2}{\alpha} \sqrt{1 + \frac{d_2}{d_1}}, \quad ak_2 = \frac{2}{\alpha} \sqrt{1 + \frac{d_1}{d_2}} \quad (20)$$

Если различие размеров поры велико ($d_2 \gg d_1$), возможен промежуточный случай $d_1 \ll l_p \ll d_2$, для которого

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{2}{\alpha} \left\{ 1 - \frac{2d_1}{\alpha a} + \left(\frac{\pi \alpha a}{2d_2} \right)^2 \right\}, \quad ak_1 = \sqrt{\frac{4a}{\alpha d_1}} \\ ak_2 &= \pi \frac{a}{d_2} \left\{ 1 - \frac{\alpha a}{d_2} \right\}\end{aligned}\quad (21)$$



Графическое изображение уравнения состояния $d=d(f, T)$

В пределе $d_2 \rightarrow \infty$ из формул (19), (21) следует полученный ранее результат в виде выражения (8), (9). Асимптотики формул (19)–(21) позволяют найти явные выражения для зависимости термодинамических характеристик макромолекулы от ее жесткости и размеров поры d_1 и d_2 . Свободная энергия абсолютно гибкой цепи в капилляре квадратного сечения была найдена в работе [11].

Остановимся на распределении мономеров по сечению капилляра. Введем парциальные плотности мономеров $\rho_i(x, y) = \rho(x, y, \mathbf{n}_i) + \rho(x, y, -\mathbf{n}_i)$ и характеристики анизотропии их распределения $\varepsilon_1 = \rho_x/\rho_z$ и $\varepsilon_2 = \rho_y/\rho_z$. Воспользовавшись выражениями (5) для $\rho(x, y, \sigma)$, легко показать, что при малой жесткости ($l_p \ll d_1, d_2$) из формулы (19) следует практически изотропное распределение мономеров: $\rho_i \sim \cos^2 \pi x/d_1 \cos^2 \pi y/d_2$, $\varepsilon_1 \approx \varepsilon_2 \approx 1$. При увеличении персистентной длины происходит перераспределение плотности по направлениям. При $d_1 \ll l_p \ll d_2$ из выражения (21) следует $\rho_z \approx \rho_v \sim \sim \cos^2 k_2 y$, $\rho_x \sim (d_1/\alpha)^2 \{1 - (2x/d_1)^2\} \cos^2 k_2 y$. Отсюда видно, что $\varepsilon_1 \approx 1$ и $\varepsilon_2 \approx (d_1/l_p)^2 \ll 1$, т. е. мономеры в основном выстраиваются в плоскости yz . Наконец, при большой жесткости ($l_p \gg d_1, d_2$) из формулы (20) следует распределение плотности $\rho_z \approx \rho_0$, $\rho_x \approx \rho_0(d_1^2 - 4x^2)/\alpha^2 a^2$, $\rho_y \approx \rho_0(d_2^2 - 4y^2)/\alpha^2 a^2$. Оно характеризуется большой анизотропией $\varepsilon_i \approx (d_i/l_p)^2 \ll 1$: мономеры «выстраиваются» вдоль оси капилляра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лифшиц И. М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1968. Т. 55. № 6. С. 2408.
2. Беленъкий Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М., 1978. С. 184.
3. Горбунов А. А., Соловьев А. Я., Пасечник В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 967.
4. Birshtein T. M., Zhulina E. B., Skvortsov A. M. // Biopolymers. 1979. V. 18. № 5. P. 1171.
5. Косевич А. М., Ковалев А. С., Поляков М. Л. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1980. Т. 79. № 4. С. 1385.
6. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
7. Kosevich A. M., Kovalev A. S., Polyakov M. L. // Physica. A. 1982. V. 113. № 3. P. 441.
8. Kosevich A. M., Kovalev A. S., Polyakov M. L. // Studia biophys. 1982. V. 87. № 2/3. P. 87.
9. Zhulina E. B., Gorbunov A. A., Birshtein T. M. // Biopolymers. 1982. V. 21. № 6. P. 1021.
10. Кубо Р. Статистическая механика. М., 1967. С. 172.
11. Gorbunov A. A., Zhulina E. B., Skvortsov A. M. // Polymer. 1982. V. 23. № 8. P. 1133.

Физико-технический институт
низких температур АН УССР

Поступила в редакцию
10.IX 1986

THERMODYNAMIC DESCRIPTION OF INTERMEDIATE STATE OF RIGID MACROMOLECULES IN PORES

Kosevich A. M., Kovalev A. S., Polyakov M. L.

Summary

Thermodynamic description of a macromolecule in split-like and rectangle pores is presented. The direct calculation of the statistic sum of the chain of the finite length in heterogeneous external field is used. The free energy of a macromolecule is expressed in terms of coil dimensions, the persistent length and pore size. The anisotropy of direction distribution of monomers is increased with increase of rigidity. The collapse-type transition of a polymer in a split under the action of external compressing force is described.