

мовым, Сайдовым и др. [5, 8]. Таким образом, полученные данные позволяют утверждать, что между α - и β -релаксационными переходами наполненных эластомеров выполняется зависимость (1) с постоянными коэффициентами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
2. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокомолекулярных материалов. М., 1964. 387 с.
3. Нельсон К. В., Сайдов Д. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 2. С. 268.
4. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 280 с.
5. Каримов С. Н., Нарзуллаев Б. Н., Бартенев Г. М., Сайдов Д., Султанов А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 639.
6. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М., 1978. 327 с.
7. Зуев Ю. С., Дегтева Т. Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях. М., 1986. 264 с.
8. Сайдов Д., Султанов А. // Докл. АН ТаджССР. 1981. Т. 24. № 10. С. 603.
9. Степанов В. А., Песчанская Н. Н., Шнейzman В. В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л., 1984. 246 с.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
31.VIII.1987

УДК 541.64:539.199

НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ ПОЛИПЕТИДНЫХ ЦЕПЕЙ В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА СПИРАЛЬ – КЛУБОК. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Асланян В. М., Мамасахлисов Е. Ш., Морозов В. Ф.

Ранее для описания перехода спираль – клубок в полипептидах была введена Q -компонентная спиновая модель, определенная на треугольной решетке [1–3]. Сформулируем кратко основные положения модели.

Поставим каждой паре углов внутреннего вращения вокруг связей, присоединенных к асимметрическому атому углерода (φ_i, ψ_i), в соответствие спиновую переменную σ_i , принимающую Q дискретных значений. В известном приближении можно принять, что все конформации равновероятны и только одна конформация приводит к образованию водородной связи. Реальная конформационная ситуация полипептидной цепи может быть сведена к модели с равными статистическими весами, если положить $Q = \sum_k \frac{w_k}{w_1}$, где w_k – статистический вес k -й конформации [1]. Таким образом, внутримолекулярная водородная связь образуется, если три подряд спиновые переменные принимают строго одно определенное значение, соответствующее конформации α -спирали. Гамильтониан такой системы имел вид

$$H = -U \sum_i \delta_{\sigma_{i-2}1} \delta_{\sigma_{i-1}1} \delta_{\sigma_i1}, \quad (1)$$

где U – энергия образования водородной связи, σ_i – номер конформации в узле i , а цифрой 1 отмечена конформация, приводящая к α -спиральной структуре. При этом $\sigma_i=1, 2, \dots, Q$. Статистическая сумма данной модели была приведена к виду

$$Z = \sum_{G_f \subset G} V^f Q^{n_f}, \quad (2)$$

где $V=\exp(U/T)-1$; f – количество треугольников случайной поверхности G_f на треугольной решетке G ; n_f – количество узлов решетки, не входящих ни в один треугольник случайной поверхности G_f . Суммирование в выражении [2] производится по всем случайным поверхностям G_f .

Для вычисления размеров полипептидной цепи с гамильтонианом вида (1) удобнее пользоваться представлением статистической суммы в виде трансфер-матриц. Трансфер-матрица для гамильтониана (1) записывается как

$$G = \begin{pmatrix} V+1 & 1 \dots 1 & 0 & 0 \dots 0 \dots 0 & 0 \dots 0 \\ 0 & 0 \dots 0 & 1 & 1 \dots 1 \dots 0 & 0 \dots 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 \dots 0 & 0 & 0 \dots 0 \dots 1 & 1 \dots 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 \dots 1 & 0 & 0 \dots 0 \dots 0 & 0 \dots 0 \\ 0 & 0 \dots 0 & 1 & 1 \dots 1 \dots 0 & 0 \dots 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 \dots 0 & 0 & 0 \dots 0 \dots 1 & 1 \dots 1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

и имеет порядок $Q^2 \times Q^2$, причем из Q^4 элементов матрицы отличными от нуля являются лишь Q^3 элементов.

При наложении циклических граничных условий статистическая сумма определяется соотношением

$$Z = \text{Sp } G^N \quad (4)$$

и при $N \rightarrow \infty$ преобразуется в

$$Z = \lambda^N,$$

где λ – максимальное собственное число матрицы G , которое является корнем всего лишь кубического уравнения

$$\lambda^3 - \lambda^2(V+Q) + \lambda V(Q-1) + V(Q-1) = 0 \quad (5)$$

Это уравнение также является секулярным уравнением для матрицы вида

$$g = \begin{bmatrix} V & V & V \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & Q \end{bmatrix} \quad (6)$$

Для вычисления статистической суммы при конечных N можно пользоваться матрицей g . Такое представление для статистической суммы позволяет вычислять степень спиральности θ , как $\theta = \frac{V+1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial V}$, корреляционную длину ξ , определяемую из соотношения $\text{cth}(\frac{1}{2\xi}) = \frac{V+1}{\theta(1-\theta)} \frac{\partial \theta}{\partial V}$, а также среднюю длину спирального участка v из выражения

$$v = [(1-\theta)(1-\exp(-1/\xi))]^{-1}$$

Следует отметить, что все параметры полипептидной цепи являются вычисляемыми, а не определяемыми из эксперимента, как это имеет место в теориях, основанных на среднеполевых приближениях. Что же касается значений Q , то из анализа конформационных карт дипептидов они оцениваются как $Q=64$ для глицина и $Q=36$ для аланина [1].

Для среднеквадратичного размера $\langle R^2 \rangle$ имеет место следующее соотношение:

$$\langle R^2 \rangle = Nl^2 + 2l^2 \sum_{i < j} \tilde{m} \left\langle \prod_{i+1}^j T_k \right\rangle m, \quad (7)$$

где l – длина повторяющейся единицы; \tilde{m} и m – единичные векторы; T_k – матрица преобразования координат от k -й связи к $(k-1)$ -й.

Таким образом, для вычисления $\langle R^2 \rangle$ необходимо найти $\left\langle \prod_{i+1}^j T_k \right\rangle$.

При циклических граничных условиях получим [4]

$$\left\langle \prod_{i+1}^j T_k \right\rangle = Z^{-1} \text{Sp} [(G \otimes E_3)^i [(G \otimes E_3) \| T \|]^{j-i} (G \otimes E_3)^{N-j}], \quad (8)$$

где $\|T\|$ – псевдодиагональная матрица, элементами которой являются матрицы T_σ ; E_3 – единичная матрица 3-го порядка; знаком \otimes обозначено прямое (кронекеровское) произведение матриц. Поскольку $Z = \text{Sp} G^N = \text{Sp} g^N$, покажем, что в формуле (8) можно также провести замену матрицы $G(Q^2 \times Q^2)$ на $g(3 \times 3)$.

Пусть преобразованием подобия матрица $(G \otimes E_3) \|T\|$ приводится к диагональному виду. Эта матрица получается из выражения (3) умножением каждого элемента на соответствующее значение T_σ . Процедура диагонализации ничем не отличается от таковой для самой матрицы G . Расчетом показано, что ненулевые собственные значения матрицы $(G \otimes E_3) \times \|T\|$ совпадают с собственными числами матрицы F , имеющей вид

$$F = \begin{bmatrix} VT_1 & VT_1 & VT_1 \\ T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_1 & QT_0 \end{bmatrix} \quad (9)$$

Здесь T_1 – матрица преобразования координат, соответствующая спиральному состоянию, а $T_0 = \frac{1}{Q} \sum_{\sigma} T_{\sigma}$ – есть $\langle T \rangle$ и соответствует усредненной матрице преобразования координат для клубкообразного состояния. Поскольку и в статистической сумме матрица G заменена на g , выражение (8) может быть записано в виде

$$\left\langle \prod_{i+1}^j T_k \right\rangle = Z^{-1} \text{Sp} [(g \otimes E_3)^i F^{j-i} (g \otimes E_3)^{N-j}] \quad (10)$$

Произведя соответствующие преобразования и удерживая лишь члены, соответствующие λ , получаем

$$\left\langle \prod_{i+1}^j T_k \right\rangle = (S^{j-i})_{11}, \quad (11)$$

где

$$S = \alpha T_1 + (1-\alpha) T_0 \quad (12)$$

$$\alpha = 1 - \frac{Q}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial Q}$$

Подставив формулу (11) в выражение (7), получим, как обычно,

$$\frac{\langle R^2 \rangle}{Nl^2} = \left[(E + S)(E - S)^{-1} - \frac{2S}{N}(E - S^N)(E - S)^{-2} \right]_{11} \quad (13)$$

Отметим, что норма матрицы S меньше единицы при $\alpha \neq 1$, так как норма матрицы T_1 равна единице, а норма матрицы T_0 меньше единицы. Таким образом, при $N \rightarrow \infty$

$$\langle R^2 \rangle = Nl^2 [(E + S)(E - S)^{-1}]_{11} \quad (14)$$

или

$$\langle R^2 \rangle = Nl^2 \{ [\alpha(E + T_1) + (1 - \alpha)(E + T_0)][\alpha(E - T_1) + (1 - \alpha)(E - T_0)]^{-1} \}_{11} \quad (15)$$

Итак, для вычисления невозмущенных размеров необходимо иметь данные по матрицам преобразования для спиральной и клубкообразной конформаций.

Что касается матрицы T_1 , то она может быть получена прямо из структуры α -спирали. Матрица T_0 может быть взята из расчетов Флори [4], где она была получена для глицина и аланина непосредственно из анализа конформационных карт.

Получается, что характеристическое отношение имеет вид для полиглицина

$$\frac{\langle R^2 \rangle}{Nl^2} = \frac{0,854\alpha^3 - 0,232\alpha^2 + 1,456\alpha + 1,5875}{-0,854\alpha^3 + 0,309\alpha^2 - 0,184\alpha + 0,7354}$$

и для полиаланина

$$\frac{\langle R^2 \rangle}{Nl^2} = \frac{0,641\alpha^3 + 2,75\alpha^2 - 6,536\alpha + 3,8725}{-0,641\alpha^3 - 1,623\alpha^2 + 1,854\alpha + 0,41} \quad (16)$$

Для выяснения смысла параметра α проведем сопоставление со степенью спиральности θ , определяемой как

$$\theta = \frac{V + 1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial V} \quad (17)$$

При низких температурах $V \rightarrow \infty$, $\lambda \rightarrow V$, $\theta \rightarrow 1$. Аналогично, $\alpha \rightarrow 1$. При высоких температурах $V \rightarrow 0$, $\lambda \rightarrow Q$, $\theta \rightarrow \frac{1}{Q^3}$, а $\alpha \rightarrow 0$. В точке $V + 1 = Q$ $\alpha = \theta$. Отсюда видно, что температурные зависимости α и θ должны неизначительно отличаться друг от друга. Расчетом показано, что при больших (порядка десятков значениях) Q равенство $\alpha = \theta$ соблюдается с точностью до 10^{-2} . Наибольшие отклонения наблюдаются в области $\alpha = 0$, где $\theta = 1/Q^3$. При больших Q эти отличия несущественны. Таким образом, в выражениях (16) с полным правом будем считать α степенью спиральности.

На рисунке приведены графики зависимости характеристического отношения от степени спиральности для полиглицина и полиаланина. Из выражения (16) и из графика видно, что зависимость характеристического отношения от степени спиральности не зависит от кооперативности системы, поскольку в это выражение никак не входит корреляционная длина. Этот результат расходится с общепринятыми [4–6]. В этих работах все результаты, основываясь на приближении среднего поля, сводились к разбиению макромолекулы на спиральные и клубкообразные участки порядка корреляционной длины (длины спирального и клубкообразного участков), и в конечном итоге в зависимость характеристического отношения от степени спиральности входила и корреляционная длина (параметр кооперативности). В рамках микроскопического подхода такой зависимости нет.

При $\alpha=0$ (т. е. в состоянии клубка) значения характеристического отношения, как и следовало ожидать, совпадают с рассчитанными по Флори [4] и равными 2,16 для глицина и 9,45 для аланина.

На рисунке видно, что характеристическое отношение как функция степени спиральности проходит через минимум, что также предсказывалось ранее. Расчет показывает, что для глицина точке минимума соответствует

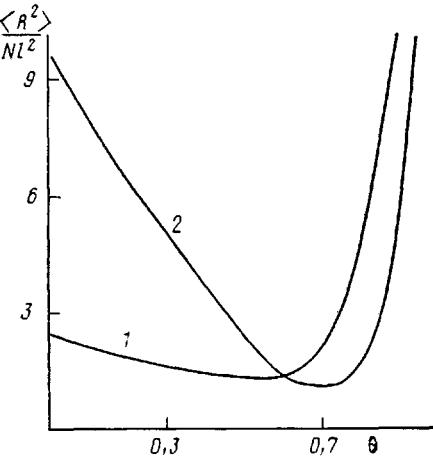
$$\theta = 0,56, \quad \frac{\langle R^2 \rangle}{Nl^2} = 1,45,$$

а для аланина

$$\theta = 0,75, \quad \frac{\langle R^2 \rangle}{Nl^2} = 1,27$$

Эти выводы в настоящее время невозможno проверить экспериментально, поскольку результаты соответствуют точке Флори, а изменение степени спиральности возможно при изменении либо температуры, либо состава растворителя. Тем не менее, данные результаты, по-видимому, могут быть использованы для учета сил дальнодействия. Для этого в рамках микроскопического подхода определены два масштабных параметра — радиус корреляции и жесткость цепи. Предполагаем использовать эти параметры для описания эффекта дальнодействия в рамках двухпараметрической теории [7] объемных эффектов.

В заключение авторы благодарят А. Р. Саркисян за помощь в работе.



Графики зависимости характеристического отношения $\langle R^2 \rangle/Nl^2$ от степени спиральности θ для полиглицина (1) и полиаланина (2)

ЛИТЕРАТУРА

1. Айрян Ш. А., Ананикян Н. С., Морозов В. Ф. Переход спираль — клубок в полипептидах. Микроскопический подход: Препринт ЕФИ-1026. Ереван, 1987.
2. Айрян Ш. А., Ананикян Н. С., Морозов В. Ф. // Биофизика. 1986. Т. 31. № 3. С. 386.
3. Айрян Ш. А., Ананикян Н. С., Морозов В. Ф. // Биофизика. 1987. Т. 32. № 3. С. 394.
4. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971.
5. Птицын О. Б., Скворцов А. В. // Биофизика. 1965. Т. 10. № 6. С. 909.
6. Nagai K. // J. Chem. Phys. 1961. № 34. P. 887.
7. Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1985.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
8.X.1987

УДК 541.64:543.51

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПОЛЕВОЙ ДЕСОРБЦИИ В ХИМИИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Плещкова А. П., Файдель Г. И., Рябов Е. А.

В случае двустадийных процессов синтеза поликонденсационных полимеров свойства и характеристики конечного полимера в значительной степени определяются составом продуктов олигоконденсации — первой стадии процесса [1].