

УДК 541.64.539.199

К ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ

© 1998 г. А. Ф. Клинских

Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки
394087 Воронеж, ул. Мичурина, 1

Поступила в редакцию 04.03.97 г.
Принята в печать 19.08.97 г.

В рамках концепции элементарных возбуждений рассмотрена задача об электроне в конформационно подвижной макромолекулярной цепочке (проблема конформона). С использованием метода функций Грина для персистентного механизма гибкости цепи найдена эффективная масса конформона и линейный размер его пространственной локализации.

ВВЕДЕНИЕ

Концепция элементарных возбуждений является методологической основой для построения теории и анализа экспериментальных данных в физике конденсированного состояния [1]. Под элементарными возбуждениями понимают квазичастицы и коллективные возбуждения, включая солитоны, уединенные волны, вихри и инстантоны [2]. Проблема развития концепции элементарных возбуждений применительно к многообразному и обширному экспериментальному и теоретическому материалу в физике полимеров решается с учетом следующих особенностей макромолекулы как физической системы [3]. Во-первых, наличие линейной памяти. На языке теории многих частиц это означает, что основное состояние есть кластер атомов и молекул (повторяющихся звеньев), связанных ковалентными связями в длинные цепочки со свойством периодичности вдоль цепи. Во-вторых, конформационная подвижность (гибкость) цепи. Другими словами, необходимо учесть флуктуации изгиба макромолекулы путем последовательного усреднения наблюдаемых свойств цепи по конформациям. Для макромолекул представляют интерес лишь те физические величины, которые обладают свойством конформационной самоусредняемости. К ним относятся плотность состояний, свободная энергия, факторы рассеяния. Природа конформационной подвижности связана с эффектами внутреннего вращения звеньев в цепи или с влиянием внешнего термостата с отличной от нуля температурой [4].

Принципиальным здесь является следующий вопрос. Для линейной (или спиральной) конформации периодичность вдоль цепи приводит к существованию в макромолекуле одномерной трансляционной инвариантности. Поэтому для таких кон-

формаций имеют смысл зонная структура электронного спектра, экситонные, фононные и магнонные возбуждения, т.е. вполне применима концепция элементарных возбуждений. Однако конформационное усреднение с учетом флуктуаций изгиба приводит к резкому затуханию таких возбуждений, и для конформаций беспорядочного клубка эти возбуждения не имеют значения. Таким образом, возникает задача о нахождении спектра элементарных возбуждений макромолекулы с учетом эффектов конформационной подвижности. Идея решения задачи была указана Волькенштейном в его теории конформона [5]. Следует отметить, что если в твердом теле представления об элементарных возбуждениях полезны при малых степенях возбуждения, то в макромолекулах эти представления имеют смысл только для определенных интервалов изменения конформационных параметров.

Цель настоящей работы – анализ конформона как элементарного возбуждения, нахождение его эффективной массы, установление зависимости между параметрами затухания конформона и конформационными параметрами. Ниже формулируется задача Волькенштейна о конформоне на языке функций Грина. С использованием диаграммной техники найдено явное выражение для макромолекулярной функции Грина конформона, анализируется эффективная масса конформона, определяющая его подвижность. В заключении статьи кратко изложены основные результаты работы.

КОНФОРМОН КАК ЭЛЕМЕНТАРНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Представления о конформоне как электроне в конформационно подвижной макромолекуле

практически сразу же после их введения Волькенштейном [5] были использованы для объяснения аномально больших значений подвижности в макромолекулах [6]. В настоящее время считается, что динамика конформона является определяющей при анализе и учете электронно-конформационных взаимодействий в макромолекулах [7, 8].

Конформон представляет собой нерелятивистский квантовый объект, возможные стационарные состояния которого определяются решениями уравнения Шредингера

$$(H - E)\Psi = \{-(\hbar^2/2m)\Delta + V_c(\mathbf{r}, [\mathbf{R}(s)]) - E\} \times \Psi(\mathbf{r}, [\mathbf{R}(s)]) = 0, \quad (1)$$

где потенциальная энергия взаимодействия электрона массой m с ионами макромолекулы, формирующими конформацию $\mathbf{R}(s)$ в пространстве (s – натуральный параметр вдоль цепи длиной L)

$$V_c(\mathbf{r}, [\mathbf{R}(s)]) = (1/L) \int_0^L ds U(\mathbf{r} - \mathbf{R}(s))$$

Для макромолекулы вероятность реализации заданной конформации определяется механизмом гибкости. Существенно, что для макромолекулы с учетом эффектов конформационной подвижности потенциальная энергия $V_c(\mathbf{r}, [\mathbf{R}(s)])$ есть случайное поле. Поэтому конформон представляет собой электрон, движущийся в конформационно индуцированном стохастическом поле.

Ограничимся простейшими предположениями о статистических свойствах данного поля. Точное выражение для корреляционной функции $C(r)$ поля

$$\begin{aligned} C(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) &= \\ &= (1/L^2) \int_0^L \int ds ds' \langle U(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}(s)) U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}(s')) \rangle_c \end{aligned} \quad (2)$$

может быть найдено для персистентного механизма гибкости в континуальном приближении. Символом $\langle \dots \rangle_c$ обозначено усреднение по конформациям. Вычисление соответствующего континуального интеграла аналогично проведенному в работах [9, 10]. Результат имеет вид

$$\begin{aligned} C(\mathbf{r}) &= (1/L^2) \int_0^L \int ds ds' \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} |U(\mathbf{q})|^2 \times \\ &\times \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} - q^2 \overline{R^2}(s, s')/6) \end{aligned} \quad (3)$$

Среднеквадратичное расстояние $\overline{R^2}(s, s')$ между точками цепи s и s' для персистентного механизма гибкости цепи равно

$$\overline{R^2}(s, s') = 2b^2(e^{-(s-s')/b} + (s-s')/b - 1), \quad (4)$$

где b – персистентная длина, $U(q)$ – фурье-образ потенциальной энергии. Аппроксимация поля как гауссова с нулевым средним и корреляционной функцией вида

$$C(r) = u_0^2 e^{-r/r_0} \quad (5)$$

позволяет в дальнейшем провести необходимые аналитические расчеты. Энергетический параметр u_0 и линейный r_0 определяют соответственно величины энергетических и пространственных флуктуаций конформационных эффектов. Укажем порядок этих величин:

$$u_0 \approx 1-10 \text{ кДж/моль}, \quad r_0 \approx 10-40 \times 10^{-8} \text{ см} \quad (6)$$

Для свободного электрона функция Грина $g_0(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ есть решение уравнения

$$\{-(\hbar^2/2m)\Delta - E\}g_0(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \quad (7)$$

с условием излучения на бесконечности, имеющее вид

$$g_0(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}}{\hbar^2 k^2 - E - i0} \quad (8)$$

Полюса функции Грина определяют возможные квазичастичные возбуждения

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (9)$$

т.е. в данном случае получаем, как и следовало ожидать, спектр энергий свободного электрона. Для электрона в конформационно подвижной макромолекуле необходимо найти усредненную по конформациям функцию Грина

$$\bar{g}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = \langle g(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \rangle_c = \left\langle \frac{1}{H - E - i0} \right\rangle_c, \quad (10)$$

которую можно назвать макромолекулярной функцией Грина. Тогда конформон есть квазичастичное возбуждение типа плоской волны при условии, что область его пространственной локализации достаточна велика, т.е. время его жизни будет достаточно большим. Это соответствует полюсу макромолекулярной функции Грина с наименьшей мнимой частью. Переходим теперь к

решению задачи о нахождении макромолекулярной функции Грина конформона.

МЕТОД МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФУНКЦИЙ ГРИНА

Для нахождения усредненной по конформациям функции Грина $\bar{g}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ будем использовать аппарат и диаграммную технику теории распространения волн в турбулентных средах [11]. Целесообразность такого выбора объясняется математической схожестью решаемых задач.

Функция Грина $g(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ есть бесконечный ряд теории возмущений по потенциальному $V_c(\mathbf{r}, [\mathbf{R}(s)])$

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = & g_0(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) + \\ & + \int g_0(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)(-V_c(\mathbf{r}_3))g_0(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1)d^3 r_3 + \\ & + \int g_0(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)(-V_c(\mathbf{r}_3))g_0(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4) \times \\ & \times (-V_c(\mathbf{r}_4))g_0(\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_1)d^3 r_3 d^3 r_4 + \dots, \end{aligned} \quad (11)$$

усреднение которого с использованием свойств гауссова поля (5) приводит к ряду теории возмущений для макромолекулярных функций Грина. Установливая соответствие между элементами диаграммной техники (рис. 1)

$\bar{g}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \longrightarrow (a)$

$g_0(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \longrightarrow (б)$

$C(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \longrightarrow (в),$

можно записать этот ряд в графическом виде (рис. 2). Определяя неприводимую собственно энергетическую часть Σ (рис. 3), можно представить данный ряд в виде уравнения Дайсона (рис. 4) или в аналитическом виде

$$\begin{aligned} \bar{g}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = & g_0(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) + \\ & + \int g_0(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3)\Sigma(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4)\bar{g}(\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_1)d^3 r_3 d^3 r_4. \end{aligned} \quad (12)$$

Переход к фурье-образам $\bar{g}(\mathbf{k})$, $g_0(\mathbf{k})$, $\Sigma(\mathbf{k})$ по формуле

$$f(\mathbf{k}) = \int e^{-i\mathbf{kr}} f(\mathbf{r}) d^3 r \quad (13)$$

для случая пространственно-однородной системы позволяет свести это интегральное уравнение к алгебраическому

$$\bar{g}(\mathbf{k}) = g_0(\mathbf{k}) + g_0(\mathbf{k})\Sigma(\mathbf{k})\bar{g}(\mathbf{k}) \quad (14)$$

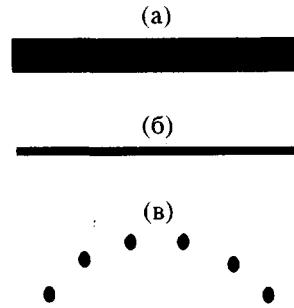


Рис. 1. Элементы диаграммной техники: а – $\bar{g}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$, б – $g_0(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$, в – $C(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$.

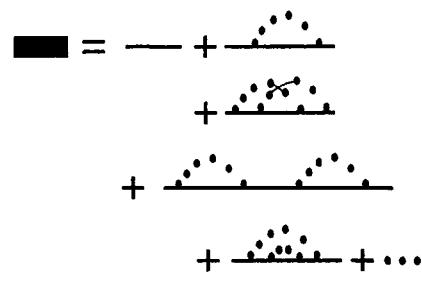


Рис. 2. Ряд теории возмущений для функции Грина $\bar{g}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$.

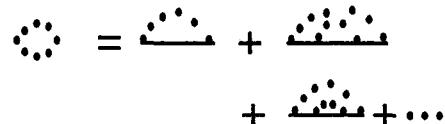


Рис. 3. Диаграммное представление неприводимой собственно энергетической части $\Sigma(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$.

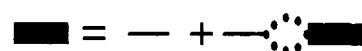


Рис. 4. Уравнение Дайсона для функции Грина $\bar{g}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$.

Решение уравнения (14) имеет вид

$$\bar{g}(\mathbf{k}) = \frac{1}{g_0^{-1}(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k})} \quad (15)$$

Окончательно находим явный вид макромолекулярной функции конформона

$$\bar{g}(\mathbf{k}) = \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E - i0 - \int e^{-i\mathbf{kr}} \Sigma(\mathbf{r}) d^3 r \right]^{-1} \quad (16)$$

Выбор приближения для неприводимой собственно энергетической части $\Sigma(\mathbf{r})$ определяет характер соответствующих приближений для описания динамики конформона.

ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА КОНФОРМОНА

Найдем зависимость эффективной массы конформона m_k от конформационных параметров макромолекулы. Заметим, что перенормировка массы электрона, обусловленная зонной структурой электронных состояний или взаимодействием с колебаниями ионов, в данном случае не рассматриваются.

Выберем для $\Sigma(\mathbf{r})$ приближение, соответствующее первой диаграмме рис. 3

$$\Sigma(\mathbf{r}) = g_0(\mathbf{r})C(\mathbf{r}) = (mu_0^2/2\pi\hbar^2)\frac{e^{\kappa r}}{r}, \quad (17)$$

где

$$\kappa = -1/r_0 + i(2mE)^{1/2}/\hbar \quad (18)$$

При получении соотношения (17) учтены явное выражение функции Грина $g_0(\mathbf{r})$ (8) и вид корреляционной функции $C(\mathbf{r})$ (5). Такой выбор корреляционной функции приводит к интегралам, которые берутся аналитически. Приближенное выражение (17) справедливо при условии

$$(2mu_0^2/\hbar^2 k^2)^2 (kr_0)^2 \ll 1 \quad (19)$$

Тогда выражение (16) для макромолекулярной функции Грина $\bar{g}(\mathbf{k})$ принимает вид

$$\begin{aligned} \bar{g}(\mathbf{k}) = & \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E - i0 + \right. \\ & \left. + \frac{2m}{\hbar^2 k^2 + r_0^{-2} - 2mE/\hbar^2 - 2i(2mE)^{1/2}/\hbar r_0} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (20)$$

Спектр квазичастичных возбуждений определяется положением полюсов $\bar{g}(\mathbf{k})$

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E + \frac{2m}{\hbar^2} \times \\ & \times \frac{u_0^2}{k^2 + r_0^{-2} - 2mE/\hbar^2 - 2i(2mE)^{1/2}/\hbar r_0} = 0 \end{aligned} \quad (21)$$

В данном случае интерес представляет решение уравнения (21) с наименьшей мнимой частью

$$E = E_k + iE_I \quad (22)$$

$$E_k = \hbar^2 k^2 / 2m + 2mu_0^2 r_0^2 / \hbar^2 (1 + 4k^2 r_0^2) \quad (23)$$

$$E_I = 4mk u_0^2 r_0^3 / \hbar^2 (1 + 4k^2 r_0^2) \quad (24)$$

Закон дисперсии для конформона в приближении метода эффективной массы имеет вид

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_k}, \quad (25)$$

где эффективная масса конформона m_k с учетом выражения (23) равна

$$\frac{1}{m_k} = \frac{1}{m} + 4mu_0^2 r_0^2 / \hbar^4 k^2 (1 + 4k^2 r_0^2) \quad (26)$$

Мнимая часть уравнения (24) определяет пространственную локализацию конформона

$$r_k = \hbar(E_k/2m)^{1/2}/E_I \quad (27)$$

Взаимодействие с полярными колебаниями ионов, как известно, приводит к увеличению эффективной массы электрона (полярный эффект). Для конформона эффективная масса уменьшается, что увеличивает его подвижность. Физическая причина роста энергии электрона в конформационно-индукционном случайном поле аналогична эффектам стохастического нагрева и ускорения частиц (механизм Ферми).

Метод эффективной массы позволяет учесть влияние конформационных эффектов в различных электронных процессах, что и является привлекательным в идеи конформона. Имеет смысл провести, следуя работе [7], ряд оценок полученного результата. Оценка сдвига энергии электронных состояний в нашем случае равна

$$\Delta E = 2mu_0^2 r_0^2 / \hbar^2 (1 + 4k^2 r_0^2) \approx 0.3 \text{ (эВ)} \quad (28)$$

для типичных конформационных параметров (6), что согласуется с оценкой Волькенштейна [7]. Для энергии конформона 0.35 эВ эффективная масса равна $m_k = 0.54m$, а область локализации составляет $r_k \approx 10^{-7}$ см.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках концепции элементарных возбуждений рассмотрена задача об электроне в конформационно-подвижной макромолекулярной цепочке (проблема конформона). С использованием метода функций Грина для перистентного механизма гибкости цепи найдена эффективная масса конформона и линейный размер его пространственной локализации. В отличие от полярного эффекта эффективная масса конформона меньше массы свободного электрона. Это заключение сделано без учета эффектов электрон-фонового и электрон-электронного взаимодействия, также приводящих к перенормировке массы.

В работе [12] было отмечено, что учет конформационной подвижности модифицирует потенциал электрон-электронного взаимодействия. Автором планируется изучение этих эффектов для конформона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Статистическая физика. М.: Наука, 1978. Ч. 2. С. 448.
2. *Марч Н., Паринелло М.* Коллективные эффекты в твердых телах и жидкостях. М.: Мир, 1986. С. 320.
3. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. С. 344.
4. *Волькенштейн М.В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 466.
5. *Volkenstein M.V.* // J. Theor. Biol. 1972. V. 34. P. 193.
6. *Kemeny G., Goklany I.M.* // J. Theor. Biol. 1973. V. 40. P. 107.
7. *Волькенштейн М.В.* Биофизика. М.: Наука, 1988. С. 592.
8. *Рубин А.Б.* Биофизика. М.: Высшая школа, 1987. Кн. 1. С. 320.
9. *Клинских А.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 2002.
10. *Клинских А.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 505.
11. *Рытов С.М., Кравцов Ю.А., Татарский В.И.* Введение в статистическую радиофизику. М.: Наука, 1978. Ч. 2. С. 464.
12. *Otto M., Vilgis T.A.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 18. P. 13228.

On the Theory of Elementary Excitations in Macromolecules

A. F. Klinskikh

Voronezh State Agriculture University,
ul. Michurina 1, Voronezh, 394087 Russia

Abstract—The problem of electron motion in a conformationally labile macromolecular chain (conformon problem) was analyzed within the framework of the concept of elementary excitations. Using the method of Green's functions, an effective mass of the conformon and a characteristic linear size of its spatial localization were determined assuming the persistent mechanism of the macromolecular chain flexibility.