

В. М. КОМАРОВ, Э. Ф. ВАЙНШТЕЙН, С. Г. ЭНТЕЛИС

МОДЕЛЬ ГИБКОЙ ЦЕПИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНФОРМЕРОВ ВДОЛЬ НЕЕ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 14 IV 1976)

Согласно принципу Флори (¹) реакционная способность активных мест вдоль молекулярной цепи одинакова. Однако, в последние годы появляется все больше работ, подвергающих этот принцип сомнению (^{2, 3}). Целью настоящей работы является теоретическое рассмотрение распределения конформеров вдоль длины цепи на основе статистической физики и термодинамики, учитывающее, что распределение конформеров отражает принцип равной и неравной реакционной способности. Общее изменение свободной энергии при переходе жесткой цепи, состоящей из одного конформера, в гибкую цепь, состоящую из двух конформеров, будет складываться из изменения свободной энергии собственно перехода из начальной конформации в конечную и работы растяжения цепи, обусловленной различной гибкостью поворотных изомеров. Рассмотрим вторую часть вклада в общую свободную энергию.

Под гибкой цепью подразумевается цепь, в которой возможны конформационные переходы. Простейшей гибкой цепью является цепь, состоящая из двух конформеров, каждый из которых представляет собой спираль. Очевидно, каждый участок такой спирали будет обладать своей жесткостью. Причем жесткость каждого участка по всей его длине одинакова. Проведено рассмотрение такой цепи статистическими методами путем поиска минимума той части общей свободной энергии изолированной молекулы (ее модель описана в (⁴)), которая обусловлена жесткостью поворотных изомеров и зависит от распределения конформеров по длине цепи. Состояние молекулы (точнее расположение на ней участков, скрученных в спирали двух типов) полностью задается: 1) координатами переходных точек между участками так, что $0 \leq r_1 \leq r_2 \leq r_3 \leq \dots \leq r_k \leq L$ ($k=0, 1, 2, \dots$); 2) типом спирали с жесткостью a_1 или a_2 «крайнего левого» участка молекулы с $0 \leq x \leq r_1$. При этом согласно формуле Гиббса плотность вероятностей этих состояний выражается формулой

$$p = A e^{-F_{\min}/RT}, \quad (1)$$

где $F_{\min}$ — минимальное значение свободной энергии молекулы при фиксированных $r_1, r_2, \dots, r_k$; A — нормирующий множитель; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Величина $F_{\min}$ молекулы в целом равна сумме минимальных значений энергии ее частей. Значение минимальной свободной энергии частей молекулы, состоящей из конформеров с жесткостью a_1 , принимаем за нуль отсчета. Пусть минимальная свободная энергия участков после конформационных переходов из спирали с жесткостью a_1 в спираль с жесткостью a_2 равна:

$$F_{\min} = \nu \Psi, \quad (2)$$

где ν — энергия конформационного перехода единицы длины молекулы для одного моля; Ψ — сумма длин всех спиральных участков молекулы с жесткостью a_2 . Плотность распределения Гиббса запишется в следующем виде:

$$p = A e^{-\nu \Psi / RT}. \quad (3)$$

Мы не знаем, как построена цепь, т. е. в какой последовательности должны быть расположены конформеры с жесткостями a_1 и a_2 , чтобы цепь обладала минимальной свободной энергией. Поэтому необходимо учесть все возможные случаи. Таких случаев может быть четыре: цепь начинается с конформера с жесткостью a_1 , а общее число участков, на которое делится цепь, может быть четным и нечетным; цепь также может, по-видимому, иметь на своем «левом» конце и конформер с жесткостью a_2 , и число участков, на которое разбита цепь, может быть также четным и нечетным. С учетом всего этого сумма длин всех спиральных участков молекулы с жесткостью a_2 будет иметь различные значения, а, следовательно, будет меняться и минимальная свободная энергия молекулы и распределение Гиббса в каждом случае будет свое. Запишем эти случаи:

1) $k=2s$ ($s=0, 1, 2, \dots$) и «крайний левый» участок — спираль с жесткостью a_1 . Тогда $\Psi = L - r_k + \dots + r_1$.

2) $k=2s$ ($s=0, 1, 2, \dots$) и «крайний левый» участок — спираль с жесткостью a_2 . Тогда $\Psi = r_k - r_{k-1} + \dots + r_2 - r_1$.

3) $k=2s+1$ ($s=0, 1, 2, \dots$) и «крайний левый» участок — спираль с жесткостью a_1 . Тогда $\Psi = r_k - r_{k-1} + \dots + r_1$.

4) $k=2s+1$ ($s=0, 1, 2, \dots$) и «крайний левый» участок — спираль с жесткостью a_2 . Тогда $\Psi = L - r_k + r_{k-1} - \dots - r_1$.

Как следствие этого, нормировочная постоянная A из формулы (3) должна находиться из условия

$$\begin{aligned}
 1 = A \sum_{s=0}^{\infty} \left\{ t^{2s} \int \dots \int_{0 \leq r_1 \leq r_2 \leq \dots \leq r_{2s} \leq L} \exp \left\{ -\frac{v}{RT} (L - r_{2s} + \dots + r_1) \right\} dr_1 \dots dr_{2s} + \right. \\
 + t^{2s} \int \dots \int_{0 \leq r_1 \leq \dots \leq r_{2s} \leq L} \exp \left\{ -\frac{v}{RT} (r_{2s} - \dots - r_1) \right\} dr_1 \dots dr_{2s} + \\
 + t^{2s+1} \int \dots \int_{0 \leq r_1 \leq \dots \leq r_{2s+1} \leq L} \exp \left\{ -\frac{v}{RT} (r_{2s+1} - r_{2s} + \dots + r_1) \right\} dr_1 \dots dr_{2s+1} + \\
 \left. + t^{2s+1} \int \dots \int_{0 \leq r_1 \leq \dots \leq r_{2s+1} \leq L} \exp \left\{ -\frac{v}{RT} (L - r_{2s+1} + r_{2s} - \dots - r_1) \right\} dr_1 \dots dr_{2s+1} \right\}.
 \end{aligned} \quad (4)$$

Множитель t вводится для того, чтобы ввести поправку в распределение Гиббса на работу растяжения цепи. Этот множитель имеет размерность [длина⁻¹].

Вероятность того, что точка с координатой x находится на участке с жесткостью a_1 , равна:

$$\begin{aligned}
 P_1(x) = A \sum_{s=0}^{\infty} \left\{ t^{2s} \int \dots \int_{r_1 \leq x \leq r_2 \cup \dots \cup r_{2s-1} \leq x \leq r_{2s}} \exp \left\{ -\frac{v}{RT} (L - r_{2s} + \dots + r_1) \right\} dr_1 \dots dr_{2s} + \right. \\
 + t^{2s} \int \dots \int_{0 \leq x \leq r_1 \cup \dots \cup r_{2s} \leq x \leq L} \exp \left\{ -\frac{v}{RT} (r_{2s} - \dots - r_1) \right\} dr_1 \dots dr_{2s} + \\
 + t^{2s+1} \int \dots \int_{r_1 \leq x \leq r_2 \cup \dots \cup r_{2s+1} \leq x \leq L} \exp \left\{ -\frac{v}{RT} (r_{2s+1} - r_{2s} + \dots + r_1) \right\} dr_1 \dots dr_{2s+1} + \\
 \left. + t^{2s+1} \int \dots \int_{0 \leq x \leq r_1 \cup \dots \cup r_{2s} \leq x \leq r_{2s+1}} \exp \left\{ -\frac{v}{RT} (L - r_{2s+1} + r_{2s} - \dots - r_1) \right\} dr_1 \dots dr_{2s+1} \right\}.
 \end{aligned} \quad (5)$$

Аналогично, вероятность $P_2(x)$ того, что точка с координатой x находится на участке, скрученном в спираль с жесткостью a_2 , равна

$$P_2(x) = A \sum_{s=0}^{\infty} \left\{ t^{2s} \int \dots \int_{0 \leq x \leq r_1 \cup \dots \cup r_{2s} \leq x \leq L} \exp \left\{ -\frac{\nu}{RT} (L - r_{2s} + \dots + r_1) \right\} dr_1 \dots dr_{2s} + \right. \\ \left. + t^{2s} \int \dots \int_{r_1 \leq x \leq r_2 \cup \dots \cup r_{2s-1} \leq x \leq r_{2s}} \exp \left\{ -\frac{\nu}{RT} (r_{2s} - \dots - r_1) \right\} dr_1 \dots dr_{2s} + \right. \\ \left. + t^{2s+1} \int \dots \int_{0 \leq x \leq r_1 \cup \dots \cup r_{2s} \leq x \leq r_{2s+1}} \exp \left\{ -\frac{\nu}{RT} (r_{2s+1} - \dots + r_1) \right\} dr_1 \dots dr_{2s+1} + \right. \\ \left. + t^{2s+1} \int \dots \int_{r_1 \leq x \leq r_2 \cup \dots \cup r_{2s+1} \leq x \leq L} \exp \left\{ -\frac{\nu}{RT} (L - r_{2s+1} + r_{2s} - \dots - r_1) \right\} dr_1 \dots dr_{2s+1} \right\}. \quad (6)$$

Молекула состоит из блоков с жесткостью a_1 и жесткостью a_2 . Поэтому на данном месте цепи выполняется

$$P_1(x) + P_2(x) = 1, \quad (7)$$

$$P_1(0) = P_2(0) = P_1(L) = P_2(L) = 1/2. \quad (8)$$

Доказательство (7), (8) нетрудно провести заменой переменных в интегралах.

Окончательно вероятности $P_1(x)$ и $P_2(x)$ могут быть вычислены по формулам:

$$P_1(x) = \frac{1}{2} + A \frac{(\nu/RT)t}{4t^2 - \nu^2/R^2T^2} \left[e^{-\frac{\nu}{RT}(L-x)} + e^{-\frac{\nu}{RT}x} - \right. \\ \left. - \frac{1 + e^{-\frac{\nu}{RT}L}}{1 + e^{-2tL}} (e^{-2tx} + e^{-2t(L-x)}) \right], \quad (9)$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2} - A \frac{(\nu/RT)t}{4t^2 - \nu^2/R^2T^2} \left[e^{-\frac{\nu}{RT}(L-x)} + e^{-\frac{\nu}{RT}x} - \right. \\ \left. - \frac{1 + e^{-\frac{\nu}{RT}L}}{1 + e^{-2tL}} (e^{-2tx} + e^{-2t(L-x)}) \right]. \quad (10)$$

Среднее значение локальной жесткости в цепи вместе с координатой равно:

$$\bar{a}(x) = a_1 P_1(x) + a_2 P_2(x) = \\ = \frac{a_1 + a_2}{2} + \frac{a_1 - a_2}{2} 2A \frac{(\nu/RT)t}{4t^2 - \nu^2/R^2T^2} \left[e^{-\frac{\nu}{RT}x} + e^{-\frac{\nu}{RT}(L-x)} - \right. \\ \left. - \frac{1 + e^{-\frac{\nu}{RT}L}}{1 + e^{-2tL}} (e^{-2tx} + e^{-2t(L-x)}) \right]. \quad (11)$$

Зависимость (11) показывает, что менее жестким участкам выгоднее располагаться в середине цепи, а наиболее жестким — на концах (рис. 1). Под жесткостью понимается, согласно ⁽⁴⁾, параметр, характеризующий «сопротивление изгибу» линейной молекулы. Жесткость вычисляется, например, для плоского зигзага, по следующей зависимости *:

$$a = \frac{1}{2 \cos \frac{\alpha}{2}} \frac{1 + \overline{\cos \alpha}}{1 - \overline{\cos \alpha}} \frac{1 + \sin \bar{\varphi}/\bar{\varphi}}{1 - \sin \bar{\varphi}/\bar{\varphi}} \bar{l} RT, \quad (12)$$

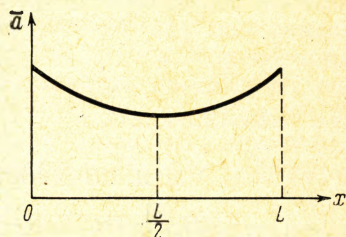


Рис. 1

где α — дополнительный угол к валентному углу; $\bar{\varphi}$ — средний угол крутильных колебаний; $\bar{l}$ — средняя длина связи; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

¹ П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, М., 1971. ² Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, М., 1967. ³ Г. М. Гамбаров, Э. Ф. Вайнштейн, С. Г. Энгелс, ДАН, т. 218, 375 (1974). ⁴ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, М., 1969.

* Зависимость получена авторами совместно с Л. В. Ключковой.