

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

01;02;07
© 1994 г.

Журнал технической физики, т. 64, в. 9, 1994

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПОЛЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

П.А. Головинский

Воронежский инженерно-строительный институт
(Поступило в Редакцию 1 декабря 1993 г.)

Физика макромолекул в последние годы развивается быстрыми темпами. Основные успехи в понимании свойств макромолекул связаны с применением методов статистической физики к этим объектам [1-3]. Для статистического описания молекул можно применить распределение Гиббса по состояниям [4]. Соответственно основные величины и соотношения статистической физики и термодинамики приобретают смысл для макромолекул. Они могут быть вычислены на основе статистической суммы.

Одним из важнейших свойств макромолекул в разбавленном растворе является возможность обратимого перехода клубок-глобула. Флуктуации плотности в глобуле незначительны во всем объеме, за исключением узкого слоя вблизи поверхности. В конформационном состоянии клубка макромолекулярное состояние характеризуется большими флуктуациями плотности во всем объеме, "рыхлой" структурой. Переход клубок-глобула возникает при понижении температуры раствора ниже θ -температуры, или, как ее иначе называют, температуры Флори. При этой температуре силы притяжения и отталкивания уравновешиваются. При дальнейшем понижении температуры силы притяжения между фрагментами макромолекул становятся преобладающими и происходит переход макромолекулы в глобулярное состояние.

Если макромолекулу осветить полем лазерного излучения, то в ее фрагментах (мономерях) наведется дипольный момент. Это приведет к появлению дополнительного диполь-дипольного взаимодействия между мономерами. Диполь-дипольное отталкивание мономеров должно в свою очередь привести к дополнительному распрямлению макромолекулы и разрыхлению ее состояния, т.е. способствовать переходу из глобулярного состояния в состояние клубка.

Рассмотрим разбавленный прозрачный раствор, через который пропускается лазерное излучение. В качестве реальной системы можно, например, взять полистирол в циклогексане. Для описания перехода клубок-глобула воспользуемся процедурой Флори [3]. Введем параметр α — степень набухания макромолекулы как отношение средних размеров макромолекулы R в данном состоянии и в глянбярном состоянии R_0 .

Энергию Гельмгольца можно представить в виде суммы энтропийного и энергетического членов

$$F(\alpha) = F(\alpha)_S + F(\alpha)_E. \quad (1)$$

Запишем выражения для слагаемых. Первый член в формуле (1), соответствующий энтропийной упругости, имеет функциональный вид [3]

$$F(\alpha)_S/T = A(\alpha^2 + 1/\alpha^2). \quad (2)$$

Для второго слагаемого можно записать разложение

$$F(\alpha)_E/T = \left(BN^{1/2}/R_0^3 \right) \alpha^{-3} + (C/R_0^6) \alpha^{-6} + \dots \quad (3)$$

Из теории Флори следует, что для определения ϑ -температуры достаточно определить условия изменения знака второго вириального коэффициента B : при $B > 0$ доминирует отталкивание (клубок); при $B < 0$ — притяжение (глобула).

Рассмотрим, следуя [5], зависимость второго вириального коэффициента от температуры для модели свободно сочлененной цепи. Взаимодействие мономеров в макромолекуле с учетом их поляризационного взаимодействия, индуцированного внешним лазерным полем, можно записать в виде двух слагаемых

$$U(\mathbf{r}) = U_0(\mathbf{r}) + IU_1(\mathbf{r}), \quad (4)$$

где вектор \mathbf{r} определяет положение в пространстве данного мономера по отношению к соседнему, второе слагаемое соответствует взаимодействию наведенных диполей в молекуле и пропорционально интенсивности поля I , если поле слабое.

Воспользуемся выражением для второго вириального коэффициента в приближении парных столкновений

$$B(T) = \frac{1}{2} \int \{1 - \exp[-U(\mathbf{r})/T]\} d^3r. \quad (5)$$

Выделим две области интегрирования: в пределах размера мономера d и вне его. Тогда нетрудно видеть, что

$$B(T) = (a + bI)/T - 4v_0, \quad (6)$$

где a и b — некоторые константы, v_0 имеет смысл объема мономера.

Из условия $B(T) = 0$ нетрудно определить ϑ -температуру

$$\vartheta = \frac{a + bI}{4v_0}. \quad (7)$$

Таким образом, наша теория предсказывает существование линейной зависимости ϑ -температуры от интенсивности поля лазерного излучения. При экспериментальном исследовании зависимости конформационных переходов от интенсивности поля лазерного излучения следует особо тщательно следить за отсутствием тепловых эффектов, способных исказить картину.

Определим степень набухания клубка при температуре выше ϑ -температуры. Дифференцируя выражение для $F(\alpha)$ по α и находя минимум энергии Гельмгольца, определим равновесное значение α

$$\alpha = n^{0.2} \cdot [3D/(AT)]^{1/5},$$

$$D = [(a + bI)/T - 4v_0] \cdot N^{1/2}/R_0^3. \quad (8)$$

Полученные соотношения можно экспериментально проверить по рассеянию света разбавленными растворами гибкоцепных молекул [6]. Зависимость интенсивности рассеяния света на малые углы на макромолекулах от вектора рассеяния света $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ имеет вид

$$|u(\mathbf{q})|^2 \cong \exp\{-q^2 R^2\}. \quad (9)$$

Таким образом, по изменению в рассеянии света можно будет судить об изменении размера рассеивающих молекул.

Дальнейшее применение изложенного подхода к биологически активным молекулам может оказаться полезным в качестве возможности стимулирования биопроцессов лазерным излучением малой интенсивности.

Список литературы

- [1] Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. М.: Химия, 1990. 432 с.
- [2] Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 592 с.
- [3] Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.
- [4] Лифшиц М.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. // УФН. 1979. Т. 127. С. 353–389.
- [5] Левич В.Г. Введение в статистическую физику. М.: ГИТТЛ, 1954. 528 с.
- [6] Nierlich M., Cotton J.P., Faruoux // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 69. P. 1379–1382.