

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

541.6(044)

О МОНОГРАФИИ А. Б. АЛМАЗОВА И И. П. ПАВЛОЦКОГО

В 1971 г. в издательстве «Наука» была опубликована книга А. Б. Алмазова и И. П. Павлоцкого «Вероятностные методы в теории полимеров».

Из титульного листа книги следует, что она была рекомендована к изданию Учеными советами Института прикладной математики АН СССР и Института общей и неорганической химии АН СССР.

Авторы книги — высококвалифицированные исследователи в области статистической физики и ее приложений. Их работы получили известность и признание в нашей стране и за рубежом. Об этом говорят, например, публикация оригинальной монографии А. Б. Алмазова «Электронные свойства полупроводниковых твердых растворов» в издательстве «Наука» (1966) и в США (1968 г.), а также некоторые другие факты.

В январском номере журнала «Успехи физических наук» за 1972 г. напечатана рецензия на книгу А. Б. Алмазова и И. П. Павлоцкого, подписанная М. В. Волькенштейном и его учениками Т. М. Бирштейн и О. Б. Птицыным. Тон рецензии крайне резкий. Не останавливаясь на этой особенности рецензии, рассмотрим содержание рецензии и книги по существу.

Прежде всего необходимо подчеркнуть, что в рецензии полностью отсутствует анализ главного содержания книги — развитых в ней вероятностных методов в теории полимеров. По основному содержанию книги конкретных критических замечаний нет. Есть лишь голословные обвинения в «усложненной математической наукообразности», которая может «только запутать читателя» и нанести ему вред. Разбор основного содержания книги подменяется критикой отдельных формулировок по вопросам физико-химии полимеров. Критикуемые формулировки не имеют прямого отношения к развитым в книге методам расчета. Если читатель рецензии не сопоставляет ее содержание с анализом текста книги, то он легко может прийти к выводу, что книга плохая.

По нашему мнению, а также по мнению многих других исследователей, занимающихся проблемами статистической физики, в том числе физики и физической химии полимеров, книга А. Б. Алмазова и И. П. Павлоцкого представляет несомненный научный интерес.

Начиная с работ Куна и Эйринга 30-х годов в статистической физике полимерных систем развивается два направления. Одно из них основано на модели свободносочлененной цепи, состоящей из сегментов одинаковой длины. С помощью этой модели можно выполнить корректные и строгие расчеты. Но модель искусственна, и этот хорошо известный недостаток оставляет чувство неудовлетворенности.

Другое направление основано на реальной модели полимерной молекулы. Стречение, дипольные моменты, поляризуемости и другие свойства мономерных звеньев более или менее соответствуют действительности. Трудность заключается в разработке хороших методов расчета свойств полимерных молекул. Здесь применяется статистическая механика одномерных систем. Это направление развивалось многими исследователями.

Начиная с 50-х годов существенный вклад был внесен М. В. Волькенштейном и его учениками, затем американским физиком Флори и его сотрудниками. Они воспользовались поворотной-изомерным приближением. Реальный потенциал внутреннего вращения молекул (непрерывная функция углов φ_i) представляется в виде набора небольшого числа очень узких потенциальных щелей разной глубины с бесконечно высокими стенками. В этом грубом приближении, как отмечал в 1959 г. М. В. Волькенштейн, «нацело теряются особенности, определяемые потенциальными барьерами». Динамика полимерной цепочки не рассматривается. По характеру подхода к проблеме и методике анализа поворотной-изомерная теория, на наш взгляд, напоминает ячеечные теории жидкостей, рассматривающие квазикристаллические модели жидких систем.

А. Б. Алмазов и И. П. Павлоцкий развили новый, более общий метод расчета свойств полимерных молекул. Углы внутреннего вращения $\{\varphi_i\}$ могут иметь любые физически допустимые значения. Последовательно учтена корреляция между положениями звеньев цепочки. Вычислены конфигурационный интеграл и точные корреляционные функции любого порядка. Рассмотрены уравнения состояния одномерной системы. Расчеты в ряде случаев доведены до конца. Для стереорегулярного гомополимера расчет конфигурационного интеграла и связанных с ним величин сводится к одной квадратуре (см. стр. 21, 80 и др.). Во всех расчетах фигурирует натяжение цепочки f (одномерный аналог давления), зависящее от кооперативных свойств системы. Анализ динамики реальной модели полимерной цепи (см. стр. 56—58) показывает, что ее гамильтониан $\mathcal{H} = T(\{p_i\}, \{\dot{\varphi}_i\}) + U(\{\varphi_i\})$. На стр. 58—59 намечен путь решения проблемы, учитывающий эту особенность полимерных молекул. Развитый авторами монографии метод применен для исследования ряда конкретных проблем (среднеквадратичная длина молекул полимера в растворе, упругость полимерной цепи и др.). Развитый авторами метод сопоставлен с другими подходами, в частности с поворотно-изомерной теорией М. В. Волькенштейна. Какой-либо критики этой теории в книге нет. Наоборот, она характеризуется положительно, поскольку эта теория, несомненно, способствовала развитию исследований полимеров.

В монографии высказаны соображения авторов о фазовых переходах. В этой связи интересен оригинальный подход к проблеме Изинга (стр. 128—132). Используя свойства функций Радемахера, авторы монографии показали, что проблема Изинга для многомерной системы может быть сведена к расчету одномерной статистической суммы. В связи с этим и некоторыми другими соображениями авторы призывают к большей требовательности при формулировке исходных посылок теории фазовых переходов в одномерных системах. Впервые проанализирован интересный в методическом отношении вопрос о статистической механике одномерной системы с кулоновским взаимодействием между частицами. Одномерный потенциал Кулона прямо пропорционален расстоянию между частицами. В такой системе корреляция выражена очень сильно. Рассмотрены методы анализа реологических свойств полимеров в блоке. Релаксационные явления в полимерах авторам удается описать путем применения метода суммирования независимых случайных величин. На стр. 125—128 дан оригинальный анализ вопроса о природе полупроводниковых свойств некоторых полимерных цепей. В конце монографии конспективно изложены те сведения из теории вероятностей, знание которых полезно при чтении основного текста.

В монографии есть недостатки: неудачные формулировки, ошибки, опечатки. В этой связи вернемся к содержанию рецензии. Как уже было сказано, анализ основного содержания книги в рецензии отсутствует. В рецензии есть лишь одно конкретное замечание, имеющее принципиальное значение для оценки содержания книги.

По мнению рецензентов, авторы книги «пренебрегают самым главным — термодинамической гибкостью цепи, определяемой обычно поворотной изомерией». Авторы, очевидно, считают, что набор поворотных изомеров зафиксирован при образовании цепи...». Это утверждение обосновывается в рецензии лишь словом «очевидно». В действительности же все содержание книги (см. предисловие, гл. I и II, текст на стр. 50—51 и далее) полностью противоречит утверждению рецензентов. Расчет интеграла состояний для более общей, чем у М. В. Волькенштейна и сотрудников, модели включает в себя все то, что рецензенты понимают под «термодинамической гибкостью» и конфигурационной статистикой. Странно, как такие квалифицированные специалисты, много сил и времени отдавшие изучению статистической механики полимеров, могли не заметить, что они ошибаются в этом вопросе.

Надо сказать, что применяемый рецензентами термин «термодинамическая гибкость» вряд ли правомерен. Предлагаемое ими понятие о конформации макромолекулы, как «наборе поворотных изомеров», дискуссионно и, во всяком случае, не общепринято.

Рецензенты пишут: «Уже на стр. 9 утверждается, что короткие полимерные цепи состоящие из нескольких десятков звеньев, имеют время жизни 10^{-3} — 10^{-5} сек. Между тем хорошо известно, что технические олигомеры, белковые гормоны, транспортные РНК — это абсолютно устойчивые полимерные цепи». В действительности на стр. 9 написано другое, а именно: «Существуют также короткие цепи, состоящие из нескольких десятков звеньев. Время их жизни обычно мало — многие из них распадаются за 10^{-3} — 10^{-5} сек».

Таким образом, рецензенты приписывают авторам книги утверждение, которого в книге нет. В природе существует огромное количество в обычных условиях неустойчивых цепочечных и других ассоциатов и комплексов, с малыми временами жизни. Важно то, что описание их свойств осуществляется теми же математическими методами, которые применяются для более устойчивых макромолекул. Можно согласиться с тем, что формулировка на стр. 9 книги не очень удачна. Но критика рецензентов здесь не только связана с искажением текста книги, а и по существу неверна. Кроме того, употребляемое рецензентами понятие «абсолютно устойчивые полимерные цепи» лишено смысла. Если молекула изолирована в вакууме и находится в низшем квантовом состоянии, то, независимо от прочности связей, она будет существовать вечно.

Понятие об устойчивости молекулы приобретает смысл только при анализе свойств того конкретного статистического ансамбля, в котором она существует.

Рецензенты не правы, утверждая, что на стр. 78—81 книги излагаются (ошибочно) результаты других исследователей. В действительности в книге указано (см. стр. 76), что на стр. 76—81 и далее излагаются результаты работы Алмазова и Павлоцкого, опубликованной в «Annalen der Physik» в 1966 г. Неверно и утверждение, что формула (2.89) относится к некоррелированной цепи. Из текста на стр. 80 книги (см. уравнения (2.88) и (2.90)) ясно следует, что параметр η определяется с помощью корреляционной функции V_{ij} . Некоррелированных цепей в природе нет. Это, действительно, очевидно. Рецензенты попросту находятся в плену привычных для них, но в принципе неверных представлений.

В § 4 книги авторами допущены ошибки, смысл которых в рецензии не выяснен. Надо было отметить, что валентный угол ω и угол внутреннего вращения φ_k в этом параграфе заменены на $\pi - \omega$ и $\pi - \varphi_k$. Разумеется, изменение начала отсчета углов не влияет на смысл получаемых соотношений. В § 4 следует исправить все формулы, содержащие $\cos \omega$, η и ε (среднее значение синуса угла внутреннего вращения), а именно: $\cos \omega$ надо заменить на $-\cos \omega$, η — на $-\eta$ и положить $\varepsilon = 0$.

Рецензенты дважды утверждают, что в монографии ни в одном случае расчеты не доведены до конца, поэтому невозможно судить о пользе математических подходов, развитых в монографии. Но и это утверждение рецензентов не соответствует действительности.

На стр. 43 выведены уравнения состояния (1.120), (1.121) и (1.122) для частиц, взаимодействующих с помощью потенциала Морзе, прямоугольных потенциальных ям и одномерного кулоновского потенциала. На стр. 38—39 даны выражения корреляционных функций для указанных выше потенциалов. В § 4 расчеты средней квадратичной длины цепи и ее упругости доведены до конца. Как уже было сказано, здесь надо заменить знаки у $\cos \omega$ и η и положить $\varepsilon = 0$.

Имеющаяся в рецензии крайне резкая критика по вопросу о фазовых переходах бессодержательна. Она голословна и совершенно не отражает существа проблем, поставленных в монографии. На стр. 46 монографии сказано: «...Факт изменения агрегатного состояния рассматривается только как необходимое условие фазового перехода». Здесь слово «необходимое», конечно, надо заменить словом «достаточное».

В рецензии неправильно трактуется текст книги на стр. 92 и необоснованно утверждается, что этот текст «полностью лишен смысла». Несколько строчек на стр. 92 книги написаны плохо. Но, по существу, здесь высказывается вполне правильное утверждение о том, что потенциалу Н-связи можно придать форму узкой щели. Такой приближенный способ описания потенциала водородной связи вполне правомерен и употребляется в литературе. Утверждение рецензентов, что «никакой четкой спектральной линии у водородной связи нет», хотя и категорично, но ошибочно. Спектральные проявления характеристических частот колебаний, в которых участвует Н-связь, не менее четки, чем для других характеристических колебаний. Рецензенты, видимо, незнакомы с литературой по этому вопросу.

Вопреки мнению рецензентов, ничего «загадочного» в книге по вопросу о связи между статистикомеханическим и генетическим кодом нет. На стр. 92—93 рассматривается связь между генетическим кодом и его статистикомеханическим описанием с помощью метода, развитого авторами книги. Утверждение на стр. 93, что число различных кодовых ячеек равно 20, неверно. Но надо иметь в виду, что проблема генетического кода, как бы она ни была важна сама по себе, не связана с существом методов, развитых в книге. Речь идет лишь об очень небольшом изменении текста на стр. 93.

Что касается гипотезы Птицына и Шаронова и гипотезы авторов на стр. 102 книги, где говорится о ближнем и дальнем одномерном порядке, то, на наш взгляд, обе гипотезы дискуссионны в равной мере.

На стр. 47, 63, 78, 128 книги нами замечены опечатки.

Подводя итог, мы полагаем, что содержание рецензии в целом необъективно и неправильно характеризует монографию. Недочеты, которые в ней есть, не дают оснований отвергать ее основное содержание. В монографии развит новый, более общий метод расчета свойств макромолекул и рассмотрен ряд важных проблем теории полимеров. Дан анализ ряда других вероятностных методов, применяемых в теории полимеров. Нет никаких сомнений в том, что монография А. Б. Алмазова и И. П. Павлоцкого принесет пользу. Рецензия же не содействует укреплению деловых контактов между специалистами, работающими в области прикладной математики, статистической физики и теории полимеров.

М. И. Шапаронов