

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.199

**ОБЪЕМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ***И. М. Либшиц, А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов*

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	353
а) Основные понятия (353). б) Модели полимерной цепи (356). в) Полимерный клубок и полимерная глобула (358).	
2. Объемные взаимодействия в полимерных клубках . . . . .	360
а) Универсальность поведения полимерных клубков (360). б) Связь моделей полимерной цепи в области универсальности (363). в) Проблема вычисления функции $\alpha^2(z)$ . Аналогия полимер—магнетик (365).	
3. Объемные взаимодействия в глобулярном состоянии . . . . .	368
а) Полимерная макромолекула во внешнем сжимающем поле (368). б) Полимерная глобула, сформированная самосогласованным полем (372). в) Решение уравнений для большой полимерной глобулы (373). г) Другие результаты для глобулярных и аналогичных им структур (376).	
4. Теория перехода клубок — глобула . . . . .	379
а) Постановка задачи (379). б) Переход клубок — глобула в длинной цепи (380). в) Об условиях существования глобул в растворенном состоянии (383). г) Другие возможные внутримолекулярные фазовые переходы (384). д) Сравнение с результатами других подходов, реальными и машинными экспериментами (385).	
Цитированная литература . . . . .	388

## 1. ВВЕДЕНИЕ

## а) Основные понятия

1) **Линейная память и объемные взаимодействия.** Интерес к статистической теории полимеров и, в частности, полимерных растворов постоянно поддерживается потребностями химических и биологических приложений. Кроме этого, в настоящее время имеется и дополнительная причина интереса к такой теории — аналогия ряда ее вопросов с актуальными проблемами теоретической физики, и прежде всего физики фазовых переходов и критических явлений.

Кроме конкретной количественной аналогии некоторых задач в этих двух областях (об этом см. ниже), существует и аналогия по общему характеру подхода к рассматриваемым проблемам. Подобно задачам о фазовых переходах многие задачи теории полимерных растворов допускают весьма общую и вместе с тем достаточно результивную постановку, выгодно отличаясь в этом отношении от таких родственных областей, как теория сложных молекул и статистическая теория жидкостей. Такая постановка вопроса становится возможной в значительной мере благодаря явному учету двух присущих системе больших параметров.

© Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука»,  
«Успехи физических наук», 1979.

Во-первых, в молекулярной системе имеется иерархия взаимодействий: энергии ковалентных связей  $E_1$  намного превышают все другие энергии в системе  $E_2$ :  $E_1/E_2 \gg 1$ . В применении к полимерной цепи это означает, что последовательность звеньев вдоль цепи фиксирована большими энергиями продольных валентных связей, каждое звено имеет раз и навсегда определенный номер в цепи. Этот факт удобно выразить словами: полимерная цепь обладает зафиксированной линейной памятью.

Во-вторых, большим параметром является в полимерной цепи общее число звеньев  $N \gg 1$ . В обычных синтетических полимерах  $N \sim 10^4 - 10^5$ , в макромолекулах ДНК  $N \sim 10^5 - 10^7$ .

Два указанных больших параметра позволяют подойти к теории полимерных растворов следующим образом. Во-первых, благодаря тому, что  $N \gg 1$ , полимерную цепь можно рассматривать как макроскопическую систему. Эффективное использование методов статистической физики упрощает теорию полимеров в сравнении с механической теорией обычных молекул. Во-вторых, иерархия взаимодействий позволяет в ряде случаев рассматривать полимерную цепь как одномерную термодинамическую систему. На этом пути было понято очень много важных явлений — от упругости каучукоподобных полимеров до перехода спираль — клубок в белках и нуклеиновых кислотах (см. классические монографии<sup>1-3</sup>). Наконец, в-третьих, комбинация указанных двух параметров позволяет независимо от статистической теории жидкостей рассматривать даже те проблемы, при решении которых существенно, что полимерная цепь является трехмерной системой.

Речь идет о явлениях, в которых важную роль играют так называемые объемные взаимодействия, т. е. взаимодействия удаленных по цепи звеньев, сблизившихся в пространстве в результате изгиба цепи. Именно этим явлениям и посвящен настоящий обзор.

**2) Предмет статьи.** Статистическая физика объемных взаимодействий в полимерных растворах представляет собой весьма обширную область, и в этом обзоре не представляется возможным рассмотреть ее целиком. Поэтому здесь речь пойдет только о статистике объемных взаимодействий в пределах одной изолированной макромолекулы, т. е. о теории разбавленных полимерных растворов, когда отдельные макромолекулы можно считать невзаимодействующими. Более того, мы ограничимся случаем однородной последовательности звеньев вдоль цепи (такую цепь мы будем называть гомополимерной) и даже для этой цепи будем интересоваться только геометрическими характеристиками, такими, как среднеквадратичное расстояние между концами цепи ( $\langle R^2 \rangle$ ) или пространственное распределение плотности в системе  $n$  (х).

На протяжении всего обзора мы будем говорить лишь о взаимодействии мономеров, как бы игнорируя присутствие молекул растворителя. При этом следует, конечно, иметь в виду, что речь идет об эффективном взаимодействии мономеров, перенормированном присутствием молекул растворителя. Об обосновании возможности введения такого эффективного взаимодействия см. далее в тексте.

**3) Гибкость полимерной цепи.** Важная роль объемных взаимодействий в физике полимерной макромолекулы обусловлена тем, что естественной конфигурацией полимерной цепи является не прямолинейная, а конфигурация запутанного в пространстве клубка. Причина этого — гибкость цепи.

Основным механизмом гибкости обычных полимерных цепей является поворотная изомеризация<sup>1</sup>. Сущность этого явления состоит в том, что если зафиксировать некоторое звено цепи в определенном состоянии, то последующее звено может при этом находиться с одинаковыми по порядку величины вероятностями в одном из нескольких состояний — поворотных изомеров. Теория гибкости полимерной цепи, обусловленной поворотной изомеризацией, в настоящее время достаточно хорошо развита (см. <sup>1-3</sup>). Здесь мы на этих вопросах, прямо не связанных с объемными взаимодействиями, останавливаться не будем.

Очевидно, что вне зависимости от механизма гибкости цепи среднее значение косинуса угла  $\vartheta$  между касательными к двум участкам цепи, разделенным достаточно большой длиной  $s$  вдоль цепи, убывает экспоненциально с ростом  $s$ :

$$\langle \cos \vartheta(s) \rangle \sim \exp\left(-\frac{s}{l}\right); \quad (1.1)$$

здесь  $l$  — так называемая персистентная длина — важная характеристика степени гибкости полимерной цепи. Смысл ее следующий: короткий по сравнению с  $l$  участок ведет себя как твердый стержень, разные сегменты  $l$  вращаются практически независимо друг от друга.

4) Невозможные характеристики макромолекулы. Из расчетов по механизму гибкости цепи можно получить (см. <sup>1-3</sup>) условную вероятность  $g(\alpha_j, \alpha_{j+1})$  того, что  $j + 1$ -е звено цепи находится в состоянии, соответствующем поворотному изомеру  $\alpha_{j+1}$ , при условии, что  $j$ -е звено находится в состоянии, соответствующем поворотному изомеру  $\alpha_j$ . Подчеркнем, что в гомополимерной цепи все связи характеризуются одной матрицей  $g(\alpha_j \text{ и } \alpha_{j+1} \text{ являются матричными индексами})$ . После ее получения встает вопрос о вычислении характеристик макромолекулы как целого (например, среднего квадрата расстояния между концами цепи  $\langle R^2 \rangle$ ). Если при этом объемные взаимодействия не принимаются во внимание, то говорят, что вычисляются невозмущенные характеристики макромолекулы.

Проблема вычисления таких характеристик не представляет существенных трудностей и в настоящее время полностью решена (см. <sup>1-3</sup>). Путем соответствующего определения элементарного звена полимерной цепи можно добиться того, что состояние  $\alpha_{j+1}$  последующего звена в цепи зависит лишь от состояния  $\alpha_j$  предыдущего звена. Это означает, что движение полимерной цепи в пространстве можно представить как простой марковский процесс, и макроскопические характеристики этой цепи можно вычислить с помощью обычных методов, применяемых при описании, например, одномерной модели Изинга или броуновского движения частицы (более подробно об этих методах см. <sup>1-3</sup>).

В частности, в аналогии полимерная цепь — броуновская частица расстояние от начала вдоль цепи играет роль времени, а персистентная длина — роль коэффициента диффузии. Из этой аналогии ясно, что средний квадрат расстояния между концами цепи  $\langle R^2 \rangle_0$  (индекс нуль здесь указывает на то, что речь идет о невозмущенных величинах) по порядку величины равен

$$\langle R^2 \rangle_0 \sim Nl^2. \quad (1.2)$$

Теория, изложенная в <sup>1-3</sup>, позволяет для каждой конкретной модели полимерной цепи вычислить персистентную длину  $l$ , а также определить численный коэффициент в (1.2).

<sup>1\*</sup>

5) Распределение Гиббса для полимерной макромолекулы. Из сказанного выше ясно, что распределение Гиббса для полимерной макромолекулы с линейной памятью и объемным взаимодействием имеет вид

$$\rho(\Gamma) = \exp\left[\frac{F - \varepsilon(\Gamma)}{T}\right] \prod_j g(\alpha_{j+1}, \alpha_j), \quad (1.3)$$

где  $\Gamma = \{\alpha_1 \dots \alpha_N\}$  — точка конфигурационного пространства системы,  $\varepsilon(\Gamma)$  — энергия объемных взаимодействий в конфигурации  $\Gamma$ ,  $F$  — свободная энергия системы.

Чтобы установить важные связи с фондом знаний о реальных газах и жидкостях, мы будем часто рассматривать в качестве удобного представления заданного вида объемных сил термодинамические функции системы не связанных в цепь частиц, взаимодействующих этими силами. Эти термодинамические функции должны вычисляться из распределения Гиббса

$$\rho_0(\Gamma) = \exp\left[\frac{F_0 - \varepsilon(\Gamma)}{T}\right]. \quad (1.4)$$

Систему с распределением (1.4) мы будем называть системой разорванных звеньев.

### б) Модели полимерной цепи

Теоретический подход к изучению столь сложных систем, какими являются полимерные растворы, с необходимостью требует привлечения модельных представлений относительно структуры рассматриваемых макромолекул. Поскольку в области теории полимеров мы не располагаем достаточной системой наглядных физических представлений, желательно на начальном этапе рассмотреть модели, допускающие простые и математически хорошо определенные постановки. С этой точки зрения естественно сформулировать две противоположные модели цепи: одну дискретную, исходящую из представления о звеньях как сосредоточенных частицах (бусинках), и одну континуальную, однородную по всей длине.

1) Модель бусинок. В рамках этой модели полимерная цепь представляется в виде бестелесной нити, на которую нанизаны взаимодействующие бусинки — мономеры (рис. 1, а). Состояние каждого мономера

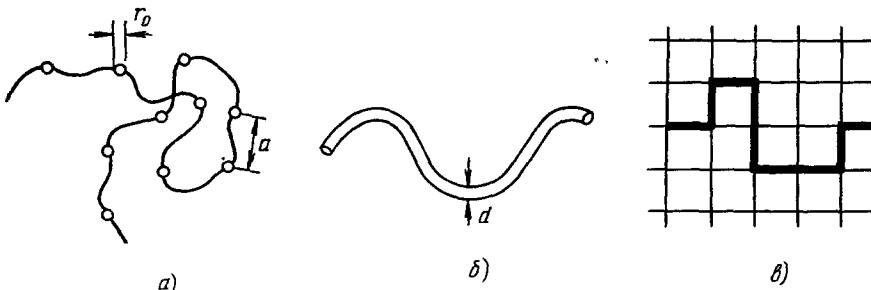


Рис. 1. Модели полимерной цепи: модель бусинок (а), персистентная модель (б), решеточная модель (в).

тогда полностью определяется координатой его центра  $x$ . Линейная память в такой модели задается функцией  $g(x_{j+1} - x_j)$  — условной вероятностью того, что  $j + 1$ -й мономер находится в точке  $x_{j+1}$ , при условии,

что  $j$ -й мономер находится в точке  $\mathbf{x}_j$ . Объемные взаимодействия определяются потенциалом  $u(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)$  взаимодействия между мономерами  $i$  и  $j$ . (Для гомополимеров, которые мы только и будем рассматривать, функции  $g$  и  $u$  не зависят от  $i$  и  $j$ .)

Поскольку  $g(\mathbf{x}_{j+1} - \mathbf{x}_j) = g(\mathbf{y})$  есть вероятность, то

$$\int g(\mathbf{y}) d^3y = 1. \quad (1.5)$$

Важной характеристикой линейной памяти является среднее пространственное расстояние  $a'$  между двумя последовательными вдоль цепи мономерами:

$$a'^2 = 6a^2 = \int \mathbf{y}^2 g(\mathbf{y}) d^3y. \quad (1.6)$$

Как правило, при теоретических исследованиях используется функция  $g$ , зависящая только от  $|\mathbf{y}|$ . В качестве примера можно привести гауссову функцию

$$g(|\mathbf{y}|) = (4\pi a^2)^{-3/2} \exp\left(-\frac{\mathbf{y}^2}{4a^2}\right). \quad (1.7)$$

Такая функция корреляции получается в том случае, когда последовательные бусинки соединены длинной абсолютно гибкой нитью.

Потенциал  $u(r) = u(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)$  обычно предполагается соответствующим сильному отталкиванию на малых расстояниях и притяжению на больших расстояниях (рис. 2). Более подробное описание  $u(r)$  не имеет смысла, так как он описывает фактически эффективное взаимодействие с учетом молекул растворителя. Мы будем предполагать потенциал короткодействующим, характерный радиус обозначим через  $r_0$ , характерный объем  $v \sim r_0^3$ .

Близкой физической реализацией модели бусинок может быть сополимер с большими боковыми группами, вкрапленными в тонкую основную цепь.

2) Персистентная модель. В этой модели полимерная цепь представляется в виде длинного гибкого эластичного «шланга» диаметра  $d$  и персистентной длины  $l$  (рис. 1, б). Участки такой цепи взаимодействуют с некоторой линейной плотностью взаимодействия, зависящей от их относительного расположения. Такая модель получается в результате некоторого сглаживания свойств полимерной цепи на микроскопическом уровне.

3) Решеточная модель. Эта модель, как правило, используется при моделировании полимерных макромолекул с помощью ЭВМ. Полимерная цепь представляется в виде траектории случайного блуждания на какой-либо пространственной решетке (рис. 1, в). Функция  $g$ , описывающая линейную память, при этом определена в дискретном множестве точек. Объемные взаимодействия задаются условием самонепересекаемости блуждания (отталкивание) и приписыванием энергии  $-\varepsilon < 0$  каждой паре вершин, разделенных одним ребром решетки (притяжение).

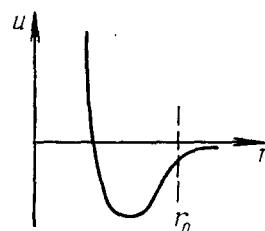


Рис. 2. Примерный вид потенциала  $u(r)$ .

**4) О связи моделей полимерной цепи.** Стандартная гауссова модель. Здесь естественно возникают следующие вопросы: как соотносятся рассмотренные модели между собой и с реальными цепями? Насколько чувствительны результаты, полученные при изучении полимерных цепей, к выбору конкретной модели цепи? На эти вопросы ответ будет дан лишь в ходе дальнейшего изложения.

Сейчас отметим только, что при определенных условиях поведение полимерной макромолекулы оказывается универсальным, т. е. не зависящим от конкретного строения цепи, а следовательно, и от выбора ее модели. Поэтому при этих условиях можно выбирать модель, исходя из удобства ее математического описания. Наиболее удобной для наших целей оказывается в этом смысле модель бусинок с корреляциями (1.7) и с потенциалом межмономерного взаимодействия, изображенным на рис. 2. Мы будем называть эту модель полимерной цепи стандартной гауссовой моделью.

На протяжении всей статьи мы будем, если не оговорено противное, рассматривать объемные взаимодействия в рамках стандартной гауссовой модели. В области универсального (не зависящего от конкретной модели) поведения макромолекулы будет указан способ перехода от результатов для стандартной модели к результатам для любой другой модели полимерной цепи. В тех же случаях, когда результаты для стандартной гауссовой модели оказываются качественно неприменимыми к другим моделям полимерной цепи, это будет явно указано.

### в) Полимерный клубок и полимерная глобула

**1) Определение клубка и глобулы.** Как известно, в молекулярной биологии полимерной глобулой называется плотное трехмерное образование, из сердцевины которого мономеры цепи вытеснили почти весь растворитель<sup>4</sup>. Как правило, такое образование обладает высокой биохимической активностью. При нагревании глобулы происходит ее денатурация, плотное образование разрушается и биохимическая активность исчезает. Говорят, что глобула превращается в клубок.

Для построения количественной теории нам, однако, необходимы более точные определения. На основании анализа возможных макроскопических состояний гомополимерной цепи оказывается удобным принять следующие определения.

Глобулой называется такое состояние полимерной макромолекулы, которое имеет определенную термодинамически достоверную пространственную структуру, т. е. в котором флуктуации плотности малы по сравнению с самой плотностью, а радиус корреляции флуктуаций плотности много меньше размеров всей макромолекулы.

Наоборот, клубком называется состояние макромолекулы, не имеющее достоверной пространственной структуры. В этом состоянии флуктуации плотности порядка самой плотности, а их радиус корреляции того же порядка, что и размеры макромолекулы.

**2) Переход клубок — глобула. Терминология.** Итак, по принятому нами определению глобула и клубок отличаются друг от друга флуктуационным режимом. С точки зрения статистической физики столь существенно различающиеся состояния естественно называть фазами, а переход между ними — фазовым переходом.

Необходимо, однако, помнить, что в статистической физике фазовые состояния и переход между ними строго определены только для случая

$N \rightarrow \infty$ . В то же время реальные полимерные цепи имеют большое, но отнюдь не бесконечное значение  $N$  (и даже весьма малое по сравнению с классическими приложениями термодинамики). При этом данную конечную цепь не всегда возможно отнести к определенному фазовому состоянию. Это означает, что имеется определенная ширина перехода  $\Delta T$  (для определенности мы рассматриваем переход, происходящий при изменении температуры  $T$ ), разделяющая области, уверенно относимые к различным фазам, т. е. области, в которых одна из фаз дает подавляющий вклад в статистическую сумму.

При классификации переходов, происходящих при конечном  $N$ , мы будем придерживаться следующей терминологии. Конформационный переход называется фазовым, если его ширина  $\Delta T$  стремится к нулю при  $N \rightarrow \infty$ . Фазовый переход называется фазовым переходом I рода, если в области перехода существует два минимума свободной энергии в пространстве макропараметров и, соответственно, два устойчивых состояния, каждое из которых является термодинамически стабильным по одну сторону от точки перехода и метастабильным по другую ее сторону. Фазовый переход называется фазовым переходом II рода, если в области перехода существует лишь один минимум свободной энергии в пространстве макропараметров, т. е. не существует метастабильных состояний по другую сторону от точки перехода. Такая терминология разумна с физической точки зрения и с точки зрения обработки результатов экспериментов.

3) Макромолекула без объемных взаимодействий как полимерный клубок. В зависимости от силы и характера объемных взаимодействий полимерная макромолекула может пребывать либо в клубковом, либо в глобулярном состоянии. В качестве примера рассмотрим вопрос о том, к какому состоянию следует отнести макромолекулу в отсутствие всяких объемных взаимодействий, т. е. при  $u(r) = 0$ .

Напомним, что пока обратное не оговорено особо, речь идет о стандартной модели. Для нее легко получить из (1.7) для среднего квадрата расстояния между концами цепи из  $N + 1$  звеньев  $\langle R^2 \rangle_0$  выражение

$$\langle R^2 \rangle_0 = 6Na^2. \quad (1.8)$$

Если поместить начальное (нулевое) звено цепи в начале координат, то функция распределения  $k$ -го звена имеет вид

$$p_k(x_k) = (4\pi ka^2)^{-3/2} \exp\left(-\frac{x_k^2}{4ka^2}\right). \quad (1.9)$$

Введем микроскопическую плотность числа мономеров

$$n_{\Gamma}(x) = \sum_{k=1}^N \delta(x - x_k) \quad (1.10)$$

и среднюю плотность

$$n(x) = \langle n_{\Gamma}(x) \rangle = \sum_{k=1}^N \langle \delta(x - x_k) \rangle = \sum_{k=1}^N p_k(x). \quad (1.11)$$

Заменяя здесь суммирование интегрированием, найдем

$$n(x) = (4\pi a^2)^{-3/2} N^{-1/2} \int_0^1 dq q^{-3/2} \exp\left(-\frac{\xi^2}{q}\right), \quad (1.12)$$

где  $\xi = \mathbf{x}/(\langle R^2 \rangle_0)^{1/2}$ . В области  $1/N \ll \xi \ll 1$  эта плотность убывает как  $1/\xi$ , т. е. характерное расстояние, связанное с распределением плотности,  $\xi \sim 1$ .

Чтобы охарактеризовать флуктуации плотности, необходимо найти корреляционную функцию. Легко по аналогии с (1.12) найти

$$\langle n_\Gamma(\mathbf{x}_1) n_\Gamma(\mathbf{x}_2) \rangle = \frac{1}{(4\pi a^2)^3 N} \int_0^1 \int_0^1 dq_1 dq_2 \frac{\exp[-(\xi_1^2/q_1) - (|\xi_1 - \xi_2|^2/|q_1 - q_2|)]}{q_1^{3/2} |q_1 - q_2|^{3/2}}. \quad (1.13)$$

Отсюда видно, что радиус корреляции флуктуаций плотности, т. е. характерный радиус корреляционной функции

$$\frac{\langle n_\Gamma(\mathbf{x}_1) n_\Gamma(\mathbf{x}_2) \rangle}{\langle n_\Gamma(\mathbf{x}_1) \rangle \langle n_\Gamma(\mathbf{x}_2) \rangle} - 1, \quad (1.14)$$

того же порядка, что и характерный радиус макромолекулы. А это означает, что невозмущенная цепь находится в состоянии клубка <sup>5</sup>.

В дальнейшем в гл. 2 мы рассмотрим теорию макромолекул в клубковом состоянии, в гл. 3 — в глобулярном, а в гл. 4 — теорию перехода клубок — глобула. При этом круг вопросов, о которых пойдет речь, существенно ограничен; см. раздел а), п. 1). Подход, на основе которого ведется изложение теории глобулярного состояния, был предложен в работе <sup>5</sup> и развит в ряде последующих работ <sup>6-8</sup>.

## 2. ОБЪЕМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ КЛУБКАХ

### а) Универсальность поведения полимерных клубков

1) Понятие  $\Theta$ -температуры. При наличии объемных взаимодействий удаленные участки цепи, сблизившиеся в результате ее изгиба, либо притягиваются, либо отталкиваются. Если потенциал  $u(r)$  имеет вид, изображенный на рис. 2, то при высоких температурах превалирует отталкивание между мономерами, а при низких — притяжение.

Фундаментальным понятием статистической физики объемных взаимодействий в макромолекуле является понятие  $\Theta$ -температуры. Согласно Флори <sup>9</sup> при этой температуре притяжение и отталкивание участков цепи полностью компенсируются и все характеристики макромолекулы принимают невозмущенные объемными взаимодействиями значения. При  $T > \Theta$  доминирует отталкивание между мономерами (область хорошего растворителя), при  $T < \Theta$  — притяжение (область осадителя).

В данной главе будет рассмотрена область  $T > \Theta$ . В конце предыдущей главы было показано, что в отсутствие объемных взаимодействий, т. е. при  $T = \Theta$ , макромолекула пребывает в состоянии клубка. Очевидно, что наличие в области  $T > \Theta$  дополнительных сил отталкивания лишь сделает структуру макромолекулы более рыхлой, так что она тем более будет соответствовать клубковому состоянию.

2) Роль бинарных взаимодействий. С помощью простых оценок можно понять, с чем связана возможность почти полной компенсации объемных взаимодействий при определенной температуре  $T = \Theta$ . Представим себе макромолекулу в виде облака мономеров, заключенного в объем величины  $\sim R^3$ , где  $R$  — размер макромолекулы. При  $T = \Theta$   $R \sim aN^{1/2}$  (см. (1.8)), а при  $T > \Theta$   $R > aN^{1/2}$ , поскольку наличие сил отталкивания способствует увеличению размеров клубка. Средняя

плотность числа мономеров в этом облаке при  $T \geq \Theta$  будет  $n \sim N/R^3 \leq a^{-3}N^{-\frac{1}{2}}$ . Видно, что при  $N \gg 1$  эта плотность чрезвычайно мала, т. е. облако мономеров является очень разреженным. Следовательно, в этом облаке число бинарных столкновений мономеров (которые описываются вторым вириальным коэффициентом  $B$ ) преобладает над числом столкновений высших порядков (которые описываются третьим, четвертым и т. д. вириальными коэффициентами  $C, D, \dots$ ), так что с большой степенью точности взаимодействиями высших порядков можно пренебречь. Таким образом, в области  $T \geq \Theta$  конформационные свойства полимерных клубков при больших  $N$  будут определяться бинарными взаимодействиями мономеров и, следовательно, зависеть лишь от второго вириального коэффициента  $B(T)$ .

С этой точки зрения  $\Theta$ -температура есть температура инверсии  $B(T)$ , т. е.  $B(\Theta) = 0$ . При этой температуре обращается в нуль вклад от бинарных взаимодействий, вклад от взаимодействий высших порядков мал всегда, и, следовательно, при этом характеристики макромолекулы принимают невозмущенные значения.

3) Универсальность. Из приведенного выше рассмотрения следует, что конформационные характеристики полимерных макромолекул при  $T \geq \Theta$  не зависят от деталей потенциала объемного взаимодействия  $u(r)$ , а зависят лишь от одной его интегральной характеристики — второго вириального коэффициента  $B(T)$ . Этот факт является выражением универсальности поведения полимерных клубков: их свойства универсальным образом зависят от  $B$  (а также от параметров  $N$  и  $a$ , не связанных с объемными взаимодействиями \*)), независимо от конкретного характера сил, которые формируют этот вириальный коэффициент.

4) Квазимономеры. Приведенное выше рассмотрение, однако, не учитывает того существенного обстоятельства, что мономеры не расположены в пределах клубка независимо, а связаны в цепь. Поэтому, несмотря на то, что средняя плотность числа мономеров в клубке при больших  $N$  низка, локальная плотность других мономеров вокруг данного мономера, как правило, вовсе не мала и не уменьшается с ростом  $N$ <sup>10</sup>. Эта высокая локальная плотность создается близкими по цепи мономерами. Казалось бы, в силу такой высокой плотности мономеров недостаточно учитывать второй вириальный коэффициент их взаимодействия, и универсальность поведения полимерных клубков в том виде, в каком она сформулирована выше, ставится под сомнение.

Интуитивно, однако, ясно, что малость средней плотности числа мономеров в клубке должна приводить к некоторой универсальности. Так в действительности и оказывается (см. <sup>11</sup>). Если рассматривать в полимерном клубке не взаимодействие мономеров самих по себе, а взаимодействие удаленных друг от друга по цепи участков цепи, то малость средней плотности в клубке будет означать превалирование бинарных взаимодействий таких участков цепи над их взаимодействиями высших порядков. В работах <sup>11-13</sup> показано, что такое превалирование приводит к универсальности поведения, аналогично тому, как это получалось выше, но эта универсальность обусловлена представлением полимерного клубка не в виде облака  $N$  несвязанных мономеров, а в виде облака  $N$  несвязанных квазичастиц — квазимономеров. Квазимономеры отличаются от мономе-

\*). Напомним, что пока обратное не оговорено особо, речь идет о стандартной гауссовой модели полимерной цепи.

ров тем, что они взаимодействуют с перенормированными характеристиками, эффективно учитывающими связь мономеров в цепь (в частности, с эффективным вторым вириальным коэффициентом  $B^*$  вместо  $B$ ). Представление полимерного клубка в виде облака квазимономеров оказалось возможным потому, что каждый мономер цепи находится в «стандартном окружении» других мономеров, в основном ближайших по цепи (см. 11–13). Это «стандартное окружение» и перенормирует свойства каждого мономера так, что он выступает в ряде проявлений объемных взаимодействий в макромолекуле как квазичастица, характеристики которой не совпадают с характеристиками исходного мономера.

Таким образом, все предшествовавшие этому пункту рассуждения остаются в силе с той разницей, что вместо  $B$  следует иметь в виду перенормированный коэффициент  $B^*$ . В дальнейшем мы будем считать указанную перенормировку произведенной.

Понятие о квазимономерах оказалось удобным для анализа неоднородных полимерных цепей (конечные цепи, цепи с дефектами, разветвленные цепи; см. 11–13). Если цепь неоднородна, то «стандартное окружение» всех мономеров изменяется, однако для большинства мономеров это изменение слабое, так что его можно считать линейным по изменению локальной плотности мономеров вокруг данного мономера  $\Delta n_{loc}$ . Таким же образом (линейно по  $\Delta n_{loc}$ ) изменяются и характеристики взаимодействия квазимономера, базирующегося на данном мономере. После того, как изменение этих характеристик найдено, легко получить любую величину, описывающую объемные взаимодействия, исходя из картины полимерного клубка как газа квазимономеров с известными характеристиками взаимодействия, измененными за счет неоднородности цепи (см. 11–13).

5) Коэффициент набухания макромолекулы. Запишем средний квадрат расстояния между концами цепи  $\langle R^2 \rangle$  в виде

$$\langle R^2 \rangle = \alpha^2 \langle R^2 \rangle_0; \quad (2.1)$$

здесь  $\langle R^2 \rangle_0$  — невозмущенное значение  $\langle R^2 \rangle$ ; оно определяется из (1.8). Величина  $\alpha$  называется коэффициентом набухания макромолекулы; очевидно, что в области  $T > \Theta$  превалирования сил отталкивания  $\alpha > 1$ .

Как ясно из предыдущего,  $\alpha^2$  есть универсальная функция  $N$ ,  $a$  и  $B^*$ :

$$\alpha^2 = \alpha^2(N, a, B^*) = \alpha^2\left(N, \frac{B^*}{a^3}\right) \quad (2.2)$$

(последнее равенство написано из соображений размерности). Попытаемся вычислить величину  $\alpha^2$ , рассматривая объемные взаимодействия как возмущение 14–16.

Статистическую сумму цепи из  $N + 1$  мономеров с начальным (нулевым) звеном, закрепленным в начале координат, а конечным — в точке  $R$ , можно записать в виде (ср. (1.3))

$$Z\left(\begin{matrix} 0 \\ 0 \end{matrix} \middle| N \right) = \int \delta(x_0) \delta(x_N - R) \exp\left[-\frac{\epsilon(\Gamma)}{T}\right] \prod_{j=1}^N g(x_j - x_{j-1}) d\Gamma; \quad (2.3)$$

здесь  $\Gamma$  — точка конфигурационного пространства макромолекулы,  $\epsilon(\Gamma)$  — микроскопическая энергия объемных взаимодействий в данной конфигурации:

$$\epsilon(\Gamma) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(|x_i - x_j|). \quad \text{Введя функции Майера}$$

$$f_{ij}(|x_i - x_j|) = \exp\left[-\frac{u(|x_i - x_j|)}{T}\right] - 1 \quad (2.4)$$

и разложив подынтегральное выражение в (2.3) по степеням  $f$ , получим

$$Z \left( \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \middle| \begin{smallmatrix} N \\ R \end{smallmatrix} \right) = \int \delta(\mathbf{x}_0) \delta(\mathbf{x}_N - \mathbf{R}) \prod_{j=1}^N g_j \left( 1 + \sum_{1 \leq i < j \leq N} f_{ij} + \sum f_{ij} f_{kl} + \dots \right) d\Gamma, \quad (2.5)$$

$p$ -й порядок теории возмущений соответствует удержанию в (2.5) членов с произведениями  $p$  функций Майера, т. е. учету  $p$  одновременно происходящих двойных столкновений.

Дополнительно вводится предположение

$$f_{ij} \sim -\delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j). \quad (2.6)$$

Такая запись обусловлена короткодействующим характером потенциала  $u(r)$ . В <sup>11</sup> показано, что в качестве коэффициента пропорциональности в (2.6) следует выбрать перенормированный коэффициент  $B^*$ .

После этого можно взять все интегралы в (2.5) с учетом (2.6) и (1.7). Величина  $\alpha^2$  определится из соотношения

$$\alpha^2 = \int R^2 Z \left( \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \middle| \begin{smallmatrix} N \\ R \end{smallmatrix} \right) d^3R / \int Z \left( \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \middle| \begin{smallmatrix} N \\ R \end{smallmatrix} \right) d^3R \langle R^2 \rangle_0. \quad (2.7)$$

В результате вычисления для  $\alpha^2$  получится ряд <sup>17</sup>

$$\alpha^2 = \alpha^2(z) = 1 + k_1 z + k_2 z^2 + \dots, \quad (2.8)$$

где  $z = B^* N^{1/2} / a^3$ , а  $k_i$  — численные коэффициенты.

Результат (2.8) показывает, что коэффициент набухания  $\alpha^2$  является функцией одного вещественного переменного  $z$ . Однако сам по себе ряд (2.8) пригоден для вычисления  $\alpha^2$  только при  $|z| \ll 1$ , в то же время величина  $z$  содержит большой множитель  $N^{1/2}$ , поэтому  $|z| \ll 1$  лишь в очень небольшой окрестности вокруг  $\Theta$ -точки, т. е. температуры, при которой  $B^* = 0$  (исследование сходимости ряда (2.8) см. в <sup>18-20</sup>). Таким образом, несмотря на малость средней плотности числа мономеров в клубке, влияние объемных взаимодействий на размеры клубка не может быть в общем случае учтено в рамках теории возмущений.

Вычисление функции  $\alpha^2(z)$  во всей области изменения  $z$  возможно лишь более тонкими методами, которые описаны в разделе в).

б) Двухпараметрическая теория. Таким образом, величина  $\langle R^2 \rangle$  для полимерной цепи зависит от основных параметров  $N$ ,  $a$  и  $B^*$  в виде двух комбинаций:  $Na^2$  и  $N^{1/2}B^*/a^3$ . Аналогично можно получить, что и любая другая конформационная характеристика полимерного клубка (например, величина  $\langle R^p \rangle$  с  $p \neq 2$ ) в области универсальности  $T \geq \Theta$  зависит от  $N$ ,  $a$  и  $B^*$  также только в виде этих двух комбинаций (см. книгу <sup>17</sup>). Поэтому о теории разбавленных полимерных растворов говорят как о двухпараметрической теории: все макроскопические конформационные характеристики суть функции двух параметров,  $Na^2$  и  $N^{1/2}B^*/a^3$ .

б) Связь моделей полимерной цепи в области универсальности

1) Эквивалентная стандартная гауссова цепь. Универсальность поведения полимерных клубков есть следствие превалирования бинарных взаимодействий участков цепей над их взаимодействиями высших порядков, и в этом смысле она должна сохраняться

для любой модели полимерной цепи. Это означает, что для любой модели можно ввести эффективный второй вириальный коэффициент взаимодействия участков цепей  $B^*$ , после чего полимерный клубок можно представить в виде разреженного облака квазимономеров, взаимодействующих с этим вириальным коэффициентом. Далее, можно подобрать такую стандартную гауссову цепь бусинок, для которой параметры облака квазимономеров будут такими же, как и для рассматриваемой модели. Такую цепь бусинок мы будем называть эквивалентной стандартной цепью. Очевидно, что все макроскопические конформационные характеристики исходного и стандартного клубков будут совпадать.

Таким образом, рассмотрение только стандартной гауссовой модели в области универсальности  $T \geqslant \Theta$  не является ограничением общности, поскольку любой полимерной цепи можно сопоставить эквивалентную ей стандартную цепь, после чего для вычисления макроскопических характеристик можно воспользоваться результатами для стандартной цепи.

2) Способ построения эквивалентной цепи. Рассмотрим вопрос о том, каким образом можно сопоставить данному клубку эквивалентный ему стандартный клубок, т. е. стандартный клубок, макроскопические характеристики которого совпадают с характеристиками исходной макромолекулы<sup>21</sup>.

Все макроскопические конформационные свойства в стандартной модели зависят лишь от двух параметров  $Na^2$  и  $N^{\frac{1}{2}}B^*/a^3$  (см. раздел а), п. 6), причем эти два параметра имеют конкретный физический смысл:  $Na^2$  есть  $\langle R^2 \rangle_0$ , а  $z = N^{\frac{1}{2}}B^*/a^3$  — однозначная функция  $\alpha^2$ . Отсюда ясно, что если выбрать параметры  $N$ ,  $a$  и  $B^*$  эквивалентной стандартной модели так, чтобы величины  $\langle R^2 \rangle_0$  и  $\alpha^2$  (или  $z$ ) были для эквивалентной цепи такими же, как и для исходной, то и все другие характеристики исходной и эквивалентной цепей будут совпадать.

Поскольку, для того чтобы полностью определить свойства стандартной цепи, надо задать три параметра  $N$ ,  $a$  и  $B^*$ , а мы подчиняем выбор этих параметров только двум условиям, то один из них можно выбрать произвольно. Это соответствует тому, что исходную цепь можно произвольным образом разбить на мономеры, т. е. произвольным образом выбрать  $N$ , но уже после этого  $a$  и  $B^*$  задаются однозначно. На выбор элементарного мономера накладывается лишь одно условие — чтобы он не взаимодействовал силами объемного взаимодействия сам с собой, иначе он уже, конечно, не будет элементарным. Так, например, нельзя выбирать элементарный мономер размером вдоль цепи больше перsistентной длины.

3) Эквивалентная стандартная цепь для персистентной модели. Проиллюстрируем рассмотренное в общем случае сведение к эквивалентной стандартной цепи на примере персистентной модели (см. рис. 1, б). Прежде всего необходимо определить способ разбиения персистентной цепи на мономеры. Поскольку для такой цепи мы имеем два характерных параметра длины  $d$  и  $l$ , то естественно разбить цепь либо на куски длиной  $l$ , либо на куски длиной  $d$ . В этих двух случаях мы сведем персистентную цепь к двум различным, но эквивалентным стандартным цепям.

Пусть мы вначале разбили цепь на куски длины  $l$  (случай 1). Тогда  $N_1$  есть число персистентных длин в цепи  $N_1 = L/l$  (где  $L$  — полная длина цепи). Поскольку в этом случае  $\langle R^2 \rangle_0 \sim N_1 l^2$  (см. 1.2)), то из условия совпадения  $\langle R^2 \rangle_0$  для персистентной цепи и эквивалентной ей стандартной цепи следует выбрать  $a_1 \sim l$ . Параметр  $B^*$  в данном случае будет, очевидно, по порядку величины совпадать со вторым вириальным коэффициентом

взаимодействия цилиндров диаметра  $d$  и длины  $l$ , т. е. можно записать  $B_1^* \sim dl^2\tau$ , где  $\tau = (T - \Theta)/\Theta$ . Таким образом, все параметры эквивалентной стандартной цепи определены. Исследование свойств персистентной модели с жесткой цепью с помощью эквивалентной стандартной модели, определенной здесь, можно найти в работе <sup>22</sup>.

Разобъем теперь персистентную цепь на куски длины  $d$  (случай 2). Тогда  $N_2$  есть  $N_2 = L/d$ . Поскольку в этом случае

$$\langle R^2 \rangle_0 \sim N_2 \frac{d}{l} l^2 \sim N_2 p d^2, \quad (2.9)$$

где  $p = l/d$ , то следует выбрать  $a_2 = p^{1/2}d$ ;  $B_2^*$  для этого случая найдем из условия равенства  $z$  при предыдущем и рассматриваемом способах разбиения цепи:

$$\frac{N_1^{1/2} B_1^*}{a_1^3} = \frac{N_2^{1/2} B_2^*}{a_2^3}, \quad (2.10)$$

откуда имеем  $B_2^* \sim d^3\tau$ .

При рассмотрении конкретных приложений можно пользоваться как первым, так и вторым представлением персистентной цепи с помощью эквивалентной стандартной цепи.

Оценим еще отношение  $v/a^3$ , где  $v$  — объем мономера в эквивалентной стандартной цепи, в случае гибких ( $p \sim 1$ ) и жестких ( $p \gg 1$ ) персистентных цепей. Учитывая, что для обычных взаимодействий с  $u(r)$  (см. рис. 2)  $B^* \sim vt$ , и сравнивая с полученными выражениями для  $B^*$  в эквивалентной стандартной цепи, получим, что для гибких цепей  $v \sim a^3$ , для жестких же цепей  $v \ll a^3$  в обоих представлениях. Поэтому для гибких цепей эквивалентная стандартная цепь имеет вид, изображенный на рис. 3, а для жестких — на рис. 1, а.

Сведение жесткой персистентной цепи к стандартной модели, естественно, возможно только в отсутствие всяких эффектов, связанных с ориентационным упорядочением, т. е. в отсутствие жидкокристаллической фазы.

### в) Проблема вычисления функции $\alpha^2(z)$ .

Аналогия полимер — магнетик

1) Проблема исключенного объема и ранние попытки подхода к ней. Вернемся теперь к стандартной модели и рассмотрим, каким образом можно вычислить функцию  $\alpha^2(z)$ , описывающую влияние объемных взаимодействий на размеры полимерного клубка.

Рассмотрим вначале длинную полимерную макромолекулу в хорошем растворителе. При этом  $B^* \sim v$  и  $z \sim N^2 \cdot v/a^3 \gg 1$ . Следовательно, в этой области необходимо знать асимптотику  $\alpha^2(z)$  при  $z \gg 1$ . Задача об этой асимптотике известна как задача о блужданиях без самопересечений или как проблема исключенного объема.

Этой проблеме посвящено множество работ. Наиболее важными этапами до установления аналогии полимер — магнетик явились работы Флори <sup>23</sup> и Эдвардса <sup>24</sup>. Изложение метода Флори можно найти в книге <sup>25</sup>. Идеи Эдвардса подробно развиты в работе <sup>26</sup>, элементарный вывод его результатов содержится в <sup>27</sup>.



Рис. 3. Эквивалентная цепь бусинок в случае  $v \sim a^3$ .

Как в методе Флори, так и в методе Эдвардса получается одинаковый результат для асимптотики  $\alpha^2(z)$  при  $z \gg 1$ :

$$\alpha^2(z) \sim z^{2/5}. \quad (2.11)$$

Этот факт не является удивительным, так как обе теории являются по своей сути теориями типа самосогласованного поля.

2) Аналогия с проблемой фазовых переходов II рода. Заранее ясно, однако, что поскольку полимерный клубок является сильно флуктуирующей системой (флуктуации плотности в нем порядка самой плотности), то метод самосогласованного поля не является точным. В этом смысле ситуация аналогична возникающей при исследовании фазовых переходов II рода (для конкретности — в магнетиках): вблизи точки перехода флуктуации становятся настолько сильными, что теория самосогласованного поля Ландау теряет применимость. Указанная аналогия еще более углубляется, если сопоставить универсальность поведения полимерных клубков и универсальность свойств магнетиков вблизи точек фазовых переходов II рода.

Как известно, основным методом описания явлений вблизи точек фазовых переходов II рода является метод ренормализационной группы (см. <sup>28</sup>). Недавно идеи этого метода были применены и к полимерным клубкам <sup>29</sup>. Для описания объемных взаимодействий в работе <sup>29</sup> использовался хорошо известный «ренормализационно-групповой» прием. Часть цепи из  $g$  последовательных мономеров вдоль цепи объединялась в один эффективный мономер с новыми характеристиками взаимодействия. В результате цепь из  $N$  мономеров сводилась к эффективной цепи из  $N/g$  мономеров, после чего процедура повторялась еще раз, и т. д. Путем надлежащего выбора параметров можно получить для них рекуррентные соотношения, которые дают фиксированную точку при числе итераций, стремящемся к бесконечности, что, как известно, и является основой универсальности (более подробно см. <sup>29</sup>).

Все эти факты говорят о том, что должна существовать не только качественная, но и количественная аналогия между полимерным клубком и магнетиком вблизи точки фазового перехода II рода. Так в действительности и оказывается: в работе <sup>30</sup> было показано, что корреляционная функция магнетика равна производящей функции от

$$Z\left(\begin{matrix} 0 & | & N \\ 0 & & R \end{matrix}\right),$$

если число компонент элементарного спина в магнетике формально положить равным нулю (см. следующий пункт).

3) Связь корреляционной функции магнетика со статистической суммой цепи с закрепленными концами. В литературе имеется несколько различных способов вывода этой связи <sup>30-34</sup>. Наиболее простой и элегантный вывод содержится в приложении к статье <sup>32</sup>. Именно его мы и рекомендуем интересующемуся читателю. Здесь мы лишь кратко обрисуем основные шаги оригинального вывода <sup>30</sup>, принадлежащего де Жену.

Как известно <sup>28</sup>, центральным пунктом теории фазовых переходов II рода является анализ флуктуаций поля  $\Phi$  с гамильтонианом Ландау:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}},$$

$$\mathcal{H}_0 = \int d^d x \left[ \frac{\alpha}{2} \sum_{j=1}^n \Phi_j^2 + \frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^d \sum_{j=1}^n \left( \frac{\partial \Phi_j}{\partial x_i} \right)^2 \right], \quad \mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{\gamma}{4} \int d^d x \left( \sum_{j=1}^n \Phi_j^2 \right)^2, \quad (2.12)$$

где  $\alpha = (T - T_0)/T_0$  — безразмерное отклонение от температуры перехода,  $d$  — размерность пространства,  $n$  — число независимых компонент параметра порядка. Для вычисления корреляционной функции

$$G_{ij}(\mathbf{R}) = \langle \varphi_i(\mathbf{x}) \varphi_j(\mathbf{x} + \mathbf{R}) \rangle = \delta_{ij} \mathfrak{G}(\mathbf{R}) \quad (2.13)$$

необходимо произвести преобразование Фурье, приводящее  $\mathcal{H}_0$  к сумме гамильтонианов независимых осцилляторов, затем разложить  $\exp(-\mathcal{H}_{int})$  в ряд и при усреднении каждого члена ряда воспользоваться теоремой Вика. Легко убедиться, что входная и выходная линии каждой из получающихся таким образом диаграмм имеют одинаковый индекс поляризации, что уже отражено в (2.13)  $\delta$ -функцией  $\delta_{ij}$ . Однако те диаграммы, которые имеют замкнутые петли, связанные с другими частями диаграммы только линиями взаимодействия, содержат суммирование по поляризациям петель, т. е. просто множитель  $n$  (так как от индекса поляризации петель ничего не зависит). Поэтому если формально положить  $n = 0$ , можно получить диаграммный ряд без замкнутых петель.

Этот ряд отличается от ряда теории возмущений для статистической суммы полимерной цепи (см. (2.5)) только отсутствием условия постоянства длины пути, соединяющей конечные точки  $\mathbf{0}$  и  $\mathbf{R}$ . Этую длину нужно фиксировать специальным химическим потенциалом, поэтому получается

$$\mathfrak{G}(\mathbf{R})|_{n=0} = \sum_N \exp[-(\alpha + \mu)N] Z\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}\right|_R^N). \quad (2.14)$$

Точке фазового перехода соответствует  $\alpha = 0$ , т. е. бесконечно длинная цепь  $N \rightarrow \infty$ . Полевым величинам  $\beta$  и  $\gamma$  отвечают полимерные  $a$  и  $B$ .

Фундаментальный результат (2.14) был впервые получен в работе <sup>30</sup>. Он позволяет довольно полно охарактеризовать функцию

$$Z\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}\right|_R^N).$$

Как известно, функция  $\mathfrak{G}$  вблизи точки перехода II рода обладает свойством масштабной инвариантности, т. е. ведет себя как

$$\mathfrak{G}(\mathbf{R}) = |\mathbf{R}|^{-d+2-\eta} f\left(\frac{R}{\xi}\right), \quad \xi \sim \alpha^{-v}, \quad (2.15)$$

где  $\xi$  — радиус корреляции,  $v$  и  $\eta$  — критические индексы,  $f$  — некоторая универсальная функция с известными асимптотиками. Из (2.14) и (2.15) можно найти аналогичное выражение для  $Z$ :

$$Z\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix}\right|_R^N) = N^{v(-d+2-\eta)-1} a^{-d} h\left(\frac{R}{aN^v}\right) \exp(N\mu), \quad (2.16)$$

где  $h$  — новая универсальная функция с асимптотиками

$$h(x) = \begin{cases} \text{const} \cdot \exp(-|x|) & \text{при } |x| \gg 1, \\ \text{const} \cdot |x|^{-d+2-\eta} & \text{при } |x| \ll 1. \end{cases} \quad (2.17)$$

В общей постановке проблемы фазовых переходов II рода критические индексы вычислены <sup>35</sup> как функции  $d$  и  $n$ ; реальному полимеру соответствует  $d = 3$ ,  $n = 0$ . Показатель  $v$  при этом оказывается <sup>30</sup> весьма близким к  $3/5$ ; показатель  $\eta$  всегда мал,  $\eta \ll 0,05$ .

Из результата (2.16) можно найти любые характеристики клубка в рассматриваемой области хорошего растворителя. В частности, средний размер клубка оказывается  $\langle R^2 \rangle \sim N^{2v}$ . В силу случайных причин соот-

ветствующая асимптотика для  $\alpha^2$  оказывается весьма близкой с самосогласованной асимптотике (2.11) (но не точно с ней совпадающей).

4) Функция  $\alpha^2(z)$  при  $z \sim 1$ . Таким образом, при  $|z| \ll 1$  величину  $\alpha^2(z)$  можно определить с помощью метода теории возмущений (см. (2.8)), а при  $z \gg 1$  асимптотическое поведение  $\alpha^2(z)$  близко к (2.11). Для описания поведения полимерной цепи вблизи  $\Theta$ -температуры необходимо также знать вид функции  $\alpha^2(z)$  при  $z \sim 1$ .

В литературе существует большое количество попыток найти функцию  $\alpha^2(z)$  при промежуточных  $z$ . Обзор большинства из них дан в книге<sup>17</sup>. Однако все эти выводы базируются на некоторых произвольных и в общем случае неверных предположениях и поэтому, как правило, не могут описать поведение реальных полимеров.

Чисто прагматический подход к этой проблеме сформулирован в работе<sup>33</sup>. Предлагается просто протабулировать универсальную функцию  $\alpha^2(z)$  для какой-нибудь простой модели, например, для решеточной (кубическая решетка). На основании данных для этой модели в<sup>36</sup> была предложена простая интерполяционная формула для  $\alpha^2(z)$ :

$$\alpha^2 = 1 + \frac{20}{3} z + 4\pi z^2. \quad (2.18)$$

Такой подход к этой проблеме кажется в настоящее время наиболее разумным, последние исследования<sup>37, 38</sup> подтверждают формулу (2.18).

5) Аналогия  $\Theta$ -температура — триkritическая точка. В рамках рассмотренной выше аналогии полимерного клубка с 0-компонентным магнетиком  $\Theta$ -точка оказывается подобной триkritической точке<sup>39</sup>.

Мы не будем здесь подробно доказывать эту аналогию, отметим лишь следующее. Триkritическая точка в обычных системах (т. е. точка, в которой линия фазовых переходов II рода превращается в линию переходов I рода) отвечает переходу от развитого флюктуационного поведения к термодинамически достоверному. Вблизи этой точки существует триkritическая область с промежуточным поведением системы. В случае полимерного клубка  $\Theta$ -область также соответствует переходу от сильных флюктуаций в клубке, окруженном хорошим растворителем, к термодинамически достоверному глобулярному состоянию макромолекулы (см. гл. 4). Асимптотические законы здесь промежуточные между двумя областями.

В трехмерном случае критические показатели вблизи триkritических точек совпадают с вычисленными по методу самосогласованного поля Ландау (см.<sup>40</sup>). Поэтому и полимерная цепь в  $\Theta$ -области правильно описывается самосогласованными критическими показателями. С другой стороны, при  $d = 3$  имеются логарифмические поправки к самосогласованному поведению вблизи триkritической точки. Такие поправки существуют и для полимера в  $\Theta$ -области<sup>41</sup>. Физически они отвечают учету тройных столкновений участков цепей.

### 3. ОБЪЕМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГЛОБУЛЯРНОМ СОСТОЯНИИ

#### а) Полимерная макромолекула во внешнем сжимающем поле

1) Постановка задачи. При температурах более низких, чем рассмотренные в предыдущей главе, в объемном взаимодействии начинают превалировать силы притяжения. Под действием этих сил разрежен-

ный сильно флюктуирующий полимерный клубок может «сконденсироваться сам на себя» и принять плотную слабо флюктуирующую (т. е., по нашему определению, — глобуллярную) конформацию. Эта конформация будет стабилизироваться самосогласованным сжимающим полем, обусловленным силами притяжения между мономерами. (Понятие «самосогласованное поле» в применении к слабо флюктуирующей полимерной глобуле является, в отличие от полимерного клубка, вполне применимым, так что излагаемая ниже теория полимерных глобул будет теорией типа самосогласованного поля.)

Первым шагом в получении самосогласованных уравнений для полимерных глобул является рассмотрение задачи о полимерной цепи без всяких объемных взаимодействий, но во внешнем сжимающем поле  $\varphi(x)$ . Понятия, сформулированные при этом, окажутся далее полезными в решении самосогласованной задачи.

Отметим здесь же, что решение задачи о полимерной цепи во внешнем сжимающем поле не только является важным вспомогательным шагом, но может в ряде случаев представлять и самостоятельный физический интерес. При этом сжимающее поле не обязательно является реальным физическим полем (типа электрического), это может быть некая эффективная термодинамическая характеристика, отражающая пространственную неоднородность состояния растворителя, наличие в нем поверхностей раздела фаз, инородных частиц и т. п.

Уравнения для полимерных глобул были впервые получены в работе<sup>5</sup>. Их подробный более строгий вывод дан также в статье<sup>8</sup>. Поэтому в данном обзоре мы стремились больше к простоте и краткости, чем к строгости изложения.

2) Статистическая сумма для полимерной цепи без объемных взаимодействий во внешнем сжимающем поле. Пусть нулевое звено цепи находится в точке  $\eta$ , а  $N$ -е (конечное) — в точке  $\xi$ . Тогда статистическая сумма цепи имеет вид (ср. (2.3))

$$Z\left(\begin{array}{c|c} 0 & N \\ \eta & \xi \end{array}\right) = \int \delta(x_0 - \eta) \delta(x_N - \xi) \prod_{j=1}^N g(x_j - x_{j-1}) \prod_{j=0}^N \exp\left(-\frac{\varphi(x_j)}{T}\right) d\Gamma. \quad (3.1)$$

Добавим теперь к цепи  $N + 1$ -е звено. При этом возникнет рекуррентное соотношение вида

$$Z\left(\begin{array}{c|c} 0 & N+1 \\ \eta & \xi \end{array}\right) = \exp\left(-\frac{\varphi(\xi)}{T}\right) \int g(\xi - \xi') Z\left(\begin{array}{c|c} 0 & N \\ \eta & \xi' \end{array}\right) d^3\xi'. \quad (3.2)$$

Решение уравнения (3.2) имеет вид билинейного разложения<sup>5</sup>:

$$Z\left(\begin{array}{c|c} 0 & N \\ \eta & \xi \end{array}\right) = \sum_k \Lambda_k^N \psi_k(\xi) \psi_k^+(\eta), \quad (3.3)$$

где  $\psi_k$  и  $\Lambda_k$  — собственные функции и соответствующие собственные значения уравнения

$$\hat{g}\psi = \Lambda \exp\left(-\frac{\varphi}{T}\right) \psi. \quad (3.4)$$

В (3.4) через  $\hat{g}$  обозначен интегральный оператор

$$\hat{g}\psi = \int g(x - x') \psi(x') d^3x'. \quad (3.5)$$

Если наибольшее собственное значение уравнения (3.4) принадлежит дискретному спектру и отделено от следующего конечной щелью, то соответствующее слагаемое доминирует в (3.3). Пользуясь далее симметрией выражения

$$Z \left( \begin{matrix} 0 & N \\ \eta & \xi \end{matrix} \right)$$

по  $\eta$  и  $\xi$ , легко получить в этом случае

$$Z \left( \begin{matrix} 0 & N \\ \eta & \xi \end{matrix} \right) \approx \Lambda^N \psi(\eta) \psi(\xi), \quad (3.6)$$

где  $\Lambda$  и  $\psi$  — наибольшее собственное значение и принадлежащая ему собственная функция уравнения (3.4).

Видно, что статистическая сумма (3.6) расщепилась в произведение множителей. Это означает, что концы цепи в состоянии с дискретным спектром статистически независимы. Независимости концов цепи следует ожидать в состоянии, в котором радиус корреляции много меньше размеров макромолекулы, т. е. согласно нашему определению (см. раздел в гл. 1) в глобулярном состоянии. Следовательно, можно заключить, что наличие дискретного спектра в (3.4) означает, что сжимающее поле  $\varphi(x)$  настолько сильное, что оно формирует глобулярную структуру.

Повысив температуру, можно всегда добиться того, что величина  $\varphi/T$  в (3.4) станет настолько малой, что дискретный спектр в этом уравнении пропадет. Следовательно, внешнее поле может сформировать глобулярное состояние лишь при достаточно низкой температуре.

Из (3.6) получаем, что свободная энергия в состоянии с дискретным спектром равна

$$F = -TN \ln \Lambda. \quad (3.7)$$

В (3.7) мы оставили лишь термодинамически аддитивные члены, пропорциональные  $N$ .

3) Плотность. Макроскопическое состояние полимерной глобулы мы будем определять посредством задания функции сглаженной плотности  $n(x)$ . При этом объем сглаживания  $\omega$  выбирается как наименьший из объемов, в пределах которого флуктуации плотности числа мономеров малы по сравнению с самой плотностью. В силу определения глобулярного состояния (раздел в гл. 1) величина объема  $\omega$  для этого состояния много меньше размеров всей макромолекулы, поэтому имеет смысл говорить именно о функции  $n(x)$  для обозначения набора макропеременных.

Плотность  $n(x)$  можно найти следующим образом. Из (3.6) видно, что функция  $\psi(x)$  пропорциональна плотности вероятности нахождения концевого звена в  $x$ . Плотность же  $n(x)$  пропорциональна вероятности нахождения в точке  $x$  звена  $M$ , далекого от конца цепи ( $M \gg 1, N - M \gg 1$ ), поскольку именно такие звенья дают основной вклад в  $n(x)$  при  $N \gg 1$ . Введем величину

$$Z \left( \begin{matrix} 0 & M & N \\ \eta & x & \xi \end{matrix} \right)$$

—статистическую сумму цепи с тремя закрепленными точками. Записывая эту величину через статистические суммы цепей  $(1, M)$  и  $(M, N)$  и применяя к ним результат (3.6), найдем

$$n(x) = \psi^2(x) \exp \left[ \frac{\varphi(x)}{T} \right]. \quad (3.8)$$

Здесь мы конкретизировали нормировку функции  $\psi$  так, чтобы

коэффициент в (3.8) обратился в единицу с учетом

$$\int n(\mathbf{x}) d^3x = N. \quad (3.9)$$

Для состояния с дискретным спектром можно также вычислить корреляционную функцию плотностей (1.14) в двух макроскопически различных точках (лежащих в разных объемах сглаживания  $\omega$ ) и показать, что она при  $N \rightarrow \infty$  стремится к нулю как  $1/N$  (см. 5,8). Тем самым окончательно доказывается, что состояние с дискретным спектром отвечает глобулярной структуре.

4) Конфигурационная энтропия. Вычислим конфигурационную энтропию  $S\{n\}$ , соответствующую макросостоянию с фиксированной сглаженной плотностью  $n(\mathbf{x})$ . Для этого свободную энергию (3.7) запишем в виде

$$F = -TN \ln \Lambda = E\{n\} - TS\{n\}; \quad (3.10)$$

здесь  $E\{n\}$  — энергия мономеров в поле  $\varphi(\mathbf{x})$ , формирующем плотность  $n(\mathbf{x})$ . Очевидно, что

$$E\{n\} = \int \varphi(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}) d^3x. \quad (3.11)$$

Поэтому

$$S\{n\} = \int \left( \frac{\varphi}{T} + \ln \Lambda \right) n(\mathbf{x}) d^3x. \quad (3.12)$$

Исключая из (3.12)  $\varphi$  с помощью (3.6) и (3.8), имеем

$$S\{n\} = \int n(\mathbf{x}) \ln \left( \frac{\hat{g}\psi}{\psi} \right) d^3x, \quad (3.13)$$

где  $\psi(\mathbf{x})$  выражается через  $n(\mathbf{x})$  согласно

$$\Lambda n(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x}) \hat{g}\psi. \quad (3.14)$$

Формулы (3.13) — (3.14) определяют энтропию макромолекулы, соответствующую макросостоянию с данной плотностью  $n(\mathbf{x})$ , вне зависимости от того, сформирована эта плотность внешним или самосогласованным полем (поле  $\varphi$  не входит в (3.13) — (3.14)). Конкретное значение числа  $\Lambda$  для определения  $S\{n\}$  не важно — это число влияет лишь на нормировку функции  $\psi$ .

Для установления связи (3.13) с обычным выражением для энтропии рассмотрим предельный случай, когда все мономеры локализованы полем в малом объеме размером  $R \ll a$ . В этом случае

$$\hat{g}\psi \approx g(0) \int \varphi(\mathbf{x}) d^3x,$$

и поэтому из (3.13) — (3.14) имеем

$$S\{n\} = - \int n \ln \left( \frac{n}{e} \right) d^3x + N \ln g(0) + N \ln \left( \frac{N}{e} \right).$$

Смысл этого результата прост. Поскольку в пределах малого объема связи не ограничивают движение мономеров, то энтропия системы отличается от энтропии больцмановского газа (первое слагаемое) добавочными слагаемыми, соответствующими в статистической сумме множителю  $[g(0)]^N N!$ . Этот множитель обусловлен  $N$ -кратным возвращением цепи в одно место и наличием зафиксированной нумерации мономеров<sup>2\*</sup> цепи.

Выражение (3.13) для  $S\{n\}$  нам понадобится в разделе 6).

б) Полимерная глобула, сформированная самосогласованным полем

1) Уравнение для равновесной плотности. Рассмотрим полимерную глобулу, сформированную объемным взаимодействием, и пусть слаженная плотность в этой глобуле есть  $n(x)$ . Свободную энергию, соответствующую этой слаженной плотности, запишем в виде  $F\{n\} = E\{n\} - TS\{n\}$ , т. е. выделим из нее энтропийную часть (3.13). Величина  $E\{n\}$  будет описывать тогда вклад объемных взаимодействий в свободную энергию системы и играть роль энергии (хотя, конечно, эта величина не совпадает с обычной энергией).

Равновесную функцию  $n(x)$  можно определить путем минимизации функционала  $F\{n\}$  с учетом дополнительного условия (3.9). Поэтому уравнение минимизации имеет вид  $\delta F/\delta n = \lambda$ , где  $\lambda$  — неопределенный множитель Лагранжа.

Вариационную производную  $\delta S/\delta n$  нетрудно вычислить с учетом (3.13) и (3.14):

$$\frac{\delta S}{\delta n} = \ln \frac{\hat{\psi}}{\psi}. \quad (3.15)$$

После этого уравнение Эйлера для минимизации функционала  $F\{n\}$  принимает вид

$$\hat{\psi} = \Lambda \psi \exp \left( \frac{\delta E / \delta n}{T} \right), \quad \Lambda = \exp \left( -\frac{\lambda}{T} \right). \quad (3.16)$$

Если теперь сравнить (3.16) с (3.4), то легко видеть, что  $\delta E / \delta n$  играет роль самосогласованного поля. Кстати, при наличии внешнего поля и отсутствии объемного взаимодействия  $E\{n\}$  имеет вид (3.11) и (3.16) непосредственно превращается в (3.4).

2) Самосогласованное поле. Таким образом, очередная задача состоит в том, чтобы найти самосогласованное поле  $\delta E / \delta n$ , которое нужно подставить в уравнение для  $\psi$  вместо внешнего поля  $\phi(x)$ . Заметим, что поле  $\phi(x)$  есть энергия, которую нужно затратить, чтобы из бесконечности внести в точку  $x$  один пробный мономер. В случае самосогласованного поля эта энергия представляет собой, очевидно, химический потенциал мономера за вычетом его части, соответствующей идеальному газу.

Более строгий анализ показывает (см. 5,8), что действительно при условии  $r_0 \ll a^*$  (напомним, что  $r_0$  есть характерный радиус действия потенциала объемного взаимодействия  $u(r)$ ) величина самосогласованного поля  $\delta E / \delta n$  выражается через химический потенциал  $\mu(n, T)$  системы разорванных звеньев, т. е. системы мономеров, взаимодействующих с потенциалом  $u(r)$ , но не связанных в цепь:

$$\frac{\delta E}{\delta n} = \mu^*(n(x), T) = \mu(n(x), T) - \mu_{1d}(n(x), T), \quad (3.17)$$

где  $\mu_{1d}$  — часть  $\mu$ , соответствующая идеальному газу, т. е.  $\mu_{1d} = T \ln n$ . Из (3.17) имеем для  $E\{n\}$

$$E\{n\} = \int f^*(n(x), T) d^3x, \quad (3.18)$$

<sup>5,8)</sup> Если  $r_0 \sim a$ , то хотя равенство (3.17), вообще говоря, не выполняется, его применение в этом случае не приводит к качественным ошибкам (см. 8). Поэтому мы будем применять получающиеся уравнения и в этом случае.

где  $f^*(n, T) = f(n, T) - f_{\text{id}}(n, T)$  — свободная энергия единицы объема системы разорванных звеньев за вычетом ее части, соответствующей идеальному газу,  $\mu^* = \partial f^*/\partial n$ .

В работе<sup>42</sup> было выяснено, каким образом модифицируется выражение (3.17) в случае явного учета присутствия молекул растворителя. Мы здесь не будем приводить соответствующего рассмотрения, заметим только, что при этом величина  $\mu^*$  заменяется на  $\mu_{\text{eff}}^*$ , которая может сложным и немонотонным образом зависеть от температуры, общая же структура уравнений остается той же (ср. гл. 1).

3) Полная система уравнений для глобулы. Подставляя (3.17) в (3.16), получаем

$$\hat{g}\psi = \Lambda\psi \exp\left(\frac{\mu^*(n)}{T}\right). \quad (3.19)$$

Функции  $n$  и  $\psi$  связаны посредством (3.14). С учетом (3.19) имеем

$$n = \psi^2 \exp\left(\frac{\mu^*}{T}\right). \quad (3.20)$$

Уравнения (3.19) и (3.20) совместно с условием нормировки (3.9) представляют собой полную систему двух уравнений и одного дополнительного условия для определения двух неизвестных функций  $n$  и  $\psi$  и неизвестного числа  $\Lambda$ .

Равновесное значение свободной энергии глобулы есть

$$F = E - TS = \int \left[ f^* - Tn \ln \left( \frac{\hat{g}\psi}{\psi} \right) \right] d^3x = -TN \ln \Lambda - \int p^* d^3x. \quad (3.21)$$

В последнем равенстве, написанном с учетом (3.19),  $p^*(n, T) = p(n, T) - p_{\text{id}}(n, T)$  — давление системы разорванных звеньев за вычетом его части  $p_{\text{id}} = nT$ , соответствующей идеальному газу;  $p^* = n\mu^* - f^*$ .

Уравнение (3.19) представляет собой нелинейное интегральное уравнение с разностным ядром (см. (3.4)). Оно значительно упрощается в том случае, когда характерный размер изменения плотности в системе велик по сравнению с  $a$ . Тогда, с учетом сферической симметрии  $g$  и условий (1.5)–(1.6), имеем

$$\hat{g}\psi = \int g(y) \left[ \psi(x) + y\nabla\psi + \frac{1}{2}(y\nabla)^2\psi + \dots \right] d^3y \approx \psi(x) + a^2\Delta\psi. \quad (3.22)$$

Поэтому в этом случае в (3.19) можно оператор  $\hat{g}$  заменить на  $1 + a^2\Delta$ , в результате чего это уравнение становится нелинейным дифференциальным уравнением второго порядка.

в) Решение уравнений для большой полимерной глобулы

В этом разделе мы рассмотрим способ решения уравнений (3.19)–(3.20) для наиболее важного случая большой глобулы, т. е. глобулы, размеры которой  $R$  много больше  $a$ . В случае  $r_0 \sim a$  (см. рис. 3) это условие всегда выполняется при  $N \gg 1$ , в случае  $r_0 \ll a$  (рис. 1, а) для выполнения этого неравенства необходимо несколько более сильное условие  $N \gg a^3/v$  (напомним, что  $v \sim r_0^3$ ).

1) Характер распределения плотности. Ясно, что равновесная структура глобулы будет содержать плотное ядро, вокруг

которого плотность убывает и стремится к нулю на бесконечности (рис. 4). При  $|x| \rightarrow \infty$  плотность может либо плавно убывать на расстояниях  $\sim R_0$  (рис. 4, а), либо оставаться практически постоянной внутри глобулы, резко убывая на ее краях (характерная длина этого убывания  $l \ll R_0$ ; рис. 4, б). Выясним, какой случай реализуется в действительности.

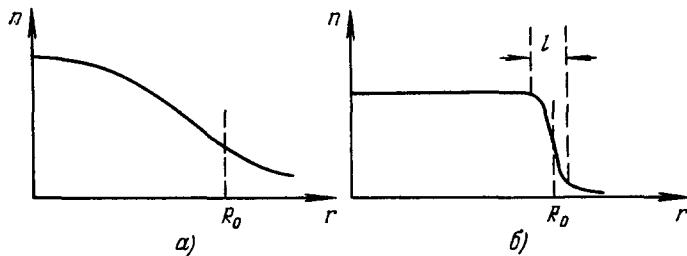


Рис. 4. Возможные типы профиля плотности для глобулы.

Для этого рассмотрим выражение (3.13) для  $S\{n\}$ . Поскольку плотность в системе меняется плавно, можно в (3.13) произвести замену  $\hat{g} \rightarrow 1 + a^2\Delta$ . Производя эту же замену в (3.14) (там можно ограничиться заменой  $\hat{g} \rightarrow 1$ ) и исключая  $\psi$  из (3.13)–(3.14), получим

$$S \approx -a^2 \int (\nabla n^{1/2})^2 d^3x. \quad (3.23)$$

Отсюда, если плотность меняется, как на рис. 4, а, получим  $S \sim -Na^2/R^2 \sim -N^{1/3}(n_0a^3)^{2/3}$ , где  $n_0$ —порядок плотности числа мономеров в глобуле. Если же  $n$  меняется, как на рис. 4, б, то  $S \sim -Na^2/lR \sim -N^{2/3}n_0^{1/3}a^2/l$ . И в том, и в другом случае  $S$  пропорционально  $N$  в степени меньше единицы.

В то же время функционал  $E\{n\}$  (см. (1.18)) пропорционален  $N$ . Это значит, что для достаточно длинных цепей свободная энергия в главном приближении равна

$$F\{n\} = E\{n\} - TS\{n\} \approx E\{n\} = \int f^*(n) d^3x. \quad (3.24)$$

Ввиду локальности функционала (3.24) и отсутствия в нем производных, его минимуму при условии (3.9) будет соответствовать ступенчатая функция типа изображенной на рис. 4, б. За счет отброшенных в (3.24) энтропийных членов будет происходить «размытие» этой функции.

Таким образом, профиль плотности для большой глобулы представляет собой размытую «ступеньку» (см. рис. 4, б).

2) О бъемное приближение. Для грубого описания структуры глобулы можно ввести объемное приближение, в котором профиль плотности заменяется на резкую «ступеньку» и которое означает пренебрежение энтропийными поверхностными членами. Плотность  $n_0$  в глобуле в этом приближении отвечает минимуму (3.24), т. е. минимуму

$$F\{n\} = V_0 f^*(n_0) = \frac{Nf^*(n_0)}{n_0}, \quad (3.25)$$

где  $V_0$  — объем глобулы. Минимизируя, получаем для  $n_0$  условие

$$p^*(n_0) = 0. \quad (3.26)$$

Из условия (3.26) определяется плотность в сердцевине большой глобулы. Свободная энергия такой глобулы определится из (3.21):

$$F = -TN \ln \Lambda = N \mu^*(n_0). \quad (3.27)$$

Условию (3.26) можно придать вид

$$0 = -p^*(n_0) = f^*(n_0) - n_0 \mu^*(n_0) = \int_0^{n_0} [\mu^*(n) - \mu^*(n_0)] dn. \quad (3.28)$$

Геометрический смысл этого условия — совпадение заштрихованных на рис. 5 площадей. Свободная энергия в расчете на одну частицу соответствует отрезку, отсекаемому горизонтальной секущей на оси ординат.

3) Поверхностные эффекты. Если не пренебречь энтропийным слагаемым в свободной энергии, то возникает вопрос о том, как меняется профиль плотности вблизи границы глобулы, т. е. каким образом сглаживается «ступенька».

Введем параметрически определяемую функцию  $v(\psi)$ :

$$v(\psi) = \exp \left[ \frac{\mu(n, T)}{2T} \right], \quad n = \psi v. \quad (3.29)$$

С помощью этой функции уравнению (3.19) можно придать внешне простой вид:

$$\hat{g}\psi = \Lambda v(\psi). \quad (3.30)$$

При получении (3.30) мы воспользовались тем, что  $\mu_{id} = T \ln n$ .

Заметим, что, поскольку  $R \gg a$ , задача вычисления профиля плотности, по существу, одномерна. Вводя вдоль радиуса координату  $x$  ( $x = 0$  при  $R = R_0$ ) и заменяя  $\hat{g}$  на  $1 + (a^2 d^2 / dx^2)$ , имеем вместо (3.30)

$$a^2 \frac{d^2 \Psi}{dx^2} = \Lambda v(\psi) - \psi. \quad (3.31)$$

Уравнение (3.31) без труда интегрируется, и результат имеет вид

$$x = -a \int_{\psi(0)}^{\psi(x)} \left[ 2 \int_0^{\psi} (\Lambda v(\psi) - \psi) d\psi \right]^{-1/2} d\psi. \quad (3.32)$$

Легко убедиться, что (3.32) действительно приводит к простому профилю плотности типа, изображенного на рис. 4, б. В частности, при  $x \rightarrow \pm \infty$  мы получаем простые экспоненциальные асимптотики:

$$\psi(x)|_{x \rightarrow +\infty} \approx \text{const} \cdot \exp \left( -\frac{\vartheta_+ x}{a} \right), \quad \vartheta_+ = (\Lambda - 1)^{1/2}, \quad (3.33)$$

$$\psi(x)|_{x \rightarrow -\infty} \approx \psi_0 + \text{const} \cdot \exp \left( \frac{\vartheta_- x}{a} \right), \quad \vartheta_- = \left[ \Lambda \left( \frac{\partial v}{\partial \psi} \right)_{\psi_0} - 1 \right]^{1/2}.$$

В силу (3.27) свободную энергию глобулы с учетом поверхностных членов (3.21) можно записать в виде

$$F = N \mu^*(n_0, T) - \int p^*(n) d^3 x. \quad (3.34)$$

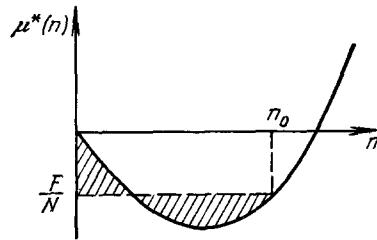


Рис. 5. Графическое определение плотности  $n_0$  и свободной энергии большой глобулы в объемном приближении.

Поскольку в сердцевине глобулы  $p^* = 0$ , последнее слагаемое в (3.34) пропорционально площади поверхности глобулы, т. е. представляет собой своеобразное энтропийное поверхностное натяжение. Обозначив соответствующий коэффициент поверхностного натяжения через  $\sigma(T)$ ,

$$F = N\mu^*(n_0, T) + 4\pi R_0^2 \sigma(T), \quad (3.35)$$

и учитывая фактическую одномерность задачи, имеем

$$\sigma(T) = - \int_{-\infty}^{+\infty} p^*(n(x), T) dx. \quad (3.36)$$

Исходя из полученного решения (3.32) задачи об определении структуры поверхности, нетрудно вычислить и  $\sigma(T)$

$$\sigma = aT \int_0^{\psi_0} \frac{2 \int_0^\psi v(\psi) d\psi - v\psi}{[2(\psi_0/v_0) \int_0^\psi v(\psi) d\psi - \psi^2]^{1/2}} d\psi. \quad (3.37)$$

Результат (3.37) выражает  $\sigma$  явно через термодинамические функции эквивалентной системы разорванных звеньев. Простая оценка показывает, что  $\sigma \sim aT/v \sim (T/a^2) a^3/v$ .

### г) Другие результаты для глобуллярных и аналогичных им структур

В этом разделе мы произведем краткий обзор других результатов, полученных при изучении полимерных глобул, а также других систем, при рассмотрении которых получаются уравнения, аналогичные (3.19)–(3.20).

1) Если температура  $T$  ниже критической температуры фазового раслоения в системе разорванных звеньев  $T_{cr}$ , то имеется интервал плотностей, отвечающий абсолютно неустойчивым состояниям системы разорванных звеньев. Естественно ожидать, что плотность в глобуле никогда не должна принимать значений из этого интервала, т. е. глобула должна представлять собой своеобразную двухфазную систему с резкой границей между ядром и оболочкой<sup>6</sup>. В этом случае возникает вопрос о дополнительных граничных условиях на границе раздела. Оказывается, что этими дополнительными условиями являются: а) непрерывность химического потенциала  $\mu(n, T)$  на границе (см. <sup>8</sup>); б) непрерывность локального давления  $p(n, T)$  на границе (см. <sup>8</sup>). Отметим, что мнение, высказанное в <sup>6</sup>, о том, что функция  $p$  не является непрерывной на границе, оказалось ошибочным. Исследование структуры глобулы со скачком плотности см. в работах <sup>6, 8</sup>.

2) Иногда бывает полезно рассмотреть ситуацию, на первый взгляд крайне экзотическую, когда в воображаемой цепи радиус действия потенциала  $r_0 \sim v^{1/3}$  настолько мал (или  $a$  так велико), что не только  $v \ll a^3$ , но и

$$\frac{v}{a^3} \ll \frac{1}{N} \ll 1. \quad (3.38)$$

Такая цепь может при  $T < T_{cr}$  образовывать так называемую малую глобулу<sup>6</sup>, ядро которой занимает объем  $V_0 \ll a^3$  и отделено от «опушки» резкой границей.

Польза от рассмотрения малой глобулы состоит в том, что, во-первых, в малой глобуле эффекты, связанные с полимерной природой цепи, предстают наиболее отчетливо и являются главными (а не второстепенными, поверхностными, как в большой глобуле) и, во-вторых, математическое описание таких глобул существенно упрощается. Благодаря этому полезно при рассмотрении какого-либо конкретного эффекта сначала обследовать его для случая малой глобулы, часто этого достаточно для качественного понимания и в общем случае. Примеры такого исследования можно найти в работах<sup>6, 43-45</sup>.

В частности, в работах<sup>43, 44</sup> с помощью указанного приема исследуется проблема взаимодействия глобулы с инородной твердой частицей как грубая модель фермент-субстратного комплекса.

Здесь мы ограничимся кратким исследованием структуры изолированной малой глобулы. Решающее соображение состоит в том, что в пределах малого ядра глобулы плотность и  $\psi$ -функция могут считаться постоянными, равными своим граничным значениям  $n_-$  и  $\psi_-$ .

В силу указанных выше граничных условий обе граничные плотности  $n_-$  и  $n_+$  можно считать известными функциями температуры, так как они совпадают с плотностями равновесно существующих фаз системы разорванных звеньев.

Если для простоты пренебречь объемным взаимодействием вне ядра глобулы, то сразу можно получить  $n_+ = \psi_+^2$ ,  $n_- = \psi_+ \psi_-$  (тем самым  $\psi_-$  и  $\psi_+$  тоже известны), и для распределения вне ядра  $n_{\text{out}}(\mathbf{x}) = \psi_{\text{out}}^2(\mathbf{x})$ .

Основное уравнение (3.19) легко переписать в виде линейного уравнения относительно  $\psi_{\text{out}}$  и после этого найти решение

$$\psi_{\text{out}}(\mathbf{x}) = \frac{V_0(\psi_- - \psi_+)^{\frac{1}{2}}}{(2\pi)^3} \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}) \frac{g_{\mathbf{k}}}{\Lambda - g_{\mathbf{k}}} d^3k. \quad (3.39)$$

Для определения констант  $V_0$  и  $\Lambda$  следует воспользоваться условиями нормировки и  $\psi_{\text{out}}(0) = \psi_+$ . В результате легко получить

$$\begin{aligned} NQ(\Lambda) &= n_+ a^3, \\ NP(\Lambda) &= V_0(n_- - n_+), \end{aligned} \quad (3.40)$$

где функции  $P$  и  $Q$  однозначно определяются через  $g$ :

$$\begin{aligned} P &= \frac{J_1}{J_1 + J_2}, \quad Q = \frac{J_1^2}{J_1 + J_2}, \\ J_q &= \left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 \int \left(\frac{g_{\mathbf{k}}}{\Lambda - g_{\mathbf{k}}}\right)^q d^3k. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Равновесная свободная энергия оказывается равной

$$F = NT [P(\Lambda) - \ln \Lambda]. \quad (3.42)$$

Для гауссова ядра функции  $P$  и  $Q$  протабулированы, и их графики представлены в работе<sup>8</sup>.

3) В работе<sup>7</sup> была рассмотрена структура полимерной глобулы, сформированной попарно насыщающимися связями (типа водородных). Оказалось, что когда исключенный объем мономеров достаточно мал, мономеры, способные образовывать связи, достаточно редки в цепи и связи достаточно сильные, полимерная цепь образует глобулу объемом  $\sim a^3$ , причем профиль плотности оказывается возможным вычислить точно (т. е. точно решить соответствующее нелинейное интегральное уравнение (3.19); подробности см. в<sup>7</sup>, § 2).

4) В том случае, когда дискретный спектр в уравнении типа (3.4) или (3.19) отсутствует, нельзя ограничиться учетом вклада только от наибольшего собственного значения в статистическую сумму (3.3). В этом случае, считая  $N$  в (3.2) непрерывно меняющейся переменной, легко найти уравнение для  $Z$ :

$$\frac{\partial Z}{\partial N} + Z = \exp\left(-\frac{\mu^*}{T}\right) \hat{g} Z. \quad (3.43)$$

Здесь вместо внешнего поля  $\phi(x)$  мы уже подставили самосогласованное поле  $\mu^*(n(x))$ . Если профиль плотности  $n(x)$  меняется плавно, то можно в (3.43) произвести замену  $\hat{g} \rightarrow 1 + a^2\Delta$ , в результате чего имеем

$$\frac{\partial Z}{\partial N} = a^2\Delta Z - \left[1 - \exp\left(-\frac{\mu^*}{T}\right)\right] Z. \quad (3.44)$$

Уравнение (3.44) было применено Эдвардсом в работе <sup>24</sup> для самосогласованного решения проблемы исключенного объема (см. гл. 2, раздел в) п. 1)). В этом случае плотность в клубке мала и  $\mu^* \approx 2nBT$ , где  $B \sim v$  — второй вириальный коэффициент взаимодействия мономеров в хорошем растворителе. В этом случае (3.44) принимает вид

$$\frac{\partial Z}{\partial N} = a^2\Delta Z - 2nBZ. \quad (3.45)$$

Это и есть уравнение Эдвардса (ср. <sup>24</sup>). Отметим, однако, что, как показано в гл. 2, самосогласованное решение проблемы исключенного объема не может привести к точным результатам.

5) Глобулярная структура, сформированная внешним сжимающим полем, рассматривалась в работе <sup>5</sup> для цепи без объемных взаимодействий и в <sup>45</sup> для общего случая.

Для идеальной цепи интересный результат получен для случая протяженной и глубокой потенциальной ямы  $\phi(x)$ : в этом случае  $\psi(x)$  совпадает с квантовомеханической волновой функцией частицы массы  $\hbar^2/2T$  в поле  $\phi(x)$ . Это позволяет вычислить давление, оказываемое цепью на окружающие стенки, для сферической ямы бесконечной <sup>5</sup> и конечной <sup>8</sup> глубины, а также проанализировать распределение давления по поверхности несферической потенциальной ямы <sup>46</sup>.

При наличии отталкивательных объемных взаимодействий структура системы существенно различается в случаях  $Nv \ll V$ , когда все мономеры умещаются в объеме ямы  $V$ , и  $Nv \gg V$ , когда в яме может уместиться лишь относительно небольшое число мономеров <sup>45</sup>.

6) Важным примером задачи о полимерной цепи во внешнем сжимающем потенциальном поле является задача об адсорбции полимера на притягивающей поверхности. При этом внешнее поле  $\phi(x)$  состоит из непроницаемой поверхности и локализованной вдоль нее потенциальной ямы. Уравнение (3.4) (обычно с заменой  $\hat{g} \rightarrow 1 + a^2\Delta$ ) широко известно в теории адсорбции (см. <sup>8, 27, 47, 48</sup>, а также список литературы к <sup>27, 48</sup>).

В особенности отметим работу <sup>48</sup>. В ней не только дается обзор и простой вывод результатов теории самосогласованного поля в применении к проблеме адсорбции, но и качественно рассматриваются скейлинговые поправки, которые необходимо учитывать из-за развитых флюктуаций в широком адсорбционном слое (в случае слабой адсорбции; см. <sup>48</sup>).

7) Задачи, наиболее близкие к теории глобул, возникают при рассмотрении границ раздела между несмешиваемыми полимерными мате-

риалами в блоке, а также границы раздела фаз в расслоившемся полимерном растворе. Теория таких неоднородных полимерных систем существенно продвинулась в последние годы, главным образом благодаря работам Хелфандса с сотрудниками (см. обзор <sup>49</sup>, а также <sup>50-53</sup>).

Ясно, что в таких системах полимерные макромолекулы находятся в неоднородном самосогласованном поле других макромолекул, так что возникают уравнения типа (3.19). При этом независимость  $\psi$  от  $N$  обусловлена тем, что рассматриваемые системы, как правило, являются слабо флуктуирующими, так что корреляции между концами цепи расщепляются.

Поскольку задачи о границах раздела являются одномерными, то в уравнении (3.19) делается замена  $\hat{g} \rightarrow 1 + (a^2 d^2 / dx^2)$ . Работы <sup>50-53</sup> посвящены, по существу, решению такого типа уравнений. Анализ получаемых результатов приведен в <sup>49</sup>.

8) Другим важным примером применения уравнений того же типа является теория расплавов блок-сополимеров типа  $A - A - \dots - A - B - B - \dots - B$ , блок-компоненты которых несмешиваются (см. <sup>49, 54-56</sup>). Блок-компоненты будут стремиться к фазовому расслоению, чему будет препятствовать наличие валентной химической связи между  $A$  и  $B$ . В результате образуется микродоменная структура с одно-, дву- или трехмерной периодичностью в зависимости от относительной длины обоих блоков (см. <sup>49</sup>).

Ясно, что теория, описывающая такую микродоменную структуру, должна оперировать с уравнениями типа (3.19). При этом на эти уравнения накладываются периодические граничные условия (см. <sup>54</sup>), что существенно изменяет характер их решения. Мы не будем здесь углубляться в эту интересную проблему, построение теории которой, по нашему мнению, еще далеко не закончено, и отсылаем читателя, интересующегося конкретными выкладками и первыми результатами, к работам <sup>54-56</sup>.

#### 4. ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДА КЛУБОК—ГЛОБУЛА

##### а) Постановка задачи

В предыдущих главах мы рассматривали теории глобулярного и клубкового состояния независимо друг от друга. В данной главе рассматривается теория перехода клубок — глобула в гомополимерной макромолекуле.

Историческая задача о таком переходе возникла в связи с проблемой денатурации белковой глобулы, которая, как известно, происходит как резкий кооперативный переход с выраженным тепловым эффектом. Возник вопрос, является ли такая кооперативность денатурации свойством высокоспецифической структуры белковой глобулы, или же резкий переход клубок — глобула наблюдается в любой, в том числе в гомополимерной, макромолекуле. Такая постановка задачи привлекла внимание к переходу клубок — глобула, и ей посвящено большое число работ.

Напомним, что определения клубка и глобулы, а также терминология, используемая для описания фазового перехода в конечной системе, даны в разделе в) гл. 1.

Опишем основные посылки теории перехода клубок — глобула. В предыдущей главе мы изучили структуру полимерной глобулы и нашли ее конфигурационную свободную энергию  $F$ . Легко видеть, что эта свободная энергия отсчитывалась от свободной энергии идеального клубка без объем-

ных взаимодействий. Следовательно, точку перехода клубок — глобула можно непосредственно найти из условия  $F = 0$ \*).

Ширину перехода можно оценить из следующих соображений. Согласно изложенной теории глобулярное состояние отвечает расщеплению корреляций в (3.1). Легко видеть, что условие выделения основного члена (3.6) билинейного ряда имеет вид  $|F| \gg T$ . Поэтому в области  $|F| \leqslant T$  необходимо учитывать подмешивание следующих собственных функций, изменяющих флюктуационный режим; ширина этой области и есть ширина перехода  $\Delta T$ :

$$F(T_c) = 0, \quad |F(T_c - \Delta T)| \sim T \ll NT. \quad (4.1)$$

### б) Переход клубок — глобула в длинной цепи<sup>7</sup>

1) Объемное приближение. Рассмотрим сначала объемное приближение, в котором согласно (3.27)  $F = N\mu^*(n_0)$ . В этом же приближении, следовательно, температуру перехода можно определить из условия  $\mu^*(n_0, T_c) = 0$ .

Наиболее реальный вид зависимости  $\mu^*(n, T)$  изображен на рис. 5 (альтернативный график показан на рис. 9 и будет рассмотрен в разделе г)). Графически температуру перехода  $T_c$  можно определить из условия совпадения горизонтальной секущей с осью абсцисс. Из рис. 5 ясно, что при  $T \rightarrow T_c$  плотность в глобуле  $n_0$  стремится к нулю. Это дает возможность прибегнуть вблизи  $T_c$  для термодинамических функций  $\mu^*$  и  $p^*$  к вириальному разложению:

$$\begin{aligned} \mu^* &\approx 2nTB(T) + 3n^2TC(T), \\ p^* &\approx n^2TB(T) + 2n^3TC(T), \end{aligned} \quad (4.2)$$

и благодаря этому дать универсальное описание перехода в терминах второго и третьего вириальных коэффициентов взаимодействия мономеров  $B$  и  $C$ \*\*).

Исходя из (4.2), легко получить в объемном приближении явные формулы. Плотность в сердцевине глобулы равна

$$n_0 = -\frac{B}{2C} \quad (p^*(n_0) = 0), \quad (4.3)$$

свободная энергия глобулы

$$F = -\frac{NTB^2}{4C}, \quad (4.4)$$

и, согласно (3.27),

$$\Lambda = 1 + \frac{B^2}{4C}. \quad (4.5)$$

Отсюда же легко найти и радиус глобулы:  $R = (3N/4\pi n_0)^{1/3}$ .

\* ) Даже если в точке перехода в клубке присутствуют объемные взаимодействия, это условие все равно сохраняется, так как  $F$  пропорционально  $N$ , а разность свободных энергий любых двух клубков пропорциональна  $N^\alpha$  ( $\alpha < 1$ ) в силу малой плотности числа мономеров в клубке.

\*\*) Конечно, эти вириальные коэффициенты должны быть перенормированы из-за связаннысти мономеров в цепь, так что надо было бы писать  $B^*$  и  $C^*$ , но для упрощения обозначений мы будем всюду в данной главе говорить о  $B$  и  $C$ . О перенормировке вириальных коэффициентов в теории полимерных глобул см. <sup>8</sup>.

Видно, что  $F = 0$ , когда  $B = 0$ . Таким образом, в объемном приближении температура перехода клубок — глобула  $T_c$  совпадает с  $\Theta$ -температурой. Вблизи  $\Theta$ -точки можно представить  $B$  и  $C$  в виде

$$\begin{aligned} B(T) &\approx \frac{b(T-\Theta)}{\Theta} = b\tau, \\ C(T) &\approx C > 0. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Тогда видно, что  $F \sim -\tau^2$ , т. е. в объемном приближении переход клубок — глобула является фазовым переходом II рода.

2) Учет поверхностных членов. Приведенное выше рассмотрение не учитывает, однако, поверхностных эффектов, которые весьма существенны вблизи точки перехода. Действительно, при  $T \rightarrow \Theta$  имеем согласно (4.5)  $\Lambda \rightarrow 1$ , т. е. ширина поверхностного слоя  $\sim a/(\Lambda-1)^{1/2}$  (см. (3.33)) увеличивается. Из формулы (3.37) можно найти, что при  $T$  вблизи  $\Theta$

$$\sigma \approx \frac{aB^2T}{8C^{3/2}}. \quad (4.7)$$

Следовательно, для полной свободной энергии (3.35) получаем

$$F = -NT \frac{b^2}{4C} \tau^2 \left[ 1 - \left( \frac{\tau_c}{|\tau|} \right)^{2/3} \right], \quad (4.8)$$

$$\tau_c = 1 - \frac{T_c}{\Theta} = (18\pi)^{1/2} \frac{a^{3/2} C^{1/4}}{b N^{1/2}}. \quad (4.9)$$

Точка  $T_c$  есть точка перехода клубок — глобула, так как  $F(T_c) = 0$ . Заметим, что как раз в точке  $T_c$  по порядку величины оказываются равными радиус глобулы  $R$  и толщина поверхностного слоя  $a/(\Lambda-1)^{1/2}$ ; это означает, что в этой точке сравниваются отрицательная объемная и положительная поверхностная части свободной энергии. Как и следовало из объемного приближения, при  $N \rightarrow \infty$  точка перехода стремится к  $\Theta$ -точке,  $\tau_c \rightarrow 0$ .

Определим ширину перехода, исходя из (4.1). Нетрудно найти

$$\Delta T \sim \frac{(\Theta-T_c) C^{1/2}}{a^3} \sim \frac{\Theta C^{3/4}}{a^{3/2} b N^{1/2}}. \quad (4.10)$$

Видно, что  $\Delta T \rightarrow 0$  при  $N \rightarrow \infty$ ; следовательно, согласно разделу в) гл. 1 переход клубок — глобула является фазовым переходом. В случае  $C^{1/2} \ll a^3$  имеем  $\Delta T \ll (\Theta - T_c)$ : переход происходит в точке  $T_c$ , и узкая область перехода существенно отделена от  $\Theta$ -точки. В случае  $C^{1/2} \sim a^3$  переход размывается и включает в себя  $\Theta$ -точку.

Если  $v$  — характерный объем мономера, то для обычных потенциалов (см. рис. 2) по порядку величины  $b \sim v$ ,  $C \sim v^2$ , т. е.  $C^{1/2}/a^3 \sim v/a^3$ . Следовательно, указанное выше различие в характере перехода в зависимости от величины  $C^{1/2}/a^3$  определяется тем, является ли  $v \ll a^3$  (см. рис. 1, а) или же  $v \sim a^3$  (см. рис. 3). Формулы (4.9) и (4.10) можно записать в терминах  $v$  и  $a^3$ :

$$\tau_c \sim \left( \frac{a^3}{Nv} \right)^{1/2}, \quad \Delta T \sim \Theta \left( \frac{v}{a^3 N} \right)^{1/2}.$$

Характер перехода, как это ясно из (4.8), не вполне обычен. В области  $1 \gg |\tau| \gg \tau_c$   $F$  пропорционально  $\tau^2$  и система ведет себя так, как это характерно для фазового перехода II рода: плотность (4.3) постепенно уменьшается, глобула расплывается (увеличивается  $R$ ). Но в маленькой

области вблизи точки перехода  $|T| - T_c \ll \tau_c$ , и поведение системы меняется; в этой области \*)  $F \sim -(T_c - T)a^3/C^{1/2}\tau_c$ . Такая зависимость от  $T_c - T$  характерна для перехода I рода, но он близок к переходу II рода, так как коэффициент при  $T_c - T$  пропорционален  $N^{1/2}$ , а не  $N$ , т. е. теплота перехода в расчете на мономер

$$\frac{\Delta Q}{N} = \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} \Theta \frac{a^{3/2}b}{C^{3/4}N^{1/2}} \sim \Theta \left(\frac{a^3}{Nv}\right)^{1/2} \quad (4.11)$$

стремится к нулю при  $N \rightarrow \infty$ .

Плотность в глобуле в точке перехода

$$n_g = \left(\frac{\pi a^3 l}{2C^{3/2}N}\right)^{1/3} \sim \frac{1}{v} \left(\frac{a^3}{Nv}\right)^{1/2}, \quad (4.12)$$

т. е. в смысле зависимости от  $N$  глобулярная плотность в точке перехода падает до значения порядка клубкового. С другой стороны, параметр  $z$  объемного бинарного взаимодействия в клубке в точке перехода имеет порядок  $z \sim N^{1/2} B/a^3 \sim C^{1/4} a^{-3/2} \sim (v/a^3)^{1/2} \ll 1$ . Следовательно, в рассматриваемом нами случае  $v \ll a^3$  (см. сноску) клубок в точке перехода можно считать гауссовым, плотность в нем  $n_c \sim a^{-3}N^{-1/2}$ . Относительный скачок плотности при переходе

$$\frac{n_g - n_c}{n_c} \sim \left(\frac{a^3}{v}\right)^{3/2}. \quad (4.13)$$

Таким образом, плотность в точке перехода даже при  $N \rightarrow \infty$  увеличивается лишь в конечное число раз, при этом образуется относительно малое число контактов. При дальнейшем понижении температуры плотность в глобуле плавно растет, стремясь к плотной упаковке:  $n \sim 1/v$  (при которой из глобулы вытесняется весь свободный растворитель).

Если же  $v \sim a^3$ , то из (4.12), а также из экстраполяции полученных выше для случая  $v \ll a^3$  характеристик перехода следует, что в этом слу-

чае в области вокруг  $\Theta$ -точки шириной  $\Delta T \sim \Theta/N^{1/2}$  происходит плавный переход из глобулярного в клубковое состояние. Этот переход естественно отождествить с фазовым переходом II рода.

Для сравнения переходов в случаях  $v \ll a^3$  и  $v \sim a^3$  на рис. 6 приведена примерная зависимость средней плотности в глобуле от температуры в этих случаях. Причиной такого различия является, по сути дела, то, что при  $v \ll a^3$  в области перехода существует два минимума свободной энергии в пространстве макропеременных с «перекачкой» вероятности нахождения си-

Рис. 6. Температурная зависимость средней плотности в пределах макромолекулы в области перехода клубок — глобула: 1 —  $v \ll a^3$ , 2 —  $v \sim a^3$ .

стемы из одного минимума в другой при переходе. В то же время при  $v \sim a^3$  существует лишь один такой минимум, непрерывно перемещающийся при переходе из глобулярной в клубковую область. Таким образом, согласно терминологии, изложенной в разделе в) введения, переход клубок — глобула при  $v \ll a^3$  является фазовым переходом I рода, а при  $v \sim a^3$  — фазовым переходом II рода.

\*) Такая запись свободной энергии имеет смысл, лишь если в этой области  $|F| \gg T$ , иначе нужно учитывать подмешивание клубковых состояний. В данном случае необходимо  $a^3 \gg C^{1/2}$  или  $v \ll a^3$ , что мы и будем сейчас предполагать, пока не будет оговорено противное.

3) Переход клубок — глобула в персистентной модели. В гл. 2 мы видели, что в силу малости средней плотности числа мономеров в пределах клубка свойства клубка универсальны, т. е. результаты, полученные для стандартной модели, можно легко пересчитать в результаты для любой другой, в частности, для персистентной модели. Формально это обеспечивалось тем, что макроскопические характеристики полимерного клубка зависели лишь от одного параметра  $B$ , связанного с объемными взаимодействиями.

Наоборот, плотность числа мономеров в полимерной глобуле, рассмотренной в гл. 3, в общем случае не мала, поэтому результаты, полученные в этой главе, имели применимость лишь в рамках стандартной модели.

В данной главе мы видели, что вблизи точки перехода плотность в глобуле становится очень малой, поэтому естественно ожидать определенной универсальности, т. е. независимости от конкретной модели, и для картины фазового перехода клубок — глобула. Однако теперь универсальность должна выражаться в терминах двух параметров, связанных с объемными взаимодействиями и соответствующих  $B$  и  $C$  стандартной модели.

В разделе б) гл. 2 указывалось, что для персистентной модели в качестве оценки для  $B$  можно выбрать величину второго вириального коэффициента взаимодействия цилиндров толщины  $d$  и длины  $l$ :  $B \sim d^2 l^2 \tau$ . Естественно предположить, что в качестве оценки для  $C$  можно выбрать третий вириальный коэффициент взаимодействия таких цилиндров; тогда  $C \sim \sim d^3 l^3 \ln(l/d)$  (см. <sup>57</sup>). Эти величины для  $B$  и  $C$  следует подставить во все формулы данного раздела для получения оценок для характеристик перехода клубок — глобула в персистентной модели \*). В частности, легко видеть, что картина перехода в случае  $v \ll a^3$  соответствует в персистентной модели случаю  $p = l/d \gg 1$  (жесткая цепь); случай  $v \sim a^3$  соответствует  $p \sim 1$  (гибкая цепь).

4) Выводы. а) В случае  $v \ll a^3$ , или в случае жесткой цепи, переход клубок — глобула происходит как резкий фазовый переход I рода с конечным скачком плотности (4.13) несколько ниже  $\Theta$ -точки (4.10). Однако по некоторым своим чертам этот переход близок к переходу II рода, например, теплота перехода (4.11) мала.

б) В случае  $v \sim a^3$ , или в случае гибкой цепи, переход клубок — глобула происходит как плавный фазовый переход II рода, растянутый на всю  $\Theta$ -область.

### в) О б у с л о в и я х с у щ е с т в о в а н и я г л о б у л в р а с т в о р е н н о м с о с т о я н и и

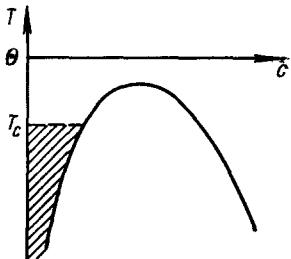
Основной трудностью для экспериментального наблюдения перехода клубок — глобула в растворах гомополимеров является выпадение полимеров в осадок ниже  $\Theta$ -температуры. Выпадение в осадок ведет к выигрышу в свободной энергии за счет уменьшения поверхности контакта глобулярной фазы с чистым растворителем  $\sim \sigma R^2$ . Однако при этом проигрывается свободная энергия относительного движения глобул  $\sim T \ln(n_0/c)$  в расчете на макромолекулу, где  $c$  — средняя концентрация мономеров в растворе (поскольку  $N/n_0$  — объем глобулы,  $N/c$  — объем, приходящийся в растворе на одну глобулу, то  $n_0/c$  — объемная доля, занимаемая глобу-

\*.) Естественно, что при этом получаются правильные оценки лишь для изотропной глобулярной фазы. Возможность установления в глобуле жидкокристаллического порядка следует рассматривать отдельно.

лами в растворе). Следовательно, осадок не выпадает при условии (см. (4.7) и (4.3))

$$\left| \ln \frac{cv}{\tau} \right| \geq N^{2/3} \left( \frac{a^3}{v} \right)^{1/3} \tau^{4/3}. \quad (4.14)$$

В частности, чтобы глобулы не выпали в осадок непосредственно в точке перехода, необходимо (см. (4.9)), чтобы было



$$\left| \ln c \left( \frac{NC^{1/2}}{a^3} \right)^{1/2} \right| \geq \frac{a^3}{C^{1/2}}. \quad (4.15)$$

Видно, что чем резче переход, чем меньше параметр  $v/a^3$ , тем более жесткое условие накладывается на концентрацию раствора для того, чтобы глобулы образовались и не выпали в осадок. Таким образом, основной трудностью для экспериментального наблюдения описанного перехода является слабость эффектов при исследовании очень разбавленных растворов.

Формулы (4.9) и (4.14) устанавливают область существования гомополимерных глобул в растворе. На рис. 7 приведена диаграмма состояний полимерного раствора в переменных температура  $T$  — средняя концентрация мономеров  $c$ . Заштрихованная область соответствует области существования глобул в растворе.

Рис. 7. Простейшая диаграмма состояний полимерного раствора.

Заштрихованная область соответствует области существования изолированных глобул в растворе.

на рис. 7 приведена диаграмма состояний полимерного раствора в переменных температура  $T$  — средняя концентрация мономеров  $c$ . Заштрихованная область соответствует области существования глобул в растворе.

### г) Другие возможные внутримолекулярные фазовые переходы

1) Функция  $\mu^*(n)$  при низких температурах может иметь несколько экстремумов. Они могут быть связаны, в частности, с существованием различных фаз в системе разорванных мономеров.

При наличии дополнительных экстремумов уравнение (3.26), определяющее плотность  $n_0$  в глобуле, может иметь несколько решений. Они

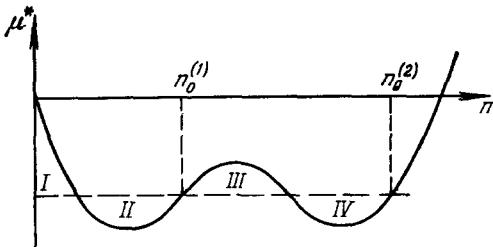


Рис. 8. График  $\mu^*(n)$  при температуре перехода глобула — глобула (площадь I равна площади II, площадь III — площади IV).

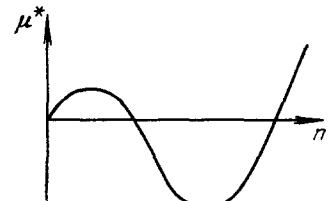


Рис. 9. Пример зависимости  $\mu^*(n)$ , при которой переход клубок — глобула является фазовым переходом I рода.

соответствуют глобулам с различными плотностями в ядрах и свободными энергиями  $N\mu^*(n_0^{(1)})$  и  $N\mu^*(n_0^{(2)})$ . Если за счет изменения температуры разность этих энергий изменит знак, то произойдет фазовый переход первого рода глобула — глобула, связанный с перестройкой структуры ядра. Графически точке перехода будет соответствовать ситуация, изображенная на рис. 8.

2) Возможен случай, когда функция  $\mu^*(n)$  имеет вид, изображенный на рис. 9. В этом случае переход клубок — глобула происходит, как видно из рисунка, при  $T_c > \Theta$  и в точке перехода плотность в глобуле весьма велика ( $n_0 \sim 1/v$ ). Сам же указанный переход является резким кооперативным переходом I рода. Возможно, что денатурация белковой глобулы осуществляется по аналогичному механизму.

3) При достаточно низких температурах, когда на поверхности глобулы формируется разрыв плотности, возможен так называемый переход глобула с опушкой — глобула без опушки (см. <sup>6</sup>), который является фазовым переходом I рода и состоит в том, что все мономеры цепи конденсируются в плотную «каплю» без всякой газообразной оболочки вокруг этой капли (подробности см. в <sup>6</sup>).

4) Для малой глобулы (см. гл. 3, раздел г), п. 1) фазовый переход клубок — глобула происходит как резкий фазовый переход I рода намного ниже  $\Theta$ -температуры. При возникновении малой глобулы плотность терпит большой скачок, достигая сразу величины, отвечающей вытеснению растворителя (см. <sup>6,8</sup>).

5) Если полимерная цепь достаточно жесткая и если силы притяжения участков цепи достаточно велики, то возможно ориентационное упорядочение в макромолекуле, т. е. возникновение жидкокристаллической структуры. Вопрос об условиях возникновения и свойствах макромолекул с ориентационным упорядочением выходит за рамки данного обзора и будет рассмотрен в другом месте.

6) Образование глобулярной структуры цепью без объемных взаимодействий под влиянием внешнего сжимающего поля было рассмотрено в работе <sup>5</sup>, где было выяснено, что соответствующий фазовый переход является переходом II рода.

В частности, является фазовым переходом II рода и адсорбция клубка в том случае, когда притяжение к поверхности сводится к потенциальному полю. Если же взаимодействие полимерной цепи с поверхностью нельзя описать в виде потенциального поля, например в случае адсорбции на заряженной поверхности макромолекул с неальтернирующими дипольными моментами (см. <sup>58</sup>), то процесс адсорбции может происходить и как фазовый переход I рода. Обратим внимание также на работы <sup>59, 60</sup>, где анализируется влияние жесткости цепи на адсорбцию — эффект, выходящий за рамки стандартной модели. Оказалось, что хотя с повышением жесткости цепи процесс адсорбции остается фазовым переходом II рода, но скачок теплоемкости и  $T_c$  возрастают.

7) Образование глобулярной структуры цепью с отталкивательным объемным взаимодействием под влиянием внешнего сжимающего поля рассмотрено в работе <sup>45</sup>. Оказалось, что введение такого объемного взаимодействия не изменяет ни температуру, ни род перехода, а изменяет лишь скачок теплоемкости. Этот результат имеет место, в частности, и для случая адсорбции.

8) Адсорбция глобул рассматривалась в работах <sup>61, 62</sup>, где была построена диаграмма состояний в переменных  $(T, \Phi_0)$ , где  $\Phi_0$  — глубина приповерхностной потенциальной ямы.

д) Сравнение с результатами других подходов, реальными и машинными экспериментами

Как уже было отмечено, существует большое количество работ, посвященных проблеме определения характеристик перехода клубок — глобула.

1) Теоретические подходы. Первая известная авторам попытка построения теории перехода клубок — глобула была предпринята в работе<sup>63</sup> и получила развитие в<sup>64</sup>. Аналогичный подход к этой проблеме был развит в работе<sup>39</sup>. Эти работы основаны на такой модификации метода, примененного Флори для определения коэффициента набухания  $\alpha^2$ , которая позволяет рассмотреть область  $\alpha^2 < 1$ . При этом в<sup>39, 64</sup> был сделан вывод, что при малых  $v/a^3$  ниже  $\Theta$ -температуры происходит резкий конформационный переход, а при  $v/a^3 \sim 1$  переход происходит более плавно. Этот вывод согласуется с нашим рассмотрением. Однако более подробные сведения о характере перехода на основании подхода работ<sup>39, 64</sup> получить нельзя.

В работе<sup>20</sup> было строго доказано, что при  $T < \Theta$  всегда  $\langle R^2 \rangle \sim N^{2/3}$  при  $N \rightarrow \infty$ . В работе<sup>65</sup> было показано, что  $T_c \rightarrow \Theta$  при  $N \rightarrow \infty$ . Все эти выводы содержатся в приведенной выше теории.

В работе<sup>66</sup> была рассмотрена точно решаемая решеточная модель полимерной цепи с объемными взаимодействиями, в которой цепь представлялась в виде блужданий на решетке типа «кактус Бете». Было выяснено, что при некоторой температуре для такой модели существует фазовый переход II рода. Однако эта модель является моделью полимерной цепи не в обычном трехмерном пространстве, а скорее в бесконечномерном пространстве<sup>67</sup>, поэтому полученный результат не имеет отношения к обычному переходу клубок — глобула.

Попытка построения теории перехода клубок — глобула была предпринята недавно в работе Мура<sup>67</sup>. Его рассмотрение, по существу, аналогично нашему, изложенному в работе<sup>7</sup> (см. выше). Однако автор, правильно заметив с самого начала, что фазовый переход, как таковой, может происходить лишь при бесконечном  $N$ , отказывается в дальнейшем от рассмотрения и классификации конформационных переходов при конечных  $N$ . Такой подход в применении к макромолекулам, в которых число мономеров обычно не так уж велико ( $10^4 - 10^5$ ), нам кажется неудачным; для таких систем физически более содержательной является наша терминология, изложенная в разделе в) введения. В применении к проблеме перехода клубок — глобула избранный Муром подход привел к неверному, по существу, выводу о том, что переход клубок — глобула всегда (даже при  $v \sim a^3$ ) происходит как фазовый переход II рода. ■

2) Машинные эксперименты. Переходим теперь к результатам для перехода клубок — глобула, полученным для решеточной модели (см. рис. 1, б) полимерной цепи методом Монте-Карло на ЭВМ.

Наиболее полное исследование перехода клубок — глобула в машинных экспериментах было предпринято в серии работ<sup>68-70</sup>. Эти работы отличаются от других аналогичных работ тем, что в них проводится исследование характеристик перехода в зависимости от жесткости цепи. Основным выводом этих работ является утверждение о том, что переход клубок — глобула происходит в жестких цепях как резкий фазовый переход I рода, а в гибких цепях — как более плавный переход, не являющийся переходом I рода. В общих чертах эти результаты находятся в соответствии с нашим теоретическим рассмотрением. Однако для детального сопоставления изложенная часть теории недостаточна, потому что во многих рассмотренных в работах<sup>68-70</sup> случаях переход клубок — глобула оказывается тесно связанным с внутримолекулярным ориентационным упорядочением, которое выходит за рамки стандартной модели. Сравнение результатов численных экспериментов<sup>68-70</sup> с теорией внутримолекулярной жидкокристаллической фазы будет проведено в другом месте.

В работе <sup>71</sup> на основе анализа машинных данных было предположено, что переход клубок — глобула происходит всегда как фазовый переход I рода при некоторой критической температуре  $T_c < \Theta$  (при  $N \rightarrow \infty$ ). Этот вывод, по-видимому, обусловлен неправильной экстраполяцией машинных данных.

В работе <sup>72</sup> был получен вывод о существовании фазового перехода I рода при температуре  $T_c$  существенно меньше  $\Theta$  для цепи, моделируемой на кубической решетке. Если при более подробном исследовании этот вывод подтвердится, то это будет означать существование для такой цепи перехода типа глобула — глобула, описанного в п. 1) раздела г) этой главы.

3) Эксперименты с реальными макромолекулами. Что касается экспериментов по наблюдению перехода клубок — глобула, то, как уже указывалось, основной трудностью здесь является работа с малыми концентрациями полимера в растворе. При этом полидисперсность, присутствие дефектов, разветвленность и т. д. искажают картину, поэтому полимеры должны быть тщательно приготовлены. Работы по определению конформации таких «чистых» полимерных цепей ниже  $\Theta$ -температуры были начаты лишь недавно на хорошо изученной системе полистирол в циклогексане (см. <sup>73, 74</sup>). В работе <sup>74</sup> сообщается, что при понижении температуры ниже  $\Theta$ -точки на  $1,5^\circ$  величина  $\alpha^2$  для полимерной цепи ( $N = 4,5 \cdot 10^5$ ) уменьшается в три раза. В работе <sup>75</sup> эта система исследовалась методом малоуглового нейтронного рассеяния. Колапс наблюдается на  $19^\circ$  ниже  $\Theta$ -точки, имеет ширину  $\sim 1^\circ$ , в точке перехода коэффициент набухания клубка  $\sim 0,9$ , ниже точки перехода плотность растет линейно с температурой. Эти данные качественно соответствуют изложенным выше результатам.

В литературе существует еще много сообщений о различных конформационных переходах в окрестности  $\Theta$ -температуры, которые иногда отождествляются с переходом клубок — глобула. Однако в каждом конкретном случае вопрос о том, действительно ли в эксперименте наблюдается переход клубок — глобула, требует всестороннего исследования и, в частности, гарантии малости межмолекулярного взаимодействия по сравнению с внутримолекулярным. Поэтому анализ указанных экспериментов выходит за рамки настоящего обзора.

\* \* \*

Подводя итог, можно сказать, что современная теория объемных взаимодействий в полимерных системах позволяет качественно правильно описывать гомополимерные макромолекулы в достаточно простых ситуациях и может служить основой для дальнейших более реалистических приближений.

Особо следует сказать о биополимерах. С физической точки зрения их главной отличительной чертой является гетерогенность первичной структуры. Поэтому теория, построенная для гомополимера, непосредственно к биополимерам не применима. В то же время такая теория может, во-первых, способствовать постановке новых вопросов, касающихся биополимеров, и, во-вторых, претендовать на описание тех их свойств, которые не зависят от деталей первичной структуры.

В настоящее время, однако, нет ясности в вопросе о том, существуют ли свойства биомакромолекулы, нечувствительные к вариации ее первичной структуры. Ясно, что сама по себе биологическая активность как раз

обуславливается уникальной первичной структурой, которая приводит к столь же уникальной пространственной (третичной) структуре. Поэтому изучение биологического функционирования макромолекул (например, в процессе ферментативного катализа) должно опираться на принципиально новые постановки вопросов. Ряд подходов к этим проблемам намечен в работе<sup>6</sup>.

Институт физических проблем  
АН СССР

Институт химической физики  
АН СССР

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей.—М.: Наука, 1969.
2. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул.—М.: Наука, 1964.
3. Флори П. Статистическая механика цепных молекул.—М.: Мир, 1971.
4. Волькенштейн М. В. Молекулярная биофизика.—М.: Наука, 1975.
5. Лифшиц И. М.—ЖЭТФ, 1968, т. 55, с. 2408.
6. Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю.—ЖЭТФ, 1973, т. 65, с. 2399.
7. Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.—ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 1634.
8. Lifshitz I. M., Grossberg A. Yu., Khokhlov A. R.—Rev. Mod. Phys., 1978, v. 50, p. 683.
9. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry.—N.Y.: Cornell Univ. Press, 1953.
10. Готлиб Ю. Я., Скворцов А. М. Высокомолек. соед. Сер. А, 1976, т. 18, с. 1971.
11. Khokhlov A. R.—J. de Phys., 1977, t. 38, p. 845.
12. Хохлов А. Р.—Высокомолек. соед. Сер. А, 1978, т. 20, с. 1860.
13. Khokhlov A. R.—Polymer, 1978, v. 19, p. 1387.
14. Zimm B. H.—J. Chem. Phys., 1946, v. 14, p. 164.
15. Тегамото Е.—Busseiron Kenkyu, 1951, v. 39, p. 1; v. 40, p. 18; v. 41, p. 14.
16. Fixman M.—J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 1656.
17. Yamakawa H.—Modern Theory of Polymer Solutions.—N.Y.: Harper and Row, 1971.
18. Edwards S. F.—J. Phys. Ser. A, 1975, v. 8, p. 1171.
19. Oono Y.—J. Phys. Soc. Japan, 1975, v. 39, p. 25.
20. Oono Y.—Ibid., 1976, v. 41, p. 787.
21. Хохлов А. Р.—В кн. Модельный подход в статистической механике.—М.: Изд-во МГУ, 1979.
22. Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. Сер. А, 1978, т. 20, с. 2754.
23. Flory P. J.—J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 303.
24. Edwards S. F.—Proc. Phys. Soc., 1965, v. 85, p. 613.
25. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах.—М.: Наука, 1964.
26. Freed K. F.—Adv. Chem. Phys., 1972, v. 22, p. 1.
27. De Gennes P. G.—Rept. Progr. Phys., 1969, v. 32, p. 187.
28. Вильсон К., Когут Дж. Ренормализационная группа и ε-разложение.—М.: Мир, 1975.
29. De Gennes P. G.—Riv. Nuovo Cimento, 1977, v. 7, p. 363.
30. De Gennes P. G.—Phys. Lett. Ser. A, 1972, v. 38, p. 339.
31. Emery V. J.—Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 239.
32. Daoud M., Cotton J. P., Farnoux B., Jannink G., Sarama G., Benoit B., Duplessix R., Picot C., De Gennes P. G.—Macromolecules, 1975, v. 8, p. 804.
33. Bowers R. G., McKerrell A.—J. Phys. Ser. C, 1973, v. 6, p. 2721.
34. Des Cloizeaux J.—J. de Phys., 1975, t. 36, p. 281.
35. Bresin E., Le Guillou J. C., Zinn-Justin J., Nickei B. G.—Phys. Lett. Ser. A, 1973, v. 44, p. 227.
36. Domb C., Barrett A. J.—Polymer, 1976, v. 17, p. 179.
37. Lax M., Gillis J.—Macromolecules, 1977, v. 10, p. 334.

38. Patel K. S., Patel C. K., Patel R. D.—*Polymer*, 1977, v. 18, p. 275.  
 39. De Gennes P. G.—*J. de Phys. Lett.*, 1975, t. 36, p. 55.  
 40. Fisher M. E.—*Rev. Mod. Phys.*, 1974, v. 46, p. 597.  
 41. Stephen M. J.—*Phys. Lett. Ser. A*, 1975, v. 53, p. 363.  
 42. Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю.—ДАН СССР, 1975, т. 220, с. 468.  
 43. Гросберг А. Ю., Либероль Б. Д.—*Биофизика*, 1976, т. 21, с. 610.  
 44. Гросберг А. Ю.—*Ibid.*, с. 820.  
 45. Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.—*Ibid.*, с. 780.  
 46. Гросберг А. Ю.—*Вестн. МГУ. Сер. физ.*, 1972, № 1, с. 14.  
 47. Wiegel F. W.—*J. Phys. Ser. A*, 1977, v. 10, p. 299.  
 48. De Gennes P. G.—*J. de Phys.*, 1976, t. 37, p. 1445.  
 49. Helfand E.—*Acc. Chem. Res.*, 1975, v. 8, p. 295.  
 50. Helfand E., Tagami Y.—*J. Chem. Phys.*, 1972, v. 56, p. 3592.  
 51. Helfand E., Sapse A. M.—*Ibid.*, 1975, v. 62, p. 1327.  
 52. Helfand E.—*Ibid.*, p. 999.  
 53. Helfand E., Sapse A. M.—*J. Polym. Sci., Ser. C*, 1976, v. 54, p. 84.  
 54. Helfand E.—*Macromolecules*, 1975, v. 8, p. 552.  
 55. Helfand E., Wasserman Z.—*Macromolecules*, 1976, v. 9, p. 879.  
 56. Helfand E., Wasserman Z.—*Polymer Eng. Sci.*, 1977, v. 17, p. 582.  
 57. Onsager L.—*Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1949, v. 51, p. 627.  
 58. Скворцов А. М., Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б., Горбунов А. А.—*Высокомолек. соед. Сер. А*, 1976, т. 18, с. 2097.  
 59. Скворцов А. М., Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б.—*Ibid.*, с. 1993.  
 60. Скворцов А. М., Бирштейн Т. М.—*Ibid.*, с. 2479.  
 61. Гросберг А. Ю.—*Биофизика*, 1976, т. 21, с. 603.  
 62. Гросберг А. Ю.—*Биофизика*, 1977, т. 22, с. 538.  
 63. Птицын О. Б., Эйзнер Ю. Е.—*Биофизика*, 1965, т. 10, с. 3.  
 64. Эйзнер Ю. Е.—*Высокомолек. соед. Сер. А*, 1969, т. 11, с. 364.  
 65. Saito N., Itoh M.—*Rept. Progr. Polym. Phys. Japan*, 1974, v. 17, p. 17.  
 66. Massih A. R., Mooge M. A.—*J. Phys. Ser. A*, 1975, v. 8, p. 237.  
 67. Mooge M. A.—*Ibid.*, 1977, v. 10, p. 305.  
 68. Крон А. К., Птицын О. Б., Скворцов А. М., Федоров А. М.—*Мол. биол.*, 1967, т. 1, с. 576.  
 69. Ельяшевич А. М., Скворцов А. М.—*Ibid.*, 1971, т. 5, с. 204.  
 70. Birstein T. M., Elyashевич А. М., Morgenstern L. A.—*Biophys. Chem.*, 1974, v. 1, p. 242.  
 71. Dom b C.—*Polymer*, 1974, v. 15, p. 259.  
 72. Finsy R., Janssens M., Bellemans A.—*J. Phys. Ser. A*, 1975, v. 8, p. L106.  
 73. Mazur J., McIntyre D.—*Macromolecules*, 1975, v. 8, p. 464.  
 74. Slagowski E., Tsai B., McIntyre D.—*Macromolecules*, 1976, v. 9, p. 687.  
 75. Nierlich M., Cotton J. P., Farnoux B.—*J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, p. 1379.