

УДК 541.64

ЛИНЕЙНЫЙ ПОЛИМЕР С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ КАК НЕРАВНОВЕСНАЯ СИСТЕМА

К.Г. САРГСЯН

Ереванский физический институт им. А.И.Алиханяна, Армения

(Поступила в редакцию 26 марта 2008 г.)

Предложено двухтемпературное неравновесное описание линейного полимера с возможным образованием водородных связей между мономерами. Молекула рассмотрена как находящаяся в адиабатическом стационарном состоянии, вдали от равновесия. Вычислена зависимость среднеквадратичного расстояния между концами цепи от числа мономеров в рамках простейшего подхода Флори для случая $T > \Theta$.

Линейный полимер представляет из себя макромолекулу, состоящую из огромного количества одинаковых звеньев – мономеров (мы ограничиваемся рассмотрением гомополимеров). Физика полимеров, начиная с 30-х годов прошлого века, достигла больших успехов в объяснении явлений, связанных с макромолекулами, начиная с эластичных свойств макромолекул и заканчивая явлениями, связанными со сложными биологическими полимерами (ДНК, РНК, белки). Фундаментальные концепции, полученные в результате этих исследований, можно найти в работах [1–3], в которых рассмотрены как поведение одиночной молекулы, так и явления в многополимерных системах.

В данной работе сделана попытка рассмотреть простейшую физику линейного полимера с возможным образованием водородных связей между мономерами. Яркими примерами таких полимеров (но только гетерополимеров) являются молекулы ДНК и особенно РНК. В случае последней можно рассматривать одну цепочку с возможностью образования насыщаемых водородных связей между мономерами. Для описания физики такой РНК-подобной макромолекулы мы учитываем разницу между энергиями ковалентных связей, соединяющих мономеры в полимерную цепь, и энергиями водородных связей между мономерами. Предполагается, что ковалентные связи можно рассматривать как неразрушаемые, а водородные связи с той или иной вероятностью образуются и разрушаются. При изучении РНК предполагают, что процесс сворачивания молекулы в биологически активную структуру происходит под воздействием физических сил и без помощи биологических агентов. На основе экспериментальных данных была предложена иерархическая модель сворачивания РНК [4], при которой вначале образуется термодинамически относительно устойчивая вторичная структура (совокупность всех водородных связей), а впоследствии данная система за счет физических взаимодействий переходит в биологически активную трехмерную конфигурацию (нативную конформацию макромолекулы) – третичную

структуру. Рассматривая переход из вторичной структуры в третичную, можно предполагать, что совокупность водородных связей меняется медленно, а также мало за малый промежуток времени по сравнению с координатами мономеров.

При рассмотрении перехода от вторичной к третичной структуре мы выделили быстрые степени свободы системы (координаты мономеров) и медленные (пары мономеров, образующих водородные связи, или одна степень свободы – число водородных связей). Саму макромолекулу можно представить как систему, связанную с термостатом с температурой T . Во многих работах совокупность водородных пар рассматривают как замороженный или частично-замороженный беспорядок [5]. В этом случае, в соответствии с теорией частично-замороженного беспорядка [6], удобно ввести дополнительную температуру T' , связанную со степенями свободы беспорядка (медленные переменные). Общая теория систем с медленными и быстрыми переменными, связанными с двумя термостатами при разных температурах, была построена в работе [7].

Согласно [7], если система описывается гамильтонианом $H[s, f]$, в котором быстрые переменные s связаны с термостатом при температуре T , медленные переменные f связаны с термостатом при температуре T' , а отношение скоростей медленных переменных и быстрых намного меньше единицы, то через некоторое время система выходит в стационарное, в общем случае, неравновесное состояние. Макроскопические величины в данном случае будут описываться с помощью квази-гиббсовского распределения

$$P(f) = \frac{Z^{T/T'}(f)}{Z}, \quad Z = \int_f Z^{T'}(f) df, \quad (1)$$

где интегрирование ведется по всей области значений f , а $Z(f)$ определяется как

$$Z(f) = \int_s \exp\left(-\frac{1}{T} H[s, f]\right) ds. \quad (2)$$

В качестве простейшего описания линейного полимера можно использовать модель “бусинок на нитке” [3]. В рамках данной модели вместо координат отдельных мономеров рассматриваются координаты “бусинок”, которые подчиняются следующему распределению вероятностей:

$$g(y_i) = \left(\frac{3}{2\pi a^2}\right)^{3/2} \exp(-3y_i^2 / 2a^2), \quad y_i = |x_{i+1} - x_i|, \quad (3)$$

где x_i – координата “бусинки”, а a^2 – среднеквадратичное расстояние между соседними “бусинками”. Если рассмотреть такую модель как газ “бусинок”, то мономеры, связанные между собой водородной связью, можно рассматривать как одну частицу. Такой подход оправдан в приближении длинных петель. В случае полного числа мономеров N и числа пар связанных водородной связью мономеров N_2 мы получим соотношение $N = 2N_2 + N_1$, где N_1 – число несвязанных мономеров. В качестве быстрых переменных можно использовать координаты “бусинок”, а в качестве медленных – число частиц N_2 . Используя подход Флори при температурах больше температуры Флори ($T > \Theta$), получаем

$$Z(N_2) = T \left(\frac{3R^2}{2(N - N_2)a^2} + v \frac{(N - N_2)^2}{R^3} \right), \quad (4)$$

где R – среднеквадратичное расстояние между концами цепи, а v – куб от характеристического радиуса объемных взаимодействий [3]. Используя условие минимума $\partial F / \partial R = 0$ свободной энергии $F = -T' \ln Z$, получаем соотношение $R \propto (N - N_2)^{3/5}$, отличающееся от результата для линейного полимера без водородных связей. Для нахождения зависимости R от N следует рассмотреть условие детального баланса для процесса образования пар связанных мономеров

$$N_2 e^{-\frac{\varepsilon}{T'}} = \frac{(N - N_2)^2}{R^3} v, \quad (5)$$

где ε – энергия образования водородной связи. Из соотношения (5) с учетом предыдущего результата легко видеть, что зависимость R от N определяется также температурой, связанной с беспорядком (T'), и имеет сложный вид. Из-за громоздкости полное выражение здесь не приведено, однако оно может быть получено с помощью элементарной алгебры. Стоит отметить что изложенный подход позволяет внести поправки и в остальные физические соотношения, характеризующие полимеры, вне зависимости от избранной модели полимерной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. **P.J.Flory**. Statistical Mechanics of Chain Molecules. New York, Interscience, 1964.
2. **P.G. de Gennes**. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca, Cornell Univ. Press, 1979.
3. **I.M.Lifshitz, A.Y.Grosberg, A.R.Khokhlov**. Rev. Mod. Phys., **50**, 683 (1978).
4. **I.Tinoco, C.Bustamante**. J. Mol. Biol., **293**, 271 (1999).
5. **M.Lassig, K.J.Wiese**. Phys. Rev. Lett., **96**, 228101 (2006).
6. **V.Dotsenko**. Introduction to the Replica Theory of Disordered Statistical Systems. Cambridge; New York, Cambridge Univ. Press, 2001.
7. **A.E.Allahverdyan, Th.M.Nieuwenhuizen**. Phys. Rev. E, **62**, 016119 (2000).

ՋՐԱԾՆԱՅԻՆ ԿԱՊԵՐՈՎ ԳԾԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԸ
ՈՐՊԵՍ ԱՆՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇԻՌ ՀԱՄԱԿԱՐԳ

Կ.Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Առաջարկված է մոնոմերների միջև ջրածնային կապերով գծային պոլիմերի անհավասարակշիռ երկջերմաստիճանային նկարագրությունը: Մոլեկուլի վիճակը դիտարկված է որպես հավասարակշռությունից հեռու գտնվող ադիաբատային ստացիոնար վիճակ: Ֆլորիի պարզագույն տեսության հիման վրա հետազոտված է շղթայի ծայրերի միջև միջին քառակուսային հեռավորության և մոնոմերների թվի միջև կապը $T > \Theta$ տիրույթում:

LINEAR POLYMER WITH HYDROGEN BONDS
AS A NON-EQUILIBRIUM SYSTEM

K.G. SARGSYAN

A two-temperature far-from-equilibrium description of a linear polymer with hydrogen bonds between monomers is proposed. A molecule is considered being in the adiabatic steady state, which is the far-from-equilibrium one. The relation between mean square end-to-end distance and number of monomers is analyzed within the simple Flory approach under the condition $T > \Theta$.