

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DUVARA YAKIN POLİMERİK BİR ZİNCİRİN
HİDROFOBİK ETKİLEŞİMLER ALTINDA DAVRANIŞI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Pınar ÖNDER**

Anabilim Dalı : FİZİK

Programı : FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

MAYIS 2002

IC KAPAK

ÖNSÖZ

Bu çalışma İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Fizik Mühendisliği Programı Yüksek Lisans tez çalışması olarak yapılmıştır.

Çalışmada polar olmayan moleküllerin hidrofobik duvarla sınırlandırılmış bir boyutlu yarım uzayda, bu duvarla etkileşimleri, Widom tarafından önerilmiş Potts ve Ising spinleri ile dekore edilmiş bir örgü modelinden yararlanarak transfer matrisleri yöntemiyle elde edildi. Ortalama alan yaklaştırımı ile polar olmayan moleküllerin kendi aralarındaki etkileşimleri için sıcaklığa bağlı bir etkin potansiyel elde edildi. Bu sayede, hidrofobik moleküllerden meydana gelmiş polimerik bir zincirin, iki boyutta hidrofobik bir duvar civarında, farklı sıcaklıklarda içinde bulunabileceği rejimler, transfer matrisleri yöntemiyle bulunmuştur. Bulunan bu sonuçlar, Monte Carlo yöntemi ile elde edilen sıcaklığa bağlı davranışla karşılaştırılmış ve zincirin düşük ve yüksek sıcaklıklarda duvardan nispeten uzak, ara sıcaklıklarda ise duvara adsorplanmış olacağı saptanmıştır. Zincirin katlanıklık derecesi için ise, Monte Carlo simülasyonu, analitik yöntemlerle bulunanın ötesinde ilginç ayrıntılar ortaya çıkarmıştır.

Beni bu problemle tanıştıran ve tez çalışmamız boyunca kendisinden bir çok şey öğrendiğim Sayın Prof. Dr. Ayşe ERZAN'a ve rahat bir çalışma ortamı sağlayan İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı yönetimine çok teşekkür ederim.

Haziran 2002

Pınar ÖNDER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ABSTRACT	vii
ÖZET	viii
1. GİRİŞ	1
2. SUYUN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ VE HİDROFOBİK ETKİLEŞİMLER	4
2.1. Su ve Hidrofobik Moleküller Arasında Sıcaklıktan Bağımsız Etkileşimler	5
2.1.1. Su ve hidrofobik moleküller arasındaki etkileşim enerjilerinin elde edilmesi	7
2.1.2. Su ve hidrofobik moleküllerden oluşan sistemdeki etkileşim potansiyelleri	9
2.2. Hidrofobik Etkileşmelerin Modellenmesi	12
3. YARI SONSUZ ZİNCİRDE HİDROFOBİK ETKİLEŞMELER	16
3.1. Yarı Sonsuz Zincirde Transfer Matrisleri Yöntemiyle Çözücü-Çözünen Sisteminin İstatistiksel Mekanik	17
3.1.1. Hidrofobik moleküllerin dağılım profilleri	20
3.2. Bir Boyutlu Etkin Duvar - Hidrofob Etkileşimi	26
3.3. Hidrofobik Moleküllerin Kendi Aralarında Olan Etkileşimleri	31
4. DUVARA YAKIN DURAN HİDROFOBİK POLİMERLER	35
4.1. Hidrofobik Zincirlerin İki Boyutta Modellenmesi	36
4.2. Model 1	37
4.3. Model 2	42
4.4. Bilgisayar Simülasyonu	44
5. SONUÇ	48
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	50

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 : Örgü noktası-bağcık-örgü noktası birim sisteminin farklı durumlarına karşı gelen enerji değerleri.	14

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Yukarıdaki şekilde merkezde bulunan su molekülünün komşu su molekülleriyle kurduğu hidrojen bağları gösterilmektedir.	4
Şekil 2.2 : Düzenli yapıdaki su moleküllerinin üç boyutlu uzayda yanyana sıralanmasıyla elde edilen örgü sistemi.	5
Şekil 2.3 : Düzenli yapıda su molekülleri aralarında hidrojen bağları kurarlar. Yukarıdaki çizimde su moleküllerinin xy düzleminde oluşturduğu yapı gösterilmiştir.	6
Şekil 2.4 : Şekilde aralarında hidrojen bağları kurmamış pentamerler gösterilmektedir [14].	6
Şekil 2.5 : Aynı doğrultuda yönelmiş iki su molekülü.	8
Şekil 2.6 : Düzenli yapıda su molekülleri aralarında kurdukları hidrojen bağlarını dipol - dipol etkileşmesinden gelecek katkıyı arttıracak bir şekilde kurmuşlardır.	10
Şekil 2.7 : Kesikli daireler ile gösterilen hidrofobik moleküller ve de örgü noktalarına oturtulmuş su molekülleri ile dekore edilmiş iki boyutlu kare örgü [7].	13
Şekil 3.1 : Hidrofobik etkileşimleri modellemek için kullanılan bir boyutlu sistem	16
Şekil 3.2 : Hidrofobik yoğunluğu 0.2 iken, $\beta = 1.3$ değerine karşılık hidrofobik moleküllerin farklı r mesafelerinde bulunma olasılıkları.	22
Şekil 3.3 : Artan β değerine karşılık polar moleküllerin yönelimlerinin değişimi	23
Şekil 3.4 : Zincir üzerindeki hidrofobik yoğunluğu 0.2 iken $\langle \sigma_1 \rangle - \sigma_b$ nin β ile değişimi.	24
Şekil 3.5 : Hidrofobik yoğunluğu $\rho_H = 0.5$ iken düzen parametresinin β ile değişimi.	25
şekil 3.6 : Hidrofobik yoğunluğu $\rho_H = 0.01$ iken düzen parametresinin β ile değişimi.	25
Şekil 3.7 : Üç farklı sıcaklık değeri için duvara r mesafe uzaklığa hidrofobik molekül yerleştirmenin serbest enerji maliyeti.	30
Şekil 3.8 : Duvarın hemen kenarına tek bir hidrofobik molekül koymanın serbest enerji maliyetinin β ile değişimi.	31
Şekil 3.9 : Duvarın hemen kenarına tek bir hidrofobik molekül çifti koymanın serbest enerji maliyetinin β ile değişimi.	31

Şekil 3.10:	Burada noktalı düz çizgiler σ lar arasındaki en yakın, zigzaglı çizgiler ise bir sonraki komşu etkin etkileşme sini simgelemektedir.	32
Şekil 3.11:	Hidrofobik moleküller arasındaki kısa erişimli etkin etkileşim potansiyelinin β ile değişimi.	34
Şekil 4.1 :	Model 1 de hidrofobik zinciri oluşturacak modüller.	37
Şekil 4.2 :	Yukarda kesikli çizgilerle gösterilen birimlerin rastgele sıralanmasıyla oluşan bir zincir gösterilmiştir.	38
Şekil 4.3 :	Farklı iki karakterdeki zincirin duvara olan mesafesinin ortalama değerinin β ile değişimi.	40
Şekil 4.4 :	Farklı karakterlerdeki polimerlerin duvara olan izdüşümlerinin β ile değişimi.	41
Şekil 4.5 :	Bu şekilde $\langle L \rangle$ - $\langle r \rangle$ uzayında sıcaklığı eşit aralıklarla ($\Delta\beta = 0.2$) değiştirdiğimizde elde ettiğimiz farklı rejimler görülüyor.	41
Şekil 4.6 :	Model 2 de izin verdiğimiz katlı ve açık durumlar.	43
Şekil 4.7 :	Uzunluğu 50 birim olan bir zincirin duvardan olan ortalama mesafesi ve duvara olan izdüşümünün ortalama değeri.	43
Şekil 4.8 :	Yukarıda her $\Delta\beta = 0.2$ için $\langle L \rangle$ ve $\langle r \rangle$ nin aldığı değerler işaretlenmiştir. Ok yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa gidiş yönündedir.	44
Şekil 4.9 :	Rezidü sayısı 20 olan bir zincirin 80×80 kare örgü üzerinde alabileceği 7500 konfigürasyon ile elde edilen ortalama değerler.	45
Şekil 4.10:	Grafikte ok yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa gidiş yönündedir. Noktalar $\Delta\beta = 0.2$ aralıklarla hesaplanmıştır.	46

1

1. GİRİŞ

Protein sentezlendikten sonra biyolojik fonksiyonlarını yerine getirmek için belirli bir konfigürasyona katlanmalıdır. Proteinin katlanmış hali alması çok kısa bir sürede tamamlanır. Bu mekanizmayı anlamak amacıyla uzun zamandır çalışılmaktadır [1]. Mekanizmayı taklit eden bilgisayar simülasyonları ile protein zincirindeki etkileşimler belirlenerek proteinin katlanmış duruma yani global serbest enerji minimumuna ulaşması izlenerek bazı sonuçlara varılmıştır [2]. Proteinlerin hızlı bir şekilde kendi üzerine çökmüş olduğu hali almasının yapılan simülasyon ve deneylerle protein zinciri üzerindeki polar olmayan rezidüler arasındaki hidrofobik etkileşimlerden kaynaklandığı gözlenmiştir [3]. Bizim merak ettiğimiz farklı bir ortamda, yani hidrofobik bir duvar komşuluğunda [4] proteinin katlanması evresinin nasıl gerçekleştiği idi.

Proteinlerin hızla tek bir taban durumuna katlanmalarının evrimsel bir avantaj sağlamış olabileceği bir model Erkan Tüzel ve Ayşe Erzan tarafından önerilmiştir [4]. Mekanizma, protein katlanmasının hidrofobik bir duvar yardımıyla olabileceğine ve proteinin duvar üzerine kısmen adsorplanarak katlanmasının entropi kaybından kaynaklanacak bir ısı transferine yol açabileceğine dayanmaktadır. Eğer hidrofobik etkileşimler altındaki bir zincirin içinde bulunabileceği konfigürasyonlar hidrofobik bir duvar civarında farklı sıcaklıklarda farklılıklar gösteriyorsa bu tür bir mekanizmaya ilişkin ipuçları elde edilebilir.

Duvarla herhangi bir polimerin ilişkisini açıklamak için önerilen bir yöntem ortalama alan yaklaşımı ve yol integralleri yardımıyla polimer zincirinin duvara adsorplanacağını ya da serbest kalacağını anlamaktır [5]. Lineer polimer çekici bir potansiyele sahip duvar varlığında, bir T aralığında bu duvara tamamen adsorplanmış bir haldedir. Erişim mesafesi r olan sabit bir U çekici potansiyeli altında polimer duvara r mesafedeki alanda hapsolacaktır. Fakat bu çekici kuvvetin yanında polimerin girebileceği konfigürasyon sayısının azalmasından kaynaklanan bir entropi düşüşü olur. Bu entropi düşüşü sistemin serbest enerjisini arttıracığı için yeni bir kuvvetin doğmasına yol açacaktır. Bu kuvvet itici bir

kuvvettir ve polimeri duvardan öte tarafa itmeye çalışır. Polimerin o sıcaklık değerindeki davranışı polimere etkiyen bu iki kuvvetten yani duvarın çekici kuvveti ile entropik itici kuvvetin hangisinin baskın olduğu belirleyecektir [5].

Bizim merak ettiğimiz ise hidrofobik moleküllerden meydana gelmiş bir zincirin, hidrofobik duvar ve sudan oluşan bir sistem içerisinde sergileyeceği davranıştır. Bu sayede protein katlanması hidrofobik bir duvar civarında olduğu durum hakkında fikir sahibi olabiliriz. Suyun varlığından dolayı hidrofobik moleküller birbirleri ve duvar tarafından çekilirler. Fakat bu çekici kuvvet, entropi değişiminden kaynaklandığı için, sıcaklığa bağlı olacaktır. Dolayısıyla farklı sıcaklık aralıklarında hidrofobik zincirin farklı davranışlar sergilemesini bekleriz. Duvara tamamen adsorplanmış durumda hidrofobik moleküllerle duvar arasındaki etkileşim duvar - su, su - hidrofobik duvar ve hidrofobik zincir elemanlarının kendi aralarında kurdukları etkileşimlerden daha baskın demektir. Benzer şekilde diğer etkileşim potansiyellerinin baskın olduğu sıcaklık aralıklarında da, hidrofobik zincirin duvara yakın bir yerde kendi üzerine katlandığı ve duvardan çok uzakta açık bir şekilde bulunduğu rejimlerden bahsetmek mümkün olabilecektir.

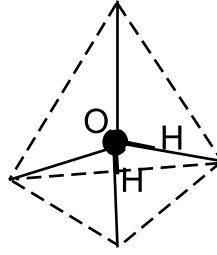
Bu çalışmada hidrofobik etkileşimleri modellemek için Widom ve Barkema tarafından geliştirilmiş olan bir örgü modeli [6, 7], ilk önce tek tek hidrofobik moleküllerin bir hidrofobik duvarla olan etkileşimlerini anlamak için kullanılacak, daha sonra bu model, sürekli bir hidrofobik zincirin iki boyutlu bir uzayda duvar civarında davranışını inceleyebilmek için genişletilecektir. Zincirin kısıtlı konfigürasyonlarını hesaba katmasına karşın, geliştirdiğimiz model transfer matrisi yöntemiyle kesin çözülebilir olmayı sürdürdüğü için avantajlıdır.

Bu çalışmada ikinci bölümde suyun fiziksel özelliklerinin neler olduğundan bahsedip, hidrofobik etkileşimlerin tanımını yapacağız. Üçüncü bölümde su içerisindeki hidrofobik etkileşmeyi modellemek için kullanılan bir örgü modelini tanımlayıp bir boyutta hidrofobik duvar varlığında su içerisine katılan hidrofobik moleküllerin duvara olan uzaklıklarına göre herhangi bir noktada bulunma olasılıklarını hesaplayacağız. Daha sonra ise duvar ve hidrofobik molekül arasındaki etkileşim enerjisi için r (duvara olan mesafe) cinsinden bir değer bulacağız. Dördüncü bölümde iki boyutlu kare örgüde duvara yakın duran hidrofobik bir polimerin bölüşüm fonksiyonunu hesaplamak için analitik olarak çözebileceğimiz iki model geliştirip, bunlar sayesinde duvara yakın duran hidrofobik bir zincirin sıcaklıkla

sergileyeceği farklı davranış profillerini elde edeceğiz. Dördüncü bölümün sonunda ise zincirin davranış profillerini bu sefer kendini kesmeyen olası zincir konfigürasyonlarını bilgisayarda üreterek elde edeceğiz.

2. SUYUN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ VE HİDROFOBİK ETKİLEŞİMLER

Suyun molekülleri arasında oluşturduğu hidrojen bağları ve sahip olduğu yüksek polarizasyon değeri onun diğer sıvılardan farklı bazı özelliklere sahip olmasını sağlar. Bu özellikler; yüksek kaynama ve erime sıcaklığı, yüksek ısı kapasitesi, suyun molar hacminin erime sırasında azalması ve katılan polar olmayan çözücünün su içerisindeki çözünürlüğünün düşük sıcaklıklarda artması olarak söylenebilir [8, 9]. Su katı fazda, hidrojen bağlarınca oluşturulan tetrahedral bir yapıya sahiptir.



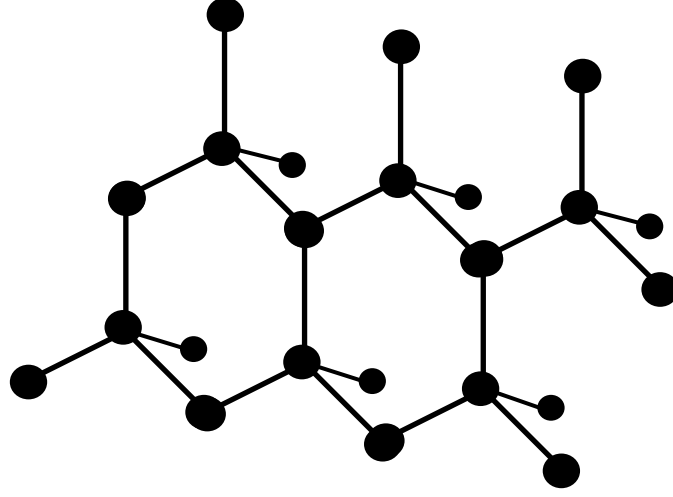
Şekil 2.1: Yukarıdaki şekilde merkezde bulunan su molekülünün komşu su molekülleriyle kurduğu hidrojen bağları gösterilmektedir. Bu bağlardan iki tanesi kendi sahip olduğu hidrojen atomları ile çevresinde ona komşuluk yapan su moleküllerinin oksijenleri ile, diğer iki tanesi ise komşu su moleküllerinin hidrojenleri ile kendisinin oksijen atomu ile olacaktır.

Hidrojen bağı, burada iki su molekülünün oksijen iyonları arasında bir protonun paylaşılması ile ortaya çıkan kısa erişimli çekici bir etkileşimdir [10]. Hidrojen bağının enerjisi 1 ila 7 kcal/mol civarındadır [11]. Hidrojen bağının enerjisi kovalent bağ ile kıyaslandığında oldukça düşüktür. Kovalent bağ enerjisi 50 – 250 kcal/mol değerine sahiptir.

Düzenli yapı olarak adlandıracağımız yapının oluşturduğu örgü Şekil 2.2 de gösterilmiştir.

Şekil 2.2 den de görüldüğü gibi düzenli yapıda su molekülleri arasında boşluklar bulunur. İşte bu sayededir ki su molekülleri 4°C den daha düşük sıcaklıklarda, daha düşük yoğunluğa sahiptir.

Su içerisine katılan polar olmayan molekülün çözünürlüğü sıcaklık düştükçe ar-



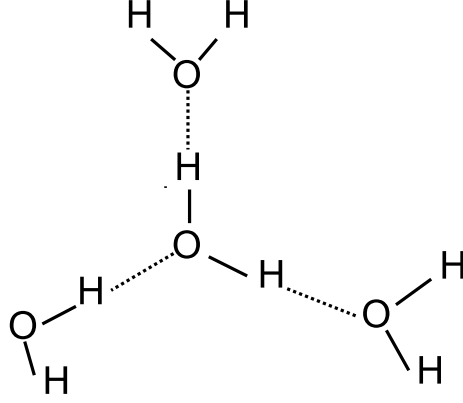
Şekil 2.2: Düzenli yapıdaki su moleküllerinin üç boyutlu uzayda yanyana sıralanmasıyla elde edilen örgü sistemi. Bu katmanların arka arkaya dizinimi ile düzenli yapı tamamen oluşturulmuş olacaktır.

tar. Bunun nedeni yine, suyun molekülleri arasında kurduğu hidrojen bağlarıdır. Şöyleki düşük sıcaklıklar yani hidrojen bağlarınca belirlenmiş yapıda su molekülleri arasında boşluklar bulunur, polar olmayan moleküller de buralara rahatlıkla yerleşebilirler.

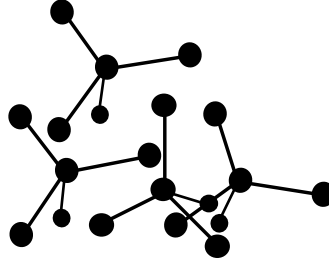
Su içerisine katılan polar olmayan ya da başka bir deyişle *hidrofobik* moleküllerin denge durumundaki dağılımları tamamiyle rastgele değildir; bunlar sanki kendi aralarında çekici ya da su molekülleri ile itici bir etkileşime sahiplermiş gibi davranırlar. Bu etkin etkileşimler *hidrofobik etkileşimler* olarak adlandırılır. Su içerisine eklenen hidrofobik molekül en azından belli bir sıcaklık aralığında su komşuluklarını minimuma indirir. Su içerisine katılan birden çok hidrofobik molekül bir araya gelmeyi tercih ederler [13].

2.1 Su ve Hidrofobik Moleküller Arasında Sıcaklıktan Bağımsız Etkileşimler

Su molekülleri sıvı haldeyken de birbirleri arasında hidrojen bağları kurarak pentamer denilen dört bacaklı yapıları oluştururlar [14]. Bu dört bacaklılar birbirleri arasında yeni hidrojen bağları kurabilirler. Dört bacaklılar aralarında kurdukları bağları arttırdıkça düzenli yapıya gireceklerdir. Bu çeşit hidrojen bağlarıyla oluşturulan su molekülü dizilimleri Şekil 2.2 ve 2.4 den de görülebileceği gibi rastgele sıralanmış su moleküllerinden farklı olarak aralarında boş yer barındırırlar.



Şekil 2.3: Düzenli yapıda su molekülleri aralarında hidrojen bağları kurarlar. Yukarıdaki çizimde su moleküllerinin xy düzleminde oluşturduğu yapı gösterilmiştir. Oksijen ve hidrojen atomları arasında kurulabilecek olası hidrojen bağları noktalı çizgiyle gösterilmiştir. Aralarında hidrojen bağı kurmuş olan atomlarının birbirine olan uzaklığı $2.7\text{\AA}$ civarındadır [12].



Şekil 2.4: Şekilde aralarında hidrojen bağları kurmamış pentamerler gösterilmektedir [14]. Bu şekildeki bir dizilimde su düzenli yapıya nazaran daha yoğundur.

Bu sayede aralarında kurdukları hidrojen bağları kırılmadan aralarına bir hidrofob girebilir. Su moleküllerinin eklenen hidrofobik moleküllerle olan etkileşmelerini tasvir edebilmek için hem kendi aralarında yapacakları dipol dipol etkileşmeleri, hem aralarında kuracakları hidrojen bağlarının enerjileri hem de sisteme eklenen hidrofob ile girecekleri dipol - indüklenmiş dipol etkileşmelerinin enerjileri gözönüne alınmalıdır.

Dipol momentleri $\vec{p}_1$ ve $\vec{p}_2$ olan iki su molekülünün etkileşim enerjisi aşağıdaki gibi olacaktır. Burada r_w ile gösterilen Van der Waals yarıçapı yani ilgili moleküllerin denge durumunda birbirlerine olan ortalama mesafeleridir. Polar moleküllerin etkileşim enerjisi,

$$W_D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 - 3(\hat{n} \cdot \vec{p}_1)(\hat{n} \cdot \vec{p}_2)}{(2r_w)^3} \quad (2.1.1)$$

şeklinde dir. Benzer şekilde $\vec{p}_1$ dipol momentine sahip su molekülü polar olmayan

bir molekülle etkileşmeye girdiğinde, onda bir dipol momenti indükler. İndüklenen dipol momentine $\vec{p}_3$ dersek

$$\vec{p}_3 = \alpha \vec{E} \quad (2.1.2)$$

olur. Burada $\vec{E}$, $\vec{p}_1$ den kaynaklanan elektrik alan ve α da polar olmayan molekülün kutuplanabilirliğidir. Su molekülünün ve hidrofobik molekülün Van der Waals yarıçapları sırasıyla r_w ve r'_w olsun. Polarizasyonu $\vec{p}_1$ olan su molekülünün en yakın komşusu olan hidrofobik molekülde oluşturacağı elektrik alan $\vec{E}$, $\hat{n}$, bu iki molekülün arasındaki doğrultu vektörü iken,

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3\hat{n}(\vec{p}_1 \cdot \hat{n}) - \vec{p}_1}{(r_w + r'_w)^3} \quad (2.1.3)$$

olduğuna göre bu iki molekülün etkileşim enerjisi,

$$W_{D-ID} = -\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \frac{p_1^2 + 3(\hat{n} \cdot \vec{p}_1)^2}{(r_w + r'_w)^6} \quad (2.1.4)$$

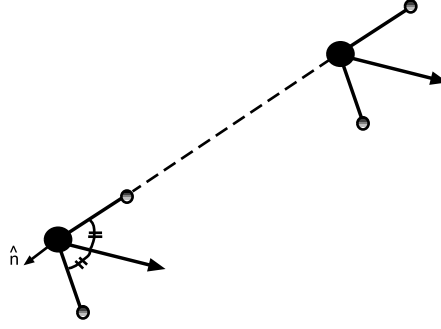
şeklinde. Suyun rastgele dizilimi gözönüne alındığında, hidrofobik molekülün girebileceği bir boşluk olmadığı gibi, bir su molekülünün yerini aldığı takdirde, aradaki etkileşim enerjisini $-1/r^3$ den $-\alpha/r^6$ ($r_w \approx r'_w$) ye çıkaracaktır. Çünkü hidrofobik moleküller için $\alpha/r^3 < 1$ dir. Yani potansiyel enerjiyi yükselterek toplam etkileşimi zayıflatacağı görülmektedir. Ayrıca arada boşluk olmadığı için eklenen hidrofobik molekül bir su molekülünün yerini alacağından dolayı su molekülleri arasında kurulu olması mümkün hidrojen bağımlı da kıracaktır. Suyun düzenli yapıya sahip bölümlerinde ise hidrofobik molekül herhangi bir hidrojen bağımlı kırmadan kendine bir yer bulabilir.

2.1.1 Su ve hidrofobik moleküller arasındaki etkileşim enerjilerinin elde edilmesi

Şekil 2.5 deki gibi dizilmiş su moleküllerinin enerjisi denklem (2.1.1) den faydalanılarak,

$$\begin{aligned} W_{DD} &\sim \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p^2 - \cos^2(128)p^2}{(2r_w)^3} \\ &= -0.02 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p^2}{r_w^3}. \end{aligned} \quad (2.1.5)$$

olarak bulunabilir. Burada moleküllerin dipol momentleri $\vec{p}$, aralarındaki mesafe de $2r_w$ dir, r_w daha önce tanımlanan Van der Waals yarıçapıdır. Suyun dipol momenti 6.1×10^{-30} C.m ve su molekülünün Van der Waals yarıçapı 1.41×10^{-10}



Şekil 2.5: Yukarıdaki iki su molekülü aynı doğrultuda yönelmişlerdir. Su moleküllerinde hidrojen atomlarının birbiriyle yaptığı açı 104° derecedir. Bu sayede iki molekülün de polarizasyon vektörlerinin aralarındaki mesafenin doğrultu vektörüyle yaptıkları açı 128° derece olacaktır.

m olarak alındığında bu enerjinin yaklaşık değeri 4.5×10^{-21} J olarak bulunur. $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ ve $1 \text{ eV} = 23.06 \text{ kcal/mol}$ olduğu da kullanılarak dipol -dipol etkileşmesinin enerjisi 0.7 kcal/mol yani 0.03 eV olacaktır. Sonuç olarak Şekil 2.5 su moleküllerinin dipol - dipol etkileşim potansiyeli W_{DD} nin sayısal değeri,

$$W_{DD} = -0.03 \text{ eV} \quad (2.1.6)$$

olacaktır. Bu değer dipol - dipol etkileşmesinden elde edilebilecek maksimum enerji değeridir. Çünkü gerçekte su moleküllerinin doğrultuları rastgeledir ve de aralarındaki mesafe de Van der Waals yarıçaplarının toplamına eşit olmak zorunda değildir, daha uzak da durabilirler.

Su molekülü ve ondan r mesafe uzaktaki polar olmayan molekül sistemini ele alalım. Bu sistemde de iki molekül arasındaki r mesafesini iki molekülün Van der Waals yarıçaplarının toplamı olarak seçelim. Aynı zamanda hidrofobik molekülün Van der Waals yarıçapının su molekülünün yarıçapına eşit olacağını varsayalım. Bu durumda su molekülünün hidrofobik molekülde indükliyeceği elektrik alan için (2.1.3) ifadesini yazabiliriz. Su molekülleri için bir önceki bölümde kullandığımız sayısal değerleri kullanarak, su ve hidrofobik molekülün etkileşim enerjisi olan,

$$W_{D-ID} = -\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \frac{p^2 + 3(\hat{n} \cdot \vec{p})^2}{(2r_w)^6} \quad (2.1.7)$$

ifadesinin değerini bulabiliriz. Yukarıdaki ifadede $\hat{n}$ hidrofobik molekül ve su molekülü arasındaki mesafenin doğrultu vektörüdür. Hidrofobik molekülün polarizasyonu olan α ise 10^{-30} m^3 mertebesinde bir değere sahiptir. Hidrofobik molekülün sahip olduğu elektronların sıkı bağlı ya da gevşek bağlı olması sayesinde

molekülün polarizasyonu yüksek ya da alçak olacaktır. Proteini oluşturan aminoasitlerin bir kısmı hidrokarbon ve aromatiklerden oluşmuştur. Bu iki cins aminoasit de hidrofobiktir. Örneğin hidrokarbonlardaki hidrojen atomları karbon atomuna oldukça sıkı bağlıdır [16]. Hidrofobik bir makro molekülün kutuplanabilirliğini,

$$\alpha = 0.2 \times 10^{-30} \text{ m}^3 \quad (2.1.8)$$

olarak aldık. Bu durumda $\hat{n}$ doğrultu vektörü ve su molekülünün polarizasyonu arasındaki açı θ ise dipol - indüklenmiş dipol enerjisi

$$W_{D-ID} = -0.003 \times (1 + 3 \cos^2 \theta) \text{ eV} \quad (2.1.9)$$

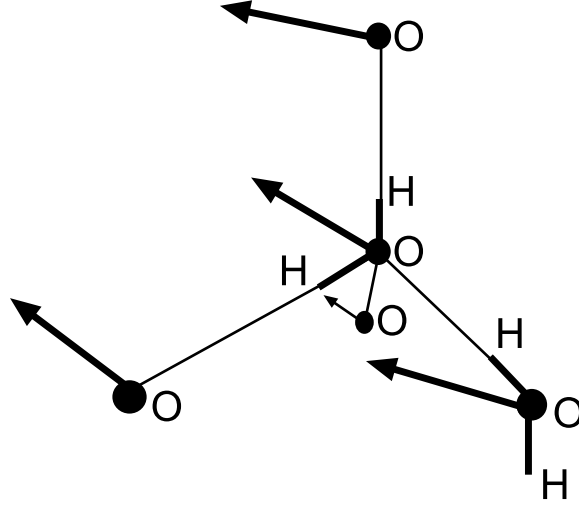
elde edilir.

Su moleküllerinin aralarında hidrojen bağları kurabileceklerini söylemiştik. Hidrojen bağının enerjisi 1 – 7 kcal/mol dür ve çekici bir potansiyeldir [11]. Bir su molekülünün sahip olabileceği hidrojen bağı (O - H) enerjisi yani W_{OH} , molekülün sahip olduğu komşu sayısına orantılıdır. Şöyle ki; eğer molekül düzenli yapının içindeyse dört molekülle hidrojen bağı kuruyor demektir. Su içerisinde tam bir düzenli yapıdan değilse bile molekülün bir ila üç hidrojen bağı kurabildiği yapılardan söz edilebilir. Hidrojen bağı enerjisi olarak ortalama 4 kcal/mol = 0.17 eV alırsak dipol - dipol etkileşim enerjisinden (mutlak olarak) daha büyük bir değere sahip olduğunu söyleyebiliriz.

2.1.2 Su ve hidrofobik moleküllerden oluşan sistemdeki etkileşim potansiyelleri

Su ve hidrofobik moleküllerden oluşan bir sistemin enerjisini elde etmek istediğimizde bakmamız gerekenler sistemdeki su moleküllerinin düzenli yapıda olup olmadıkları yani kurabilecekleri tüm hidrojen bağlarını kurmuş durumda olup olmadıkları ve de su moleküllerine ek olarak hidrofobik moleküllerin varlığıdır. İlk olarak düzenli bir yapıda bulunan su moleküllerinden oluşan sistemde bir su molekülünün sahip olacağı enerji miktarını yazalım. Bu enerjiye katkı, komşu su moleküllerle kurduğu hidrojen bağlarından ve dipol - dipol etkileşmelerinden gelecektir. Düzenli durumun enerjisini W_1 ile tanımlarsak,

$$W_1 = (W_{DD} + W_{O-H})_{\text{düzenli}} \quad (2.1.10)$$



Şekil 2.6: Düzenli yapıda su molekülleri aralarında kurdukları hidrojen bağlarını dipol - dipol etkileşmesinden gelecek katkıyı arttıracak bir şekilde kurmuşlardır.

olacaktır.

Bu durumda düzenli durumdaki su molekülleri için, **Bölüm 2.1.1** de elde ettiğimiz enerji değerlerini kullandığımızda,

$$W_1 \cong -4 \times (0.03 + 0.17) \text{ eV} = -0.8 \text{ eV} \quad (2.1.11)$$

elde ederiz. Dört çarpanının gelmesinin nedeni düzenli yapıda en yakın komşu sayısının dört olmasıdır.

Daha önce de belirttiğimiz gibi düzenli yapıdaki su molekülleri herhangi bir O - H etkileşmesinden feragat etmeden aralarına alacakları bir hidrofob ile etkileşirler. Bu durumda su molekülünün enerjisine denklem (2.1.4) ifadesi ile verilen, her bir su molekülünün hidrofobik molekülde indüklediği dipol momentiyile etkileşmesini de ekleyerek

$$W_2 = (W_{DD} + W_{OH} + W_{D-ID})_{\text{düzenli+hidrofob}} \quad (2.1.12)$$

bulunur. Bunun değeri ise,

$$W_2 = -0.8 - \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \frac{p^2 + 3(\hat{n} \cdot \vec{p})^2}{(r_w + r'_w)^6} \quad (2.1.13)$$

olacaktır. Yukarıdaki denklemde α eklenen molekülün polarizasyon değeri, r_w ve r'_w ise sırasıyla su ve hidrofobik molekülün Van der Waals yarıçapıdır. Şekil 2.6 dan görüldüğü gibi su molekülleri düzenli yapıdayken aralarındaki etkileşim enerjisini minimize ederler. Bu durumda aralarına alacakları hidrofobla olan etkileşmeleri

enerjiyi daha da düşürecektir. Bu bağlamda W_2 enerjisinin yaklaşık değeri için **Bölüm 2.1.1** de elde ettiğimiz sayısal değerleri kullanırsak aşağıdaki ifadeyi buluruz,

$$\langle W_2 \rangle = -0.8 - 0.003 \times (1 + \cos^2 \theta) \text{ eV} . \quad (2.1.14)$$

Şimdi de düzensiz yapıdaki su moleküllerinin enerjileri için sayısal değerler türetmeye çalışalım. Rastgele dizilimde su molekülünün sahip olduğu komşu sayısı düzenli yapıdakinden daha fazladır. Bu değere z' diyelim ve

$$z' > 4 \quad (2.1.15)$$

olarak tanımlıyalım. Esas olarak dörtten az hidrojen bağı kurmuş su moleküllerini rastgele dizilimde olarak kabul ettik. Düzensiz yapıdaki su molekülünün kurduğu O - H bağlarının sayısını $z'\rho$ olarak gösterirsek, W_3 olarak adlandırdığımız, sadece düzensiz durumdaki polar moleküllerden oluşan sistemin enerjisi

$$W_3 = (W_{DD} + W_{O-H})_{\text{düzensiz}} \quad (2.1.16)$$

$$W_3 = \sum_{i=1}^{z'} \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}_i - 3 (\hat{n} \cdot \vec{p}) (\hat{n} \cdot \vec{p}_i)}{(2r_w)^3} + z'\rho W_{O-H} \quad (2.1.17)$$

olacaktır. Sonlu sıcaklıkta suyun polarizasyonunda bir düzenlilikten bahsedemeyeceğimizden dolayı, rastgele su moleküllerinin dipol - dipol etkileşimlerinden gelecek katkıyı ihmal ettik, bu durumda düzensiz durumdaki su moleküllerinden oluşan sistemin enerjisi

$$W_3 = -z'\rho 0.17 \text{ eV} \quad (2.1.18)$$

olarak elde edilir. Burada $z'\rho = \{0, 1, 2, 3\}$ değerlerinden birini almaktadır. Daha önce de söylediğimiz gibi 0.17 eV, moleküllerin aralarında kurdukları hidrojen bağının enerjisidir. Eğer rastgele sıralanmış su moleküllerinin arasına bir hidrofob yerleştirmek istenirse, bu hidrofob z' komşudan birinin yerini alacak demektir. Bu durumdaki su moleküllerinin enerjisi ise,

$$W_4 = (W_{DD} + W_{I-ID} + W_{O-H})_{\text{düzensiz+hidrofob}} \quad (2.1.19)$$

şeklinde olacaktır. Açık bir şekilde yazıldığında

$$W_4 = \sum_{i=1}^{z'-1} \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}_i - 3 (\hat{n} \cdot \vec{p}) (\hat{n} \cdot \vec{p}_i)}{(2r_w)^3} - \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \frac{p^2 + 3 (\hat{n} \cdot \vec{p})^2}{(r_w + r'_w)^6} - z'\tilde{\rho} W_{O-H} \quad (2.1.20)$$

elde edilir. Burada $z'\tilde{\rho} = \{0, 1, 2\}$ değerden birini alabilir. Eklenen hidrofobik molekül düzensiz yapıda kendine boş bir yer bulamayacağından ancak herhangi polar molekülün yerini alabilir, bu da en azından bir hidrojen bağı oluşumunu yasaklar. Hidrofobik molekül ve polar moleküller yukarıda tanımlandığı gibi bir etkileşmeye giriyor dahi olsa dipol - indüklenen dipolün enerjisi Denklem (2.1.9) da bulduğumuz gibi hidrojen bağı enerjisinden yüksektir.

Bu durumda diyebiliriz ki W_3 olarak tanımladığımız düzensiz yapıdaki moleküllerin potansiyel enerjisi, W_4 ün değerinden, yani aralarında bir de hidrofobik molekül taşıdıkları durumdan düşüktür. Düzenli durumdaki su molekülleri artı hidrofob sistemi ise sahip olduğu yüksek dipol - dipol etkileşmesi değeri, su moleküllerinin hidrofobik moleküle etkileşmeleri ve de kurulabilecek tüm hidrojen bağlarının kurulu olmasından dolayı en düşük enerji durumuna sahiptir.

2.2 Hidrofobik Etkileşmelerin Modellenmesi

Hidrofobik etkileşimleri anlayabilmek için sadece farklı konfigürasyonların enerjileri değil, sonlu sıcaklıktaki bir sistem için, eş enerji durumlarının yozlukları; ya da başka bir deyişle, sistemin salt iç enerjisi değil serbest enerjisine bakmak gereklidir. Serbest enerji

$$F = U - TS \quad (2.2.1)$$

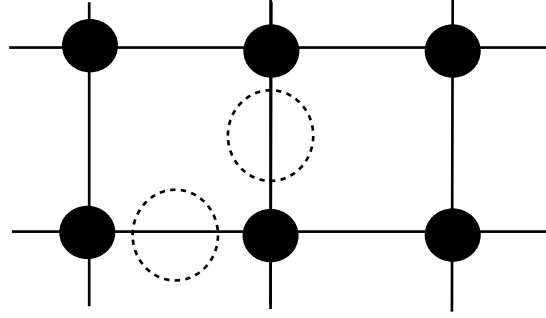
olarak tanımlandığına göre, denge durumunda serbest enerjinin en küçük değerini alması için, içine girilen durumların enerjilerinin düşük olması kadar, entropilerinin (yozluklarının) de yüksek olması rol oynayabilir.

Bölüm 2.1 de, hidrojen bağları, dipol - dipol ve dipol - indüklenmiş dipol etkileşmelerini hesaba katarak,

1. Kısa erişimli tetrahedral düzene sahip su moleküllerinin aralarında bir hidrofob olduğu,
2. Düzenli durumdaki moleküllerin aralarında hidrofob barındırmadığı,
3. Su moleküllerinin düzensiz yapıda bulunduğu ve böylece aralarında daha az sayıda hidrojen bağı kurulabildiği,

4. Yukarıdaki durumda araya bir de hidrofobik molekülün girdiği durumları inceledik.

Dikkat edilecek olursa (1-4) durumları arasında (1) ve (2) su moleküllerinin kısa bir süre için bile olsa, tek bir düzenli konfigürasyon içinde bulunduğu durumlara, buna karşın (3) ve (4) şıkları, çok sayıda konfigürasyon tarafından sağlanabilen koşullara karşı gelir. Bu saptamalardan yola çıkarak, istatistiksel mekanikte etkin hidrofobik etkileşmelerin modellemesini yapmak mümkün olabilmektedir.



Şekil 2.7: Kesikli daireler ile gösterilen hidrofobik moleküller ve örgü noktalarına oturtulmuş su molekülleri ile dekore edilmiş iki boyutlu kare örgü [7].

Bu çalışmada, hidrofobik etkileşmeleri incelemek için Widom ve arkadaşları [7], [15] tarafından önerilmiş olan bir örgü modeli üzerinde duracağız. Bu modelde, polar moleküller kare örgünün örgü noktalarına oturtulur, polar olmayan moleküllerin ise yalnızca iki en yakın komşu arasındaki bağcıklar üzerinde yer almalarına izin verilir. Polar moleküller q farklı yönelimden birine sahiptirler, ancak iki polar molekülün arasına bir hidrofobik molekülün yerleşebilmesi için bu iki polar molekülün de 1 doğrultusu olarak seçilen özel doğrultuda durması gerekir. Örgü noktalarına yerleşmiş iki polar molekülden oluşan birim sistemin sahip olabileceği farklı enerji durumlarını aşağıdaki gibi adlandırdık. Herhangi bir örgü noktasında bulunan çözücünün yönelimini s_i ile, $i - 1$ ve i inci moleküller arasında bir hidrofob olup olmadığını ise bu iki örgü noktasını birleştiren bağcık üzerine oturttuğumuz σ_i ile gösterdik (Bkz. Şekil 2.7). Bu durumda her s_i değeri örgü noktalarında bulunan polar moleküllerin sahip olabileceği q farklı yönelimden hangisinin seçili olduğunu, σ_i ise alabileceği 0 ve 1 değerleriyle sırasıyla ya iki örgü noktasını birbirine bağlayan bağcıklarıyla sırasıyla ya iki örgü noktasını birbirine ndirdiğini göstermektedir. Tablo 2.1 i oluştururken 0 enerji du-

Tablo 2.1: Örgü noktası-bağcık-örgü noktası birim sisteminin farklı durumlarına karşı gelen enerji değerleri.

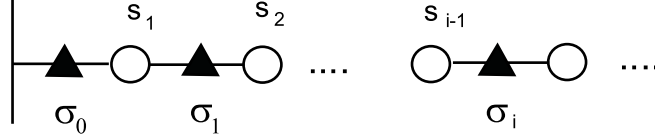
s_i	s_{i-1}	σ_i	Enerji	
1	1	1	w	$w < 0$
1	1	0	u	$w < u < 0$
1	$\neq 1$	0	0	-
$\neq 1$	$\neq 1$	0	0	-
1	$\neq 1$	1	v	$w < u < 0 < v$
$\neq 1$	$\neq 1$	1	v	

rumu olarak iki polar molekülden oluşan birim sistemde polar moleküller rastgele yönelimlere sahip ve de aralarında hidrofobik molekül barındırmadığı durumdaki enerji değeri alınmıştır. Bu durumun enerjisine karşılık gelebilecek enerji değeri rastgele sıralanmış su molekülleri için elde edilen ve (2.1.18) ifadesi ile verilen, W_3 olarak düşünülebilir. Polar moleküller düzenli yapıdayken hem dipol - dipol etkileşimleri hem de aralarında kurdukları hidrojen bağları sayesinde enerjilerini düşüreceklerdir. Modelde buna karşı gelen durum ardışık iki örgü noktasının da 1 doğrultusunda yönelmiş moleküllerce işgal edilmesidir. Bu durumun enerjisi ise u ile gösterilmiştir, bu u potasyelinin değeri, (2.1.14) ifadesi ile verilen ve düzenli yapıdaki su moleküllerinin arasındaki etkileşim enerjisi olan W_1 gibidir. Rastgele dizilimdeki su moleküllerinin arasına bir hidrofobik girdiğinde sistemin enerjisinin değeri yani W_4 , (2.1.20) ifadesi ile veriliyordu. Modelde bu duruma karşı gelen dizilim ise örgü noktalarında bulunan polar moleküllerin yönelimlerini veren s değişkenlerinin ikisinin de 1'e eşit olması ve de aralarındaki bağcığın üzerinde hidrofobik molekül olup olmadığını veren σ değişkeninin 1 değerini alması durumudur. Modelde bu durumdaki su moleküllerinin arasındaki etkileşim enerjisi v ile gösterilmiştir. Su molekülleri en düşük enerjili durumlarını düzenli yapıda iken aralarına bir hidrofobik molekül aldıklarında elde ediyorlardı. Bu durumun enerjisini su molekülleri için W_2 olarak göstermiştik ve değeri de (2.1.14) ifadesi ile veriliyordu. Modelde bu duruma karşı gelen konfigürasyon ardışık örgü noktalarında tanımlı Potts değişkenleri ve de aralarındaki bağcık üzerinde tanımlı σ değişkeninin 1 değerini aldığı durumdur. Bu durumda s ler arasındaki etkileşim sabiti w ile gösterilmektedir.

Tablo 2.1 deki etkileşim sabitleri arasındaki kıyaslama yukarıdaki tartışmanın bir sonucudur. **Bölüm 2.1** de su molekülleri için benzer etkileşimlere karşılık gelen

enerji değerlerini hesaplamıştık. Bu bağlamda eğer 0 enerji konfigürasyonu olarak rastgele dizilimi seğersek u ve w değerlerinin negatif, v nin ise pozitif bir değere sahip olacağı; ayrıca, w değerinin u dan küçük olması gerektiği sonucuna varırız.

3. YARI SONSUZ ZİNCİRDE HİDROFOBİK ETKİLEŞMELER



Şekil 3.1: Hidrofobik etkileşimleri modellemek için kullanılan bir boyutlu sistem

Bu bölümde bir tarafı hidrofobik duvarla sınırlandırılmış diğer tarafı ise serbest sınır koşuluna sahip, bir boyutlu çözücü-çözünen sistemini inceleyip, hidrofobik moleküllerin duvarla olan etkileşimleri sonucu çözücü içerisinde sergileyecekleri dağılım profillerini elde etmeye çalışacağız.

Hidrofobik etkileşimleri modellemek için kullandığımız modelde [15] polar çözücüler örgü noktalarına yerleştirilirken, çözünen moleküller sadece örgü noktalarını birbirine bağlayan bağcıklar üzerinde bulunabiliyorlar. Çözücü ve çözünen moleküller arasındaki etkileşimler başta anlatıldığı gibi olmakla beraber Şekil 3.1 den de anlaşılabilir gibi sistem serbest sınır koşullarına sahip değildir. Zincir *hidrofobik duvar* ile sınırlandırılmış durumdadır. Yani duvar - bağcık - örgü noktası sisteminin enerjisi sadece örgü noktası üzerindeki Potts değişkeni ve bağcıktaki Ising değişkeniyle belirlenecektir ve duvarın Potts değişkeninin 1 doğrultusunda yöneldiği varsayılacaktır. Bu sayede enerjik olarak bitişindeki su molekülünü (Potts spinini) belli bir yönelimde olmaya zorlayacak ve yine enerjik olarak, duvarla en yakın su molekülü arasında bir hidrofob bulunması tercih edilecektir. Entropik açıdan ise avantajlı olmayan bu durum, farklı sıcaklıklarda farklı rejimlere yol açacaktır.

3.1 Yarı Sonsuz Zincirde Transfer Matrisleri Yöntemiyle Çözücü-Çözünen Sisteminin İstatistiksel Mekanik

Şekil 3.1 ile gösterilen bir boyutlu sistem üzerinde herhangi i inci örgü noktası için hamiltoniyen ifadesini yazarken Tablo 2.1 de verilen etkileşim enerjilerinden yararlandık. Örgü noktaları q farklı değer alan s_i Potts değişkenleri ve

iki örgü noktasını birbirine bağlayan bağcıklar da 1 ve 0 değerleri alabilen σ_r değişkenlerince işgal edilen bir sistemde, i inci örgü noktasıyla ilgili işgal edilen bir sistemde, i inci örgü noktasıyla

$$\mathcal{H}_i = \delta_{s_i, s_{i+1}} \delta_{s_i, 1} [\sigma_{i+1} (w - u - v) + u] + \sigma_{i+1} v. \quad (3.1.1)$$

ile verilir. Burada birinci terimde sadece iki spinin birbirine eşit değil aynı zamanda keyfi olarak seçilen tek bir değere (1) eşit olmaları, entropiyi daha büyük ölçüde düşüreceği için hidrofobik etkileşimi kuvvetlendirecek biçimde tasarlanmıştır. Birinci terime $\delta_{s_i, 1}$ faktörünün katılmadığı durumda, hidrofobik molekülün sadece duvara bitişik konumu farklı, diğerleri eşdeğer sonuç vermektedir (Bkz. **Bölüm 2.2**). Gerçekte de düzenli su molekülü çiftlerinden yalnız biri hidrofob kabul etmeye elverişlidir.

Sınır koşulunu hesaba katmak için $s_0 = 1$ olarak tanımlamak yeterlidir. Sistemimizde örgü noktalarının tümü çözücü moleküllerce işgal edilmelerine rağmen, hidrofobik molekül sayısını değişken olarak tanımladık. Bu durumda sistemin büyük bölüşüm fonksiyonunu yazmak istersek,

$$\Xi = \sum_{N_H=0}^N e^{\beta \mu N_H} \sum'_{\{\sigma, s\}} \exp(-\beta \mathcal{H}[\{\sigma, s\}]) \quad (3.1.2)$$

olacaktır. Burada N_H sistemdeki toplam hidrofobik sayısıdır ve

$$N_H = \sum_{i=1}^{N+1} \sigma_i \quad (3.1.3)$$

olarak tanımlıdır. Yukarıdaki büyük bölüşüm ifadesindeki ikinci toplam üzerindeki $'$ işareti, $\{\sigma\}$ değerleri üzerinden toplamın üstte belirtilen koşula riayet etmesi gerektiğini söyler. Kimyasal potansiyel μ ,

$$\rho = \frac{\langle N_H \rangle}{N} = \frac{1}{N} \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial \mu}, \quad (3.1.4)$$

ile, termodinamik limitte ise

$$\rho = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle N_H \rangle}{N} = \beta^{-1} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \quad (3.1.5)$$

koşulundan elde edilecektir. Büyük bölüşüm fonksiyonunda N_H yi σ lar üzerinden toplam olarak ifade ettiğimiz taktirde σ lar üzerinden yapacağımız toplamı serbest hale getirebiliriz. Bu durumda,

$$\Xi = \sum_{\{\sigma, s\}} \exp \left(-\beta \mathcal{H}[\{\sigma, s\}] + \beta \sum_i \sigma_i \right) \quad (3.1.6)$$

olarak yazılır. Bunu da gözönünde tutarak büyük bölüşüm fonksiyonundaki i ve $i + 1$ inci örgü noktaları arasındaki etkileşmeyi gösteren Boltzmann faktörünü,

$$\exp\{-\beta[\delta_{s_i, s_{i+1}} \delta_{s_i, 1}[\sigma_{i+1}(w - u - v) + u] + \sigma_{i+1}(v - \mu)]\} \quad (3.1.7)$$

olarak yazdık. Her s_i , q farklı değerden birini alır. Ancak (3.1.7) ifadesine dikkat edilecek olursa, s_i nin her zaman δ fonksiyonuyla karşımıza çıktığı farkedilir. Bu durumda

$$t_i = \delta_{s_i, 1} \quad (3.1.8)$$

dönüşümünü yapabiliriz [7]. Bu sayede bölüşüm fonksiyonunu hesaplarken kullanacağımız transfer matrisleri $q \times q$ olmaktan çıkıp 2×2 olurlar. Bu durumda (3.1.7) ifadesi

$$\exp\{-\beta[t_i t_{i+1}[\sigma_{i+1}(w - u - v) + u] + \sigma_{i+1}(v - \mu)]\} \times (q - 1)^{1 - \frac{t_i}{2} - \frac{t_{i+1}}{2}} \quad (3.1.9)$$

şeklinde yazılabilir. Sınır koşulu da $t_0 = 1$ halini alır. Büyük bölüşüm fonksiyonunu hesaplarken hem t_i hem de σ_i üzerinden toplam yapmalıyız. Dikkat edilecek olursa (3.1.9) ifadesi ile verilen her bir Boltzmann faktöründeki σ toplamı diğerlerinden bağımsızdır ve bu toplamlar yapıldığında, i inci Boltzmann faktörü şu hali alacaktır,

$$[\exp\{-\beta[t_i t_{i+1}(w - v) + v + \mu]\} + \exp(-\beta u t_i t_{i+1})] \times (q - 1)^{1 - \frac{t_i}{2} - \frac{t_{i+1}}{2}}. \quad (3.1.10)$$

Görüldüğü gibi (3.1.10) ifadesiyle verilen Boltzmann faktörlerini, ardışık t ler arasında tanımlı etkin etkileşimler biçiminde,

$$e^{J t_i t_{i+1} + \frac{H}{2} t_i + \frac{H}{2} t_{i+1} + G} \quad (3.1.11)$$

yazabiliriz. Yukarıdaki J , H ve de G 'nin değerlerini bulmak için ise (t_i, t_{i+1}) çiftinin alabileceği $(0, 0)$, $(0, 1)$, $(1, 1)$ durumlarında (3.1.10) ve (3.1.11) ifadelerini eşitledik ve bu durumda,

$$e^J = \frac{e^{-\beta(w-\mu)} + e^{-\beta u}}{e^{-\beta(v-\mu)} + 1}, \quad (3.1.12)$$

$$e^G = (e^{-\beta(v-\mu)+1})(q - 1), \quad (3.1.13)$$

$$e^H = (q - 1)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.1.14)$$

elde ettik. Böylece problemin ferromanyetik bir Ising modeli ile eşdeğer olduğu görülmektedir ve bir boyutta transfer matrisleri yöntemiyle kesin çözümü mevcuttur. Herhangi ardışık iki t nin transfer matrisini [7] yeni değişkenlerimiz cinsinden

$$T = e^G \begin{pmatrix} e^{J+2H} & e^H \\ e^H & 1 \end{pmatrix}$$

olarak yazdık. Üstteki ifade ile verilen transfer matrisi kullanılarak sistemin büyük bölüşüm fonksiyonu şu şekilde yazılabilir,

$$\Xi = \sum_{\{t_1, t_2, \dots, t_N\}} \langle t_0 | T | t_1 \rangle \langle t_1 | T | t_2 \rangle \dots \langle t_{N-1} | T | t_N \rangle . \quad (3.1.15)$$

Yukarıdaki ifadede t_0 keti üzerinden toplam yapılmıyor, çünkü t_0 sınır koşullarıyla belirlenmiş durumda. Şöyle ki,

$$|t_i \rangle = \left\{ \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \right\}, \quad |t_0 \rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (3.1.16)$$

T matrisi gerçel ve simetrik bir matris olduğuna göre ortogonal bir dönüşümle köşegenleştirilebilir. Bu durumda S sözü edilen dönüşüm matrisi olmak üzere (3.1.15) ifadesini şu şekilde yazabiliriz,

$$\Xi = \sum_{\{t_1, \dots, t_N\}} \langle t_0 | S S^{-1} T S S^{-1} | t_1 \rangle \langle t_1 | S S^{-1} T S \dots S^{-1} T S S^{-1} | t_N \rangle .$$

Burada

$$\sum_{t_i} |t_i \rangle \langle t_i| = \mathbf{1} \quad \text{ve} \quad \tilde{T} = S^{-1} T S \quad (3.1.17)$$

olduğunu kullanırsak,

$$\Xi = \sum_j \langle 1 | S \tilde{T}^N S^{-1} | j \rangle \quad (3.1.18)$$

olarak elde ederiz, $\tilde{T}$ ise şu şekilde verilmektedir,

$$\tilde{T} = \begin{pmatrix} \lambda_{>} & 0 \\ 0 & \lambda_{<} \end{pmatrix} \quad (3.1.19)$$

ve

$$\lambda_{>} = \frac{1}{2} e^G \left(1 + e^{2H+J} + (1 + 4e^{2H} - 2e^{2H+J} + e^{4H+2J})^{1/2} \right), \quad (3.1.20)$$

$$\lambda_{<} = \frac{1}{2} e^G \left(1 + e^{2H+J} - (1 + 4e^{2H} - 2e^{2H+J} + e^{4H+2J})^{1/2} \right) \quad (3.1.21)$$

şeklindedir.

3.1.1 Hidrofobik moleküllerin dağılım profilleri

Başta da belirttiğimiz gibi asıl merak ettiğimiz çözücü moleküllerden oluşmuş bir boyutlu sistemimize eklenen hidrofobik moleküllerin sınır koşulunun da etkisiyle sergileyecekleri dağılım profilidir. Yani duvara r mesafesindeki latis gazı değişkenimiz σ_r nin ortalama değeridir ve şu şekilde bulunur:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_r \rangle &= \frac{1}{\Xi} \sum_{t_1, \dots, t_N, \sigma_r} \langle 1|T|t_1 \rangle \langle t_1|T|t_2 \rangle \dots \langle t_{r-1}|\sigma_r T_{\sigma_r}|t_r \rangle \\ &\times \langle t_r|T|t_{r+1} \rangle \dots \langle t_{N-1}|T|t_N \rangle. \end{aligned} \quad (3.1.22)$$

Burada σ_r üzerinden toplam daha yapılmamış, ve T_{σ_r} matrisinin önüne bir σ_r değişkeni getirilmiştir. T_{σ_r} , (3.1.9) denkleminde verilen Boltzmann faktöründe σ_r değeri için $|t_i \rangle$, $|t_{i+1} \rangle$ vektörleri arasında elde edilen matris elemanlarından oluşmaktadır ve daha önce tanımladığımız etkileşim matrisine benzer bir şekilde verilmektedir. Tek farklılık σ_r üzerinden bir toplamın yapılmamış olmasıdır. Dolayısıyla,

$$T_{\sigma_r} = \begin{pmatrix} e^{-\beta[\sigma_r(w-u-v)+u]+\sigma_r(v-\mu)} & (q-1)^{\frac{1}{2}}e^{\sigma_r(v-\mu)} \\ (q-1)^{\frac{1}{2}}e^{\sigma_r(v-\mu)} & (q-1)e^{\sigma_r(v-\mu)} \end{pmatrix}$$

olarak yazılacaktır. Şimdi (3.1.22) ifadesinde σ_r üzerinden toplamı içeriye alırsak,

$$\begin{aligned} \langle \sigma_r \rangle &= \frac{1}{\Xi} \sum_{t_1, \dots, t_N} \langle 1|T|t_1 \rangle \langle t_1|T|t_2 \rangle \dots \langle t_{r-1}|\sum_{\sigma_r} \sigma_r T_{\sigma_r}|t_r \rangle \\ &\times \langle t_r|T|t_{r+1} \rangle \dots \langle t_{N-1}|T|t_N \rangle, \end{aligned} \quad (3.1.23)$$

elde ederiz. Şimdi σ_r toplamı yapıldığında

$$\begin{aligned} \langle \sigma_r \rangle &= \frac{1}{\Xi} \sum_{t_1, \dots, t_N} \langle 1|T|t_1 \rangle \langle t_1|T|t_2 \rangle \dots \langle t_{r-1}|T'|t_r \rangle \\ &\times \langle t_r|T|t_{r+1} \rangle \dots \langle t_{N-1}|T|t_N \rangle \end{aligned} \quad (3.1.24)$$

bulunur. Burada T' olarak gösterilen matris aşağıdaki gibidir.

$$T' = \begin{pmatrix} e^{-\beta(w-\mu)} & (q-1)^{\frac{1}{2}}e^{-\beta(v-\mu)} \\ (q-1)^{\frac{1}{2}}e^{-\beta(v-\mu)} & (q-1)e^{-\beta(v-\mu)} \end{pmatrix}. \quad (3.1.25)$$

Büyük bölüşüm fonksiyonunun değerini bulurken yaptığımız gibi S ve S^{-1} dönüşüm matrislerinin yardımıyla $\langle \sigma_r \rangle$ ifadesini

$$\langle \sigma_r \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_j \langle 1|S^{-1}\tilde{T}^{r-1}ST'S^{-1}\tilde{T}^{N-r}S|j \rangle \quad (3.1.26)$$

şeklinde yazabiliriz.

Herhangi verili hidrofob yoğunluğu için tayin edilen μ bu denklemde yerine konulursa, herhangi bir sıcaklığa yani verili bir β değerine karşılık hidrofobik moleküllerin duvara r mesafede bulunma olasılıkları elde edilir. Yaptığımız hesaplamalar sonucunda gördük ki bu ortalama değer, duvar civarında artmakla beraber, duvara olan r mesafesi çok büyüdüğünde *bünyesel* bir değere gitmektedir.

Eğer sistemin hamiltoniyenini

$$\mathcal{H} = \sum_i [\delta_{s_{i-1}s_i} (\sigma_i(w - u) + u) + (v - \mu)\sigma_i] \quad (3.1.27)$$

şeklinde tanımlamış olsaydık, duvara herhangi bir r mesafesinde hidrofob bulunma olasılığını elde etmek için kullanacağımız transfer matrisleri T ve T' şu şekilde olacaktı,

$$T = \begin{pmatrix} a & b & b & \cdots & b \\ b & a & b & \cdots & b \\ b & b & \ddots & b & \vdots \\ b & \ddots & \ddots & \ddots & b \\ b & \cdots & & b & a \end{pmatrix}, \quad T' = \begin{pmatrix} c & d & d & \cdots & d \\ d & c & d & \cdots & d \\ d & d & \ddots & d & \vdots \\ d & \ddots & \ddots & \ddots & d \\ d & \cdots & & d & c \end{pmatrix}.$$

Yukarıdaki matrisler $q \times q$ matristirler ve

$$a = e^{-\beta(w+v-\mu)} + e^{-\beta u}, \quad c = e^{-\beta(w+v-\mu)}$$

ve

$$b = 1 + e^{-\beta(v-\mu)}, \quad d = e^{-\beta(v-\mu)}$$

olarak tanımlıdır. Fakat bu iki matrisin komutatorü sıfırdır. Matris elemanlarını

$$T_i^j = \delta_i^j(a - b) + b, \quad T_i'^j = \delta_i^j(c - d) + d$$

şeklinde yazarsak,

$$(TT')_j^l = T_j^i T_i^l = \delta_j^l(c - d)(a - b) + \sum_i (\delta_i^l(a - b)d + \delta_j^i(c - d)b) + bd$$

olur. Burada i üzerinden toplam l ve j yi de içerdüğinden yukarıdaki ifade,

$$(TT')_j^l = \delta_j^l(c - d)(a - b) + (a - b)d + (c - d)b + bd$$

şeklinde yazılabilir. Benzer şekilde

$$(T'T)_j^l = \delta_j^l(c-d)(a-b) + \sum_i (\delta_j^i(a-b)d + \delta_i^l(c-d)b) + bd$$

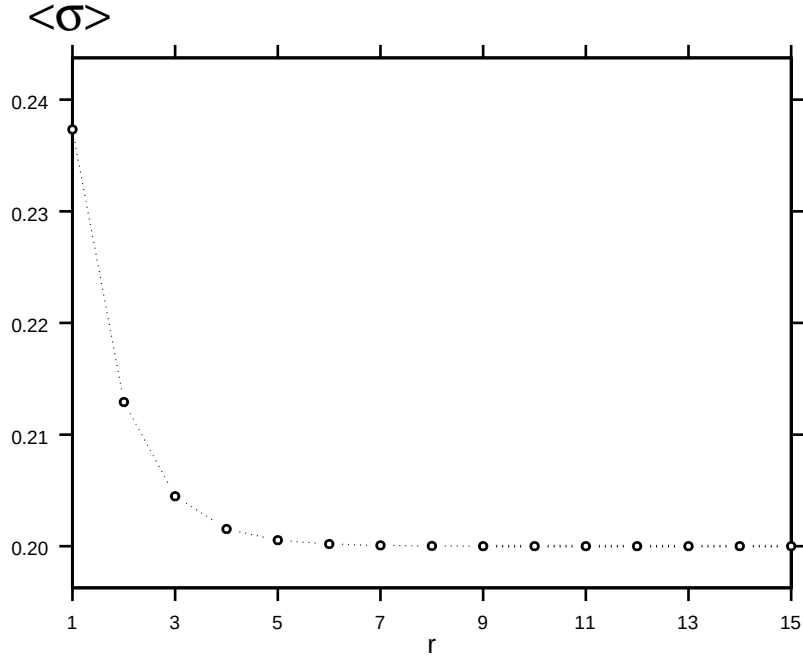
olur. Burada i toplamı yapılırsa,

$$(T'T)_j^l = \delta_j^l(c-d)(a-b) + (a-b)d + (c-d)b + bd$$

olur. Dolayısıyla,

$$[T, T'] = 0$$

bulunur. Bunun anlamı duvar kenarı hariç tüm r mesafelerinde hidrofob bulunma olasılığının aynı değerde olmasıdır. Sistemin hamiltoniyenini böyle almamamızın sebebi buydu. Etkileşimlerin daha kuvvetli olabilmesi için (3.1.1) ifadesiyle verilen hamiltoniyeni seçtik. Yapılan tüm hesaplamalarda $q = 5$ olarak alınmıştır. Su

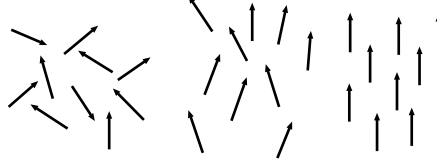


Şekil 3.2: Hidrofobik yoğunluğu 0.2 iken, $\beta = 1.3$ değerine karşılık hidrofobik moleküllerin farklı r mesafelerinde bulunma olasılıkları.

moleküllerinin polarizasyon yönelimlerinin sayısı olan q değerinin arttırılmasıyla hidrofobik etkileşimlerin kuvvetlenmesi sağlanabilir. Şekil 3.2 hidrofobik moleküller ve polar moleküllerden oluşmuş ve hamiltoniyeni (3.1.1) ile verilen bir boyutlu sistemde elde edilen hidrofob dağılımını gösteriyor. Eklenen hidrofoblar duvara

en yakın mesafede bulunmayı tercih ediyorlar, belirli bir mesafeden sonra ise duvarın etkisinden tamamen kurtuluyorlar. Bu noktadan sonra ulaşılan değere σ_b , yani

$\langle \sigma_r \rangle$ nin bünyesel değeri diyeceğiz. Şekil 3.2 de hidrofobik moleküllerin polar moleküllere oranı 0.2 olarak belirlenmiştir. Hidrofobik moleküllerin yoğunluğunun bünyesel değeri de 0.2 olarak çıkmaktadır.



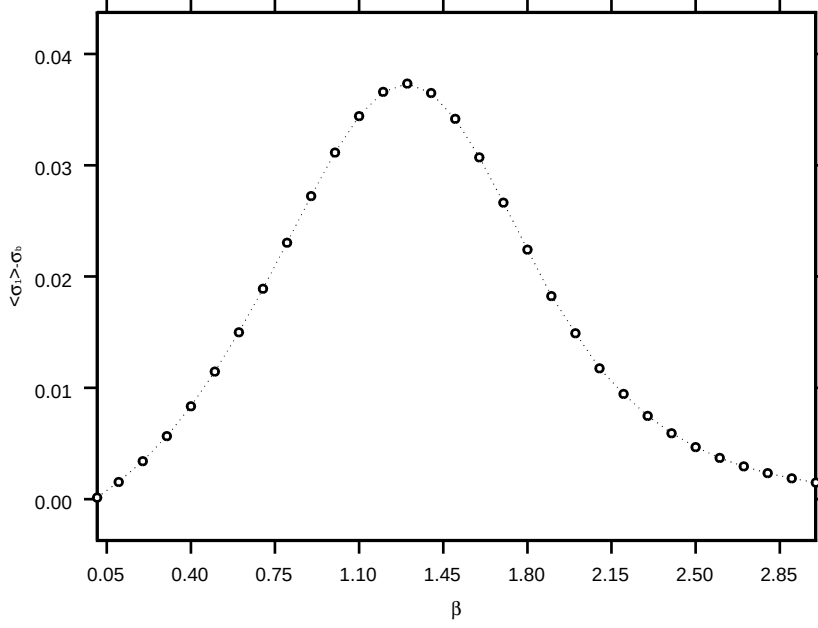
Şekil 3.3: Artan β değerine karşılık polar moleküllerin yönelimlerinin değişimi.

Şekil 3.3 de β nın artmasıyla polar moleküllerin yönelimlerinin nasıl değişeceği kabataslak bir biçimde çizilmiştir. Sıcaklığın çok yüksek olduğu durumda yani $\beta \rightarrow 0$ iken sistem serbest enerjisini düşürmek adına, entropisini maksimum hale getirmeye çalışır. Çünkü yüksek sıcaklıklarda sistemin serbest enerjisini veren,

$$F = U - TS$$

ifadesinde baskın terim entropi terimidir. Dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda polar moleküller rastgele yönelmiş durumdadırlar. Düşük sıcaklıklarda ise sistem iç enerjisini minimize ederek denge durumuna gelir. Bu da ancak polar moleküllerin aynı yönde yönelmesi ile mümkündür.

Yarı sonsuz zincir sistemimizde *düzen parametresi* olarak $\langle \sigma_r \rangle - \sigma_b$ değerini seçtik ve farklı sıcaklıklardaki davranışını Şekil 3.4 deki gibi elde ettik. Açıktır ki, bir boyutta bir hal değişiminden söz etmek mümkün değildir. Yine de duvar hidrofob etkileşiminin zincir üzerindeki dağılımı daha büyük ölçüde etkilediği bir sıcaklık aralığı görülmektedir.



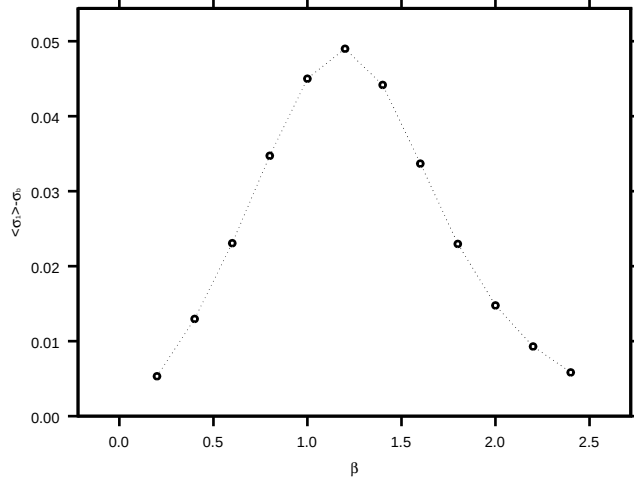
Şekil 3.4: Zincir üzerindeki hidrofobik yoğunluğu 0.2 iken $\langle \sigma_1 \rangle - \sigma_b$ nin β ile değişimi.

Şekil 3.4 deki dağılımı anlamak için şöyle bir tartışmadan yararlanabiliriz. Hesaplamalar sırasında birim sistemin enerjisini (3.1.1) ifadesi ile vermiştik. Bu ifadede rastgele dizilimin enerjisi $v\sigma$ ile veriliyordu, ve v pozitif bir değere sahipti (Bkz. Tablo 2.1). Çok yüksek sıcaklıklarda yani $\beta = 0$ iken hidrofobik moleküller herhangi bir yerde olmayı özellikle tercih etmezken, β artmaya başladığında duvar kenarında olmayı tercih ederler. Bunun nedeni β nın artmasıyla rastgele yönelmiş polar molekül çifti ve hidrofobik molekülden oluşan durumun oluşma olasılığı,

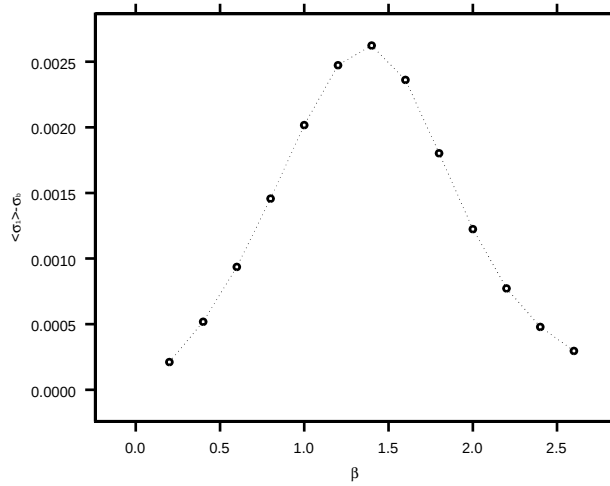
$$e^{-\beta v} \quad (3.1.28)$$

nin değerinin düşmeye başlamasıdır. Böylece β arttıkça hidrofobik moleküller aynı yönde yönelmiş moleküllerin arasında olmayı daha çok tercih ederler, β belirli bir değere gelinceye kadar da zincirin duvardan uzak kısımlarında ardarda sıralanmış moleküllerin aynı özel doğrultuda yönelmiş olmalarının olasılığı duvar kenarındaki polar molekülün özel doğrultuda yönelmiş olmasından düşük bir ihtimale sahiptir. Oysaki belirli bir β değerinden sonra entropi sistemin serbest enerji minimumunu belirliyor olmaktan çıkar ve sistemin içlerinde düzenli yapılar artmaya başlar; bu da hidrofobik moleküllerin içeriye yerleşmesinin olasılığını arttırır, β 'nın sonsuz

limitinde ise sistem tamamen organize olduğundan hidrofobik moleküller herhangi bir yere aynı olasılıkla yerleşecektir. Şekil 3.4 de $\langle \sigma_1 \rangle - \sigma_b$ nın değeri $\beta = 1.3$ oluncaya kadar artmış ondan sonra ise düşüşe geçmiştir. Farklı hidrofobik molekül yoğunlukları için düzen parametresinin β ya göre değişimi Şekil 3.5 ve 3.6 da görüldüğü gibidir.



Şekil 3.5: Hidrofobik yoğunluğu $\rho_H = 0.5$ iken düzen parametresi nin β ile değişimi.



Şekil 3.6: Hidrofobik yoğunluğu $\rho_H = 0.01$ iken düzen parametresinin β ile değişimi.

3.2 Bir Boyutlu Etkin Duvar - Hidrofob Etkileşimi

Bundan önceki bölümden elde ettiğimiz sonuçlar belirli bir sıcaklık aralığında hidrofobik moleküller ve hidrofobik duvar arasında çekici bir etkileşme meydana geleceğini gösteriyor. Bu etkileşim potansiyelini bulmak için bir tarafı duvarla sınırlandırılmış, polar moleküllerden meydana gelmiş bir boyutlu sistemi gözönüne aldık. Böyle bir sistemde bulacağımız, duvara r mesafe uzağa tek bir hidrofob koymanın etkin serbest enerji maliyetinin, duvar ile su içine eklenen hidrofobik moleküllerin etkileşim potansiyelini belirlediğini düşünebiliriz.

Sistem dengeye gelmek için serbest enerjisini minimize etmek isteyecektir. Sadece polar moleküllerden oluşan sistemin serbest enerjisini F_S , polar moleküller artı hidrofobik molekül sisteminin serbest enerjisini ise F_{S+H} ile gösterelim. Bu iki durum arasındaki serbest enerji farkı

$$\begin{aligned}\Delta F = F_{S+H} - F_S &= U_1 - U_0 - T(S_1 - S_0) \\ &= \Delta U - T\Delta S\end{aligned}\tag{3.2.1}$$

olacaktır. Burada U_0 , S_0 ve U_1 , S_1 sadece su ve tek bir hidrofob ilave edilmiş su sisteminin iç enerji ve entropileridir. Dışarıdan hidrofobik molekül eklemek sistemin entropisini düşürecektir; yani

$$S_1 < S_0.$$

Bu demek oluyor ki hidrofobik molekül ekleniminin tercih edilebilir olduğu durumlar ΔU 'nun negatif ve mutlak değerinin $T\Delta S$ 'den büyük olduğu durumlardır. Yani,

$$|\Delta U| > T\Delta S.\tag{3.2.2}$$

Sıcaklığı T olan ve N polar molekülden oluşan bir sistemde duvara r uzaklıkta olan bir noktaya hidrofobik molekül koymak için gerekli olan serbest enerji farkına $F(N, T, r)$ diyelim. Bu serbest enerji farkı belirtilen koşullar altında hesaplanmış bölüşüm fonksiyonları cinsinden

$$F(N, T, r) = -k_B T \log \frac{Z(N, T, \text{duvara } r \text{ mesafede tek bir hidrofob})}{Z(N, T, \text{hidrofobik molekül yok})}\tag{3.2.3}$$

şeklinde. Başlangıçta sözünü ettiğimiz etkin etkileşim potansiyelini tek bir hidrofobik molekülü, duvardan olabildiğince uzak bir yere koymakla, duvara r

mesafesine koymak arasındaki serbest enerji farkı olarak tanımlayacağız. Bu büyüklüğü $F(1, r)$ ile gösterirsek

$$F(1, r) = F(\text{hidrofobik molekül } r \text{ mesafede}) - F(\text{hidrofobik molekül } r_b \text{ mesafede}) \quad (3.2.4)$$

olacaktır. Burada r_b dediğimiz mesafe, bir önceki bölümde tanımını yaptığımız, duvar sınır koşulunun etkisinin artık gözlenemediği ve sistemin bünye (bulk) davranışının geçerli olduğu mesafedir. Böylece,

$$\begin{aligned} F(1, r) &= F(N, T, r) - F(N, T, r_b) \\ &= -k_B T \ln \left[\frac{Z(N, T, r)}{Z(N, T, r_b)} \right] \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

şeklinde. Buna benzer bir biçimde $F(2, r)$, duvara r mesafe uzağa, yanyana iki adet hidrofob koymanın etkin etkileşim potansiyeli olarak tanımlanabilir. Bir sonraki bölümde bir boyutta hesaplamış olacağımız $F(1, r)$ ve $F(2, r)$ değerlerini hidrofobik bir zincirin su içerisinde duvar ve kendi arasında olan etkileşimlerini modellemek için kullanacağız.

Widom ve çalışma arkadaşları bir boyutta hidrofobik moleküllerin birbirleriyle olan etkileşimlerine, çok parçacık etkileşmesi terimlerinden gelecek katkıyı daha önce hesaplamışlar [17]. Bu makaleyi bu hesaplamaları yaptıktan sonra bulduk. Makalede termodinamik limitte n -parçacık etkileşim terimleri hesaplanıyor ve bunların merteye olarak ikili etkileşimlerden küçük olduğu bulunuyor. Yine de dikkat edilmesi gereken bir nokta, bizim hidrofobik moleküller arasındaki etkileşim terimini hesaplarken bunu serbest bir sistemde yapmamış olmamız ve ortalama alan yaklaşıtlarını ile analitik bir formda elde etmimiz. Duvara yakın yerlerde parçacıkların etkileşim potansiyelini bünye değerinden farklı bulduk.

Yukarıda tanımladığımız etkin etkileşimleri hesaplamak için bundan önceki hesaplamalarda da kullandığımız modeli kullanacağız. Bu durumda herhangi örgü noktası - bağcık - örgü noktası üçlüsünün alabileceği farklı konfigürasyonlara göre enerji değerleri Tablo 2.1 ile gösterildiği gibi olacaktır ve Z bölüşüm fonksiyonundaki Boltzmann faktörleri (3.1.7) ifadesine benzer bir şekilde

$$\exp \{ -\beta [t_{i-1} t_i [\sigma_i(w - u - v) + v] + \sigma_i v] \} (q - 1)^{1 - \frac{t_{i-1}}{2} - \frac{t_i}{2}} \quad (3.2.6)$$

olarak yazılabilir. Serbest enerji farkları, $F(N, T, r)$ ve $F(N, T, r_b)$ yi hesaplamak için bir boyutlu yarı sonsuz sistemin bölüşüm fonksiyonunu transfer matrisleri yar-

dımıyla elde edeceğiz. Sistemimize dışarıdan eklenen tek bir hidrofobik molekül olduğuna göre, bölüşüm fonksiyonunu transfer matrisleri cinsinden yazarken iki farklı transfer matrisinden yararlanacağız. Bağcık üzerinde $\sigma_i = 0$ olarak tanımlı ise t_{i-1} ile t_i nin etkileşim matrisi,

$$T_{\sigma=0} = \begin{pmatrix} e^{-\beta u} & (q-1)^{\frac{1}{2}} \\ (q-1)^{\frac{1}{2}} & (q-1) \end{pmatrix} \quad (3.2.7)$$

olur. Benzer şekilde $\sigma_i = 1$ olduğu tek bir durum için etkileşim matrisi

$$T_{\sigma=1} = \begin{pmatrix} e^{-\beta w} & e^{-\beta v} (q-1)^{\frac{1}{2}} \\ e^{-\beta v} (q-1)^{\frac{1}{2}} & e^{-\beta v} (q-1) \end{pmatrix} \quad (3.2.8)$$

olur. Bölüşüm fonksiyonunun transfer matrisleri cinsinden ifadesi,

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{t_1, \dots, t_N\}} \underbrace{\langle t_0 | T_{\sigma=0} | t_1 \rangle \dots \langle t_{r-2} | T_{\sigma=0} | t_{r-1} \rangle}_{r \text{ adet}} \langle t_{r-1} | T_{\sigma=1} | t_r \rangle \\ &\times \underbrace{\langle t_r | T_{\sigma=0} | t_{r+1} \rangle \dots \langle t_{N-1} | T_{\sigma=0} | t_N \rangle}_{N-r \text{ adet}} \end{aligned} \quad (3.2.9)$$

şeklinde. Burada Z nin ifadesinde t_0 üzerinden toplam yapılmamasının sebebi sistem üzerindeki sınır koşuludur. Sınır koşulundan dolayı $t_0 = 1$ değerindedir. $T_{\sigma=0}$ matrisi simetrik gerçel bir matris olduğuna göre $T_{\sigma=0}$ matrisini köşegenleştirerek S ve S^{-1} matrislerini bulabiliriz. Bu durumda

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{\sigma=0} &= S T_{\sigma=0} S^{-1}, \\ &= \begin{pmatrix} \lambda_{>} & 0 \\ 0 & \lambda_{<} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.2.10)$$

olacaktır. Burada

$$\lambda_{>} = \frac{1}{2} e^{-\beta u} \left(1 + (q-1)e^{\beta u} + \left(1 - (q-1)(2e^{-\beta u} - (q+3)e^{2\beta u}) \right)^{\frac{1}{2}} \right), \quad (3.2.11)$$

$$\lambda_{<} = \frac{1}{2} e^{-\beta u} \left(1 + (q-1)e^{\beta u} - \left(1 - (q-1)(2e^{-\beta u} - (q+3)e^{2\beta u}) \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (3.2.12)$$

olacaktır. Bu durumda $T_{\sigma=0}$ matrisinin özvektörleri ise,

$$s_1 = \mathcal{N}_1 \left(\frac{1}{2} e^{-\beta u} \left(1 - (q-1)e^{\beta u} + \left(1 - (q-1)(2e^{-\beta u} - (q+3)e^{2\beta u}) \right)^{\frac{1}{2}} \right), 1 \right) \quad (3.2.13)$$

$$s_2 = \mathcal{N}_2 \left(\frac{1}{2} e^{-\beta u} \left(1 - (q-1)e^{\beta u} - \left(1 - (q-1)(2e^{-\beta u} - (q+3)e^{2\beta u}) \right)^{\frac{1}{2}} \right), 1 \right) \quad (3.2.14)$$

olacaktır. Burada $\mathcal{N}_1$ ve $\mathcal{N}_2$ olarak gösterilen değerler,

$$\mathcal{N}_1 = \left(\frac{1}{2(q-1)} \left(1 + \frac{1 - (q-1)e^{\beta u}}{\lambda_{<}} \right) \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.2.15)$$

$$\mathcal{N}_2 = \left(\frac{1}{2(q-1)} \left(1 + \frac{-1 + (q-1)e^{\beta u}}{\lambda_{<}} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.2.16)$$

şeklindedir. Özvektörlerin normunun bire eşit olması bu özvektörlerden oluşturulacak S dönüşüm matrisinin tersinin sadece S matrisinin transpozelerinden ibaret olmasını sağlayacaktır.

Hesaplamaları yaparken sonlu bir sistem değil de yarı sonsuz bir sistem seçtik, yani N örgü noktası sayısının sonsuz limitiyle ilgilendik. Bu durumda r_b değeri olarak da sonsuz değerini aldık. Sonuç olarak $F(1, r)$ ve $F(2, r)$ etkin etkileşim değerleri N değerinden bağımsız bir şekilde yani termodinamik limitte,

$$F(1, r) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \left[\frac{\sum_{t_N < t_0} |S^{-1} \tilde{T}_{\sigma=0}^{r-1} S T_{\sigma=1} S^{-1} \tilde{T}_{\sigma=0}^{N-r} S|_{t_N} \rangle}{\sum_{t_N < t_0} |S^{-1} \tilde{T}_{\sigma=0}^{N-1} S T_{\sigma=1}|_{t_N} \rangle} \right] \quad (3.2.17)$$

$$F(2, r) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \left[\frac{\sum_{t_N < t_0} |S^{-1} \tilde{T}_{\sigma=0}^{r-1} S T_{\sigma=1} S^{-1} \tilde{T}_{\sigma=0}^{N-r} S|_{t_N} \rangle}{\sum_{t_N < t_0} |S^{-1} \tilde{T}_{\sigma=0}^{N-2} S T_{\sigma=1}^2|_{t_N} \rangle} \right] \quad (3.2.18)$$

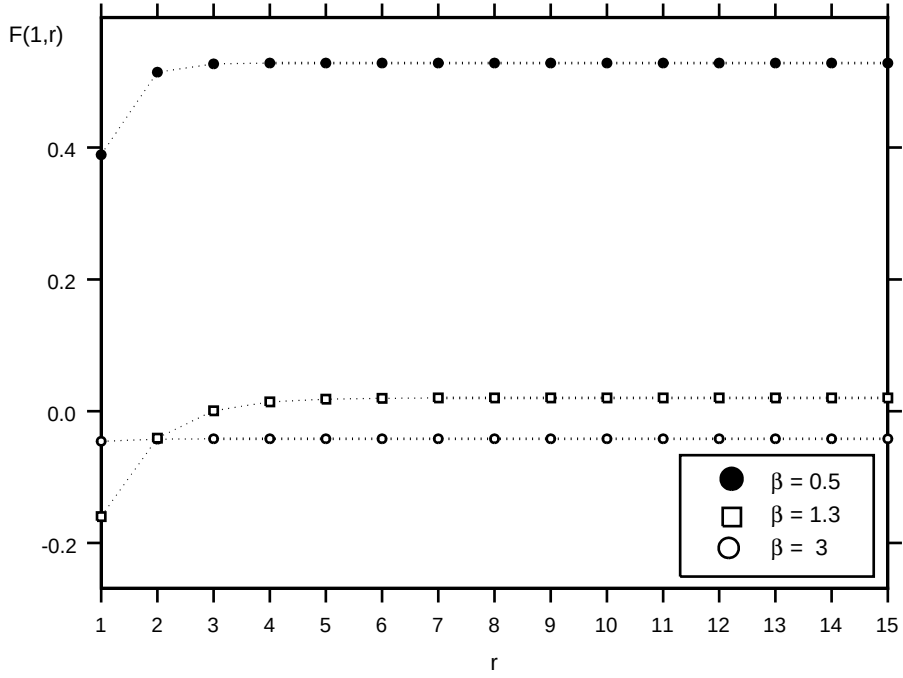
olacaktır. Daha sonra $\tilde{T}$ nin köşegen matris olduğu kullanıldığında,

$$F(1, r) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \left[\frac{\sum_t (S)_{j1} \lambda_j^{r-1} (S)_{jl} (T_{\sigma=1})_{lm} (S)_{mn} \lambda_n^{N-r} (S)_{nt}}{\sum_t (S)_{j1} \lambda_j^{N-1} (S)_{jl} (T_{\sigma=1})_{lt}} \right] \quad (3.2.19)$$

$$F(2, r) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \left[\frac{\sum_t (S)_{j1} \lambda_j^{r-1} (S)_{jl} (T_{\sigma=1}^2)_{lm} (S)_{mn} \lambda_n^{N-r} (S)_{nt}}{\sum_t (S)_{j1} \lambda_j^{N-2} (S)_{jl} (T_{\sigma=1}^2)_{lt}} \right] \quad (3.2.20)$$

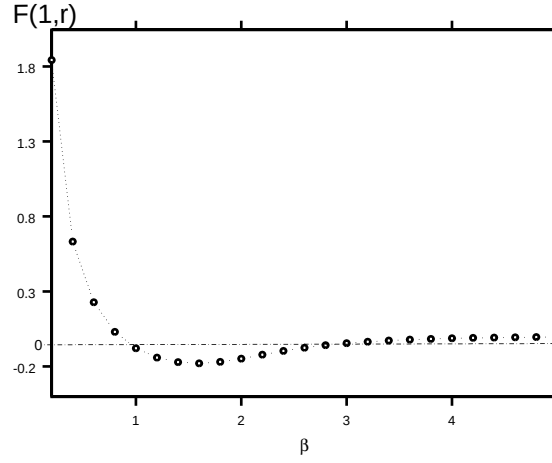
elde edilir. Yukarıdaki denklemler yardımıyla bir boyutlu yarı sonsuz zincirin belirli bir r noktasına hidrofobik molekül eklemenin serbest enerji maliyetinin β ve r ile nasıl değiştiği Şekil 3.7, 3.8 ve 3.9 da gösterilmiştir.

Grafikler incelendiğinde görülüyor ki, $\beta = 1.3$ iken, (3.2.2) ifadesi ile verilen eşitsizliğin sağlandığı r mesafeleri bulunmakla beraber, bunlar sınırlı sayıdalar. Şöyleki duvara olan mesafe 2 yi geçtikten sonra hidrofobik moleküllerin sisteme katılması tercih edilmiyor. Halbuki $\beta = 3$ için (daha düşük sıcaklıkta) serbest enerjide entropinin değil enerji teriminin ağır basması ile, $F(1, r)$ konumdan neredeyse bağımsızlaşıyor. Sıcaklık çok düşük olduğunda serbest enerji ifadesindeki entropi teriminin etkisi görünmez hale geliyor. Bu demek oluyor ki neredeyse

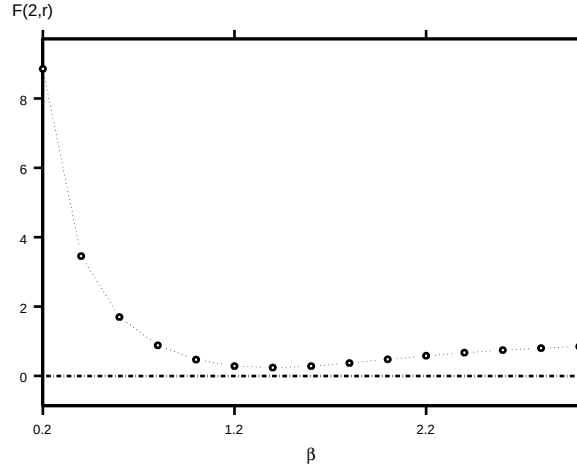


Şekil 3.7: Üç farklı sıcaklık değeri için duvara r mesafe uzaklığa hidrofobik molekül yerleştirmenin serbest enerji maliyeti.

tüm su molekülleri aynı doğrultuda durmayı seçerek serbest enerjilerini minimize ediyorlar. Böylece su molekülleri duvara herhangi bir mesafede aralarına alacakları hidrofobik molekül ile serbest enerjilerini daha da düşürebilirler. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda $F(1, r)$ nın değeri herhangi r değeri için negatif bulunuyor. Sıcaklık çok yüksek olduğunda, su molekülleri rastgele yönelimlere sahiptirler. Bu durumda serbest enerjiyi minimize ederken entropi terimi etkindir. Bu demek oluyor ki sistem entropisini arttırmak istiyor. Oysaki hidrofobik molekül eklenmesi durumunda sistemin toplam entropisi düşecektir. Yüksek sıcaklıklarda bu entropik kayıp, hidrofobik molekülün araya yerleşmesinden dolayı iç enerjideki düşüşten çok daha fazla olduğundan $F(1, r)$ nın değeri her zaman pozitif oluyor (Bkz. Şekil 3.7). Diğer taraftan $F(2, r)$ ikili etkileşim potansiyeli de benzer bir davranışa sahipse de herhangi bir β aralığı için negatif değere inmiyor. Her iki etkileşim potansiyelinin $r = 1$ yani duvarın yanında aldıkları değer β ile değişimi Şekil 3.8 ve 3.9 da görülmektedir.



Şekil 3.8: Duvarın hemen kenarına tek bir hidrofobik molekül koymanın serbest enerji maliyetinin β ile değişimi.

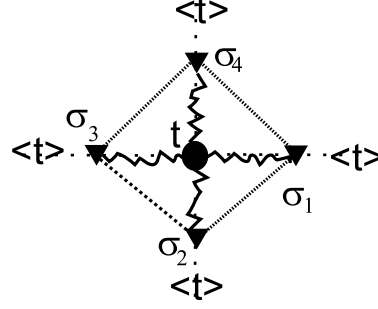


Şekil 3.9: Duvarın hemen kenarına tek bir hidrofobik molekül çifti koymanın serbest enerji maliyetinin β ile değişimi.

3.3 Hidrofobik Moleküllerin Kendi Aralarında Olan Etkileşimleri

Hidrofobik moleküller su aracılığıyla birbirleriyle çekici bir etkileşime girerler. Hidrofobik moleküllerin birbiriyle olan etkileşmelerini, iki boyutlu sistemde ortalama alan yaklaşıtlarını yaparak bulmayı seçtik. Barkema ve Widom [7], iki boyutta bu etkin etkileşimi nümerik simülasyon yaparak elde ediyorlar ve hesaplarına katıyorlar. Biz sıcaklık bağıllığını açık olarak görebilmek ve hesapları mümkün olduğu kadar analitik bir biçimde yürütmek istediğimizden, bu yolu tercih ettik.

İki boyutlu kare örgüde, herhangi bir örgü noktası üzerindeki polar molekül çevresinde ortalama yönelime sahip moleküller görüyor ve onlarla etkileşiyor.



Şekil 3.10: Burada noktalı düz çizgiler σ lar arasındaki en yakın, zigzaglı çizgiler ise bir sonraki komşu etkin etkileşmesini simgelemektedir.

İki boyutlu sistemin hamiltoniyeni (3.1.9) ifadesi kullanılarak,

$$H = \sum_{\langle ij \rangle} t_i t_j [\sigma_{ij}(w - u - v) + u] + \sigma_{ij}(v - \mu) + \sum_i (1 - t_i) \ln(q - 1) \quad (3.3.1)$$

olarak elde edilir. Burada σ_{ij} , ij bağcığının üzerinde hidrofob olup olmadığını belirtir. Ortalama alan yaklaşırtırımı yapıldığında Şekil 3.10 da görülen sistemin bölüşüm fonksiyonu kare örgü için

$$Z = \sum_{\{t, \sigma\}} \exp \left[-\beta \sum_{j=1}^4 t \langle t \rangle [\sigma_j(w - u - v) + u] + \sigma_j(v - \mu) \right] \times (q - 1)^{1-t}. \quad (3.3.2)$$

olur ve

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} \left\{ \exp \left[-\beta \left(\langle t \rangle \sum_{j=1}^4 (\sigma_j(w - u - v) + u) + v \sum_j \sigma_j \right) \right] + (q - 1) \exp \left(-\beta v \sum_{j=1}^4 \sigma_j \right) \right\}^N \quad (3.3.3)$$

elde edilir. Biz hidrofobik moleküllerin birbiriyle olan etkileşmelerini merak ediyoruz. Bölüşüm fonksiyonundaki Boltzmann faktörlerini en genel halde, β faktörünü etkileşim katsayılarına yedirerek,

$$\exp \left[K \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4 + L \sum_{\langle ijk \rangle} \sigma_i \sigma_j \sigma_k + M_1 \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j + M_2 \sum_{(ij)} \sigma_i \sigma_j + N \sum_i \sigma_i + G \right] \quad (3.3.4)$$

şeklinde yazabiliriz. Görüldüğü gibi, bu basit yaklaşırtırımda bile çözücü aracılığı ile ortaya çıkan etkileşimler sadece ikili etkileşimler değildir, çok cisim etkileşimleri

de içermektedirler. Hidrofobik moleküllerin dörtlü etkileşmesi K etkileşim sabiti ile, aynı şekilde üçlü ve ikili etkileşim sabitleri L ve M ile gösterileceklerdir. Burada (ij) en yakın ikinci komşular üzerinden bir toplamı simgelemektedir. Ortalama alan yaklaşıtırmı yaptığımızdan dolayı $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$ birbirleri ile eşdeğer olup, Şekil 3.10 da sanki farklıymış gibi görünen etkileşimleri, $M_1 = M_2 = M$ olmaktadır. Daha önce gösterilmiş olduğu gibi [17] ilk yaklaşıtırmında, hidrofobik moleküllerin etkileşimlerinde üçlü ve dörtlü terimler, sadece ikili etkileşimlerin toplamından oluşuyormuş gibi ele alınabilir.

Hidrofobik moleküller arasındaki ikili etkileşim potansiyeli $\widetilde{M} = \beta^{-1}M$ yi elde etmek için (3.3.3) ifadesinde, farklı σ konfigürasyonlarına karşı gelen terimlerle (3.3.4) te görülen Boltzmann faktörlerinin bu konfigürasyonlarda aldıkları değerler karşılaştırılır. Böylece,

$$\forall \sigma = 0 \quad \Rightarrow \quad e^G = e^{-\beta 4u \langle t \rangle} + q - 1, \quad (3.3.5)$$

$$\sigma_1 = 1 \quad \sigma_{i \neq 1} = 0 \quad \Rightarrow \quad e^{N+G} = e^{-\beta[\langle t \rangle(w-v+3u)+v]} + (q-1)e^{-\beta v}, \quad (3.3.6)$$

$$\sigma_1 = \sigma_2 = 0, \quad \sigma_3 = \sigma_4 = 1 \quad \Rightarrow \quad e^{M+2N+G} = e^{-2\beta[\langle t \rangle(w-v+u)+v]} + (q-1)e^{-2\beta v} \quad (3.3.7)$$

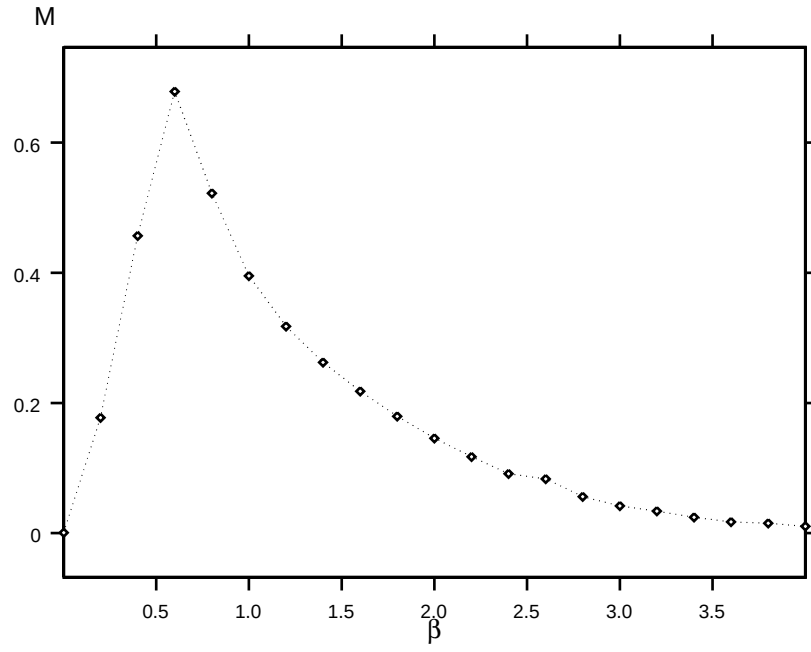
bulunur. Bu ifadeler kullanılarak hidrofobik moleküllerin kendi aralarında olan etkileşimlerinin etkin potansiyeli,

$$\widetilde{M} = \ln \left[\frac{e^{-2\beta[\langle t \rangle(w-v+u)+v]} + (q-1)e^{-2\beta v}}{(e^{-\beta[\langle t \rangle(w-v+3u)+v]} + (q-1)e^{-\beta v})^2} \times (e^{-\beta 4u \langle t \rangle} + q - 1) \right] \quad (3.3.8)$$

elde edilir. Bu ifade (3.3.4) ifadesinde $K = L = 0$ alındığı zaman bulunacak olan etkileşime eşittir. Ortalama t için (3.3.1) ifadesinde hamitoniye $\ln(q-1)$ önüne bir λ getirip,

$$1 - \langle t \rangle = \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Z|_{\lambda=1} \quad (3.3.9)$$

eşitliği elde edilir ve bu denklemin nümerik çözümünden herhangi sıcaklıkta gerekli değerleri elde ederiz. Sonuç olarak hidrofobik moleküllerin birbirleriyle olan çekici etkileşimlerinin β ile değişimini ortalama alan yaklaşıtırmı ile Şekil 3.11 deki gibi elde ettik.



Şekil 3.11: Hidrofobik moleküller arasındaki kısa erişimli etkin etkileşim potansiyelinin β ile değişimi.

4. DUVARA YAKIN DURAN HİDROFOBİK POLİMERLER

Şu ana kadar hidrofobik moleküllerin su ve hidrofobik duvardan oluşan bir boyutlu sisteme eklenmesi durumuyla ilgilendik. Şimdi ise cevabını bulmak istediğimiz soru, su ve hidrofobik duvardan oluşan kafes örgüye hidrofobik moleküllerden meydana gelmiş bir zincir eklendiğinde, farklı sıcaklık aralıklarında zincirin farklı davranışlar gösterip göstermediği. Proteinler amino asitlerden oluşan heteropolimerler olarak düşünülebileceğinden dolayı, bunu yaparak protein katlanmasının hidrofobik duvar varlığında [4] farklılıklar gösterip göstermeyeceği hakkında da fikir sahibi olabileceğiz. Daha önce yapılmış çalışmalarda, çekici bir potansiyelin varlığında, polimerlerin duvara adsorplanmaları incelenmiştir [5, 18]. Zincirin duvara adsorplandığı durumda entropisinin düşeceği, bize denge durumunun ilginç bir sıcaklık bağımlılığına sahip olacağını söylemektedir. Denge durumunu belirleyen yine sistemin serbest enerjisidir. Bundan dolayı farklı sıcaklık değerlerinde, yani serbest enerjideki entropi teriminin baskın olduğu ya da iç enerji teriminin baskın olduğu durumlarda polimerin duvarla olan etkileşimi farklı sonuçlar doğurabilmektedir [5]. Şimdi ise, karşımızda sabit bir potansiyel değil, su aracılığı ile oluşan bir etkin potansiyel mevcuttur. Bu potansiyel, zincirin yine entropik nedenlerle serbest, duvardan uzak konumları tercih edeceği sıcaklıklarda daha etkindir. Bu ilginç rekabet altında iki boyutlu kafes örgüde hidrofobik moleküllerden oluşmuş bir polimerin, duvar yakınındaki davranışlarını inceleyeceğiz. Hidrofobik zincir sistemini iki farklı model aracılığıyla inceleyeceğiz;

Model 1: Birinci modelde zincir üzerindeki herbir hidrofobik rezidünün su aracılığı ile duvarla olacak etkileşimini, **Bölüm 3.2** de tek boyutlu sistem için bulduğumuz etkin etkileşim değeri olan $F(1, r)$ olarak aldık. Yine su aracılığıyla bu sefer hidrofobik rezidülerin birbirleri arasında kuracakları etkileşim potansiyelini ise yine aynı bölümde bulduğumuz $F(2, r)$ olarak aldık. Bu modelde zincirin alabileceği konfigürasyonları sınırlayarak rezidülerin sadece zincir üzerindeki en yakın komşuları ile etkileşime girebilmelerini sağladık. Bu sayede sistemin bölüşüm fonksiyonunu transfer matrisleri yön-

temiyle kesin olarak çözebildik.

Model 2: Birinci model, sadece zincir üzerinde en yakın komşu etkileşmelerine yol açan konfigürasyonlara izin verdiği için, aslında birçok katlı durumu gözardı ediyor. Zincirin olabildiğince kendi üzerine katlandığı konfigürasyonları hesaba katmak için başka bir model geliştirdik. Bu ikinci modelde hidrofobik moleküllerin birbiriyle olan etkileşimleri için su - hidrofob sisteminde ortalama alan yaklaşımını ile **Bölüm 3.3** de elde ettiğimiz potansiyeli kullandık. Bu modelde ilk olarak zincirin tamamen katlı durumlarının bir alt kümesi üzerinden kesin bir sayma yaparak bölüşüm fonksiyonunu elde ettik. Daha sonra, bilgisayarda Monte Carlo yöntemleriyle ürettiğimiz gelişigüzel konfigürasyonlar ile, bölüşüm fonksiyonunu ve beklenen değerleri hesapladık.

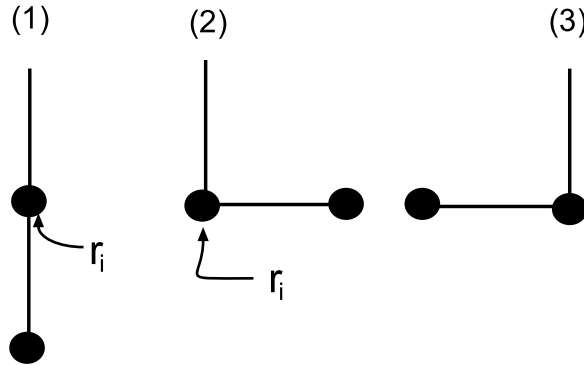
İki modelde de hesaplamak istediğimiz hidrofobik rezidülerden oluşmuş zincirlerin gerek duvarla gerekse kendi rezidüleri arasında girecekleri etkileşmeler sayesinde sıcaklık ile sergileyecekleri duvara yakın, duvara uzak, katlı ya da açık vaziyetlerini görebilmek. Bundan dolayı bu iki modelde de ilgileneceğimiz düzen parametreleri, zincir rezidülerinin duvara olan ortalama mesafeleri $\langle r \rangle$ ve bir uçtan diğer uca olan zincir mesafesinin duvara olan izdüşümünün ortalama büyüklüğü $\langle L \rangle$ olacak. Bu iki değer sırasıyla, zincirin duvardan ne kadar uzakta durduğu ve katlı olup olmadığı, hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlayacak.

4.1 Hidrofobik Zincirlerin İki Boyutta Modellenmesi

Hidrofobik moleküllerden oluşmuş bir zincirin hidrofobik duvar varlığında, su içerisindeki davranışını belirleyecek, sistemin toplam serbest enerjisidir. Su - hidrofob komşuluğu enerji olarak avantajlıdır. Daha önce gördüğümüz gibi su molekülleri arasına bir hidrofob yerleştğinde, su molekülleri düzenli yapıya girer yani aralarında hidrojen bağları kurarlar. Bu da sistemin iç enerjisinin düşmesini sağlar. Fakat sistemin iç enerjisi düşüyor bile olsa hidrofobik rezidülerle komşuluk eden su moleküllerinin sabit bir doğrultuda yönelmekten başka çareleri olmadığı için sistemin toplam entropisi düşecektir. Bu da bazı sıcaklık aralıklarında su komşuluklarını tercih edilir olmaktan çıkarır. Bu durumda zincirin yapabileceği,

kendi üzerine katlanması ve böylece su komşuluklarını azaltması, duvara adsorplanarak su komşuluklarını azaltması ya da her ikisini birden yapmak olacaktır. Fakat zincirin duvara yaklaşması yeni bir kuvvet doğurur. Bu kuvvet de entropi kaynaklıdır, ama bu sefer duvardan itici bir karakterdedir. Ortaya çıkmasının nedeni ise zincirin duvara yaklaşması sonucu alabileceği konfigürasyonlarda meydana gelen azalmadır. Beklediğimiz bu birbirleriyle yarış halinde olan üç etkinin farklı sıcaklıklarda birbirlerine göre baskın hale gelip zincirin o sıcaklıkta davranışını belirliyor olması. Bundan sonraki iki bölümde hidrofobik zincirin bu tür davranışlarını gözlemlemek için geliştirdiğimiz iki modeli, bunların belli kısıtlamalar altında kesin çözümlerini, ve nihayet; Model 2 nin Monte Carlo simülasyonunu sunacağız.

4.2 Model 1



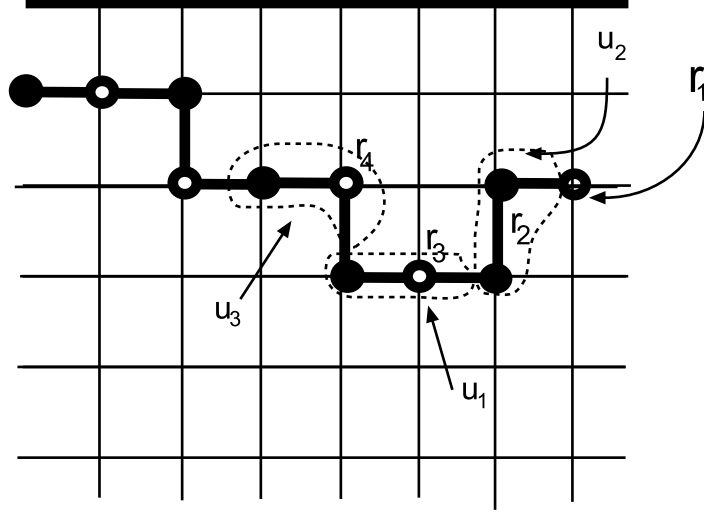
Şekil 4.1: Model 1 de hidrofobik zinciri oluşturacak modüller. Herbir modül iki rezidü içermekte. Modülün duvara olan mesafesi sahip olduğu ilk rezidünün duvara olan mesafesi r_i ile verilir.

Modelde zinciri oluşturan elemanların zincir üzerinde sadece en yakın komşu etkileşmesine girmesine izin verdik. Eğer zincir üzerinde uzun erişimli etkileşmelere izin verseydik sistemin bölüşüm fonksiyonunu transfer matrisi yöntemiyle kesin olarak çözemeyecektik. Bu nedenle bu durumun oluşmasına yol açacak konfigürasyonları elimine ettik, ve zincirin ancak Şekil 4.1 de gösterilen modüllerin ardarda dizilimleri ile elde edilecek durumlarda bulunmasına izin verdik. Sistemdeki etkileşmeleri ise şu şekilde tanımladık,

$F(1, r)$: Hidrofobik moleküllerin duvarla olan etkileşim potansiyeli.

$F(2, r)$: Hidrofobik moleküllerin duvar varlığında kendi aralarında girdikleri etkileşimin potansiyeli.

Yukarıdaki etkileşimlerin varlığında polimerin hamiltoniyenini aşağıdaki gibi bulduk. Uzunluğu $2N$ olan polimer Şekil 4.1 de gösterilmiş olan iki rezidüden meydana gelmiş modül kümesinden seçilmiş N tane modülün ardarda sıralanmasıyla oluşturulacaktır.



Şekil 4.2: Yukarıda kesikli çizgilerle gösterilen birimlerin rastgele sıralanmasıyla oluşan bir zincir gösterilmiştir. Burada i , modülün polimerin kaçınıcı parçası olduğunu söyler, r_i ise i inci modülün ilk rezidüsünün duvara olan mesafesidir. Tanımdan dolayı bu mesafe aynı zamanda modülün duvara olan mesafesidir.

Bu sistemin hamiltoniyenini,

$$\mathcal{H} = -\kappa \sum_i \delta_{u_i,1} + \sum_i [2F(1, r + \rho_i) + \delta_{u_i,2}F(2, r + 1 + \rho_i) + \delta_{u_i,3}F(2, r - 1 + \rho_i)] \quad (4.2.1)$$

şeklinde yazabiliriz. Bu hamiltoniyende u_i ler Şekil 4.2 de gösterilen farklı modüllere karşı gelmektedir; ρ ise,

$$\rho_i = \sum_{j=1}^i (\delta_{u_j,2} - \delta_{u_j,3}) \quad (4.2.2)$$

şeklinde verilir ve ρ_i polimerin i inci modülünde ilk rezidünün r başlangıç noktasından duvara dik doğrultuda uzaklığını verir. Böylece, i inci rezidünün duvardan uzaklığı,

$$r_i = r + \rho_i \quad (4.2.3)$$

olacaktır. Bu durumda polimerin bölüşüm fonksiyonu,

$$Z = \sum_r \sum_{\{u\}} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (4.2.4)$$

olur. Hamiltoniyeinin içindeki ρ_i teriminden kurtulmak için bölüşüm fonksiyonunu, ardarda sıralanmış alt konfigürasyonların duvara olan mesafeleri üzerinden toplamalar cinsinden yazabileceğimizi gördüğümüzde

$$Z = \sum_{\{r_i, u\}} \prod_i [\delta_{r_i r_{i-1}-1} \delta_{u_i 3} + \delta_{r_i r_{i-1}+1} \delta_{u_i 2} + \delta_{r_{i-1} r_i} \delta_{u_i 1}] e^{-\beta \mathcal{H}'_i} \quad (4.2.5)$$

ve burada $\mathcal{H}'_i$,

$$\mathcal{H}'_i = -\kappa \delta_{u_i, 1} + 2F(1, r_i) + \delta_{u_i 2} F(2, r_i + 1) + \delta_{u_i 3} F(2, r_i - 1) \quad (4.2.6)$$

şeklinde yazılacaktır. Burada u toplamı yapıldığında,

$$\begin{aligned} Z = & \sum_{\{r_i\}} \prod_i [\delta_{r_i r_{i-1}-1} e^{-\beta(2F(1, r_i) + F(2, r_i - 1))} \\ & + \delta_{r_i r_{i-1}+1} e^{-\beta(2F(1, r_i) + F(2, r_i))} + \delta_{r_i r_{i-1}} e^{-\beta(2F(1, r_i) - \kappa)}] \end{aligned} \quad (4.2.7)$$

olur. Bölüşüm fonksiyonunu i inci modülün sahip olabileceği $\{r_i\}$ konumlarını $|r\rangle$ şeklinde yazarak, bra - ket notasyonu ile,

$$Z = \sum_{\{r\}} \langle r_1 | T | r_2 \rangle \langle r_2 | T | r_3 \rangle \dots \langle r_{N-1} | T | r_N \rangle \quad (4.2.8)$$

elde ederiz. Burada transfer matrisi T nin elemanları,

$$T_{kl} = \delta_{kl-1} e^{-\beta(2F(1, k) + F(2, k-1))} + \delta_{kl+1} e^{-\beta(2F(1, k) + F(2, k))} + \delta_{kl} e^{-\beta(2F(1, k) - \kappa)} \quad (4.2.9)$$

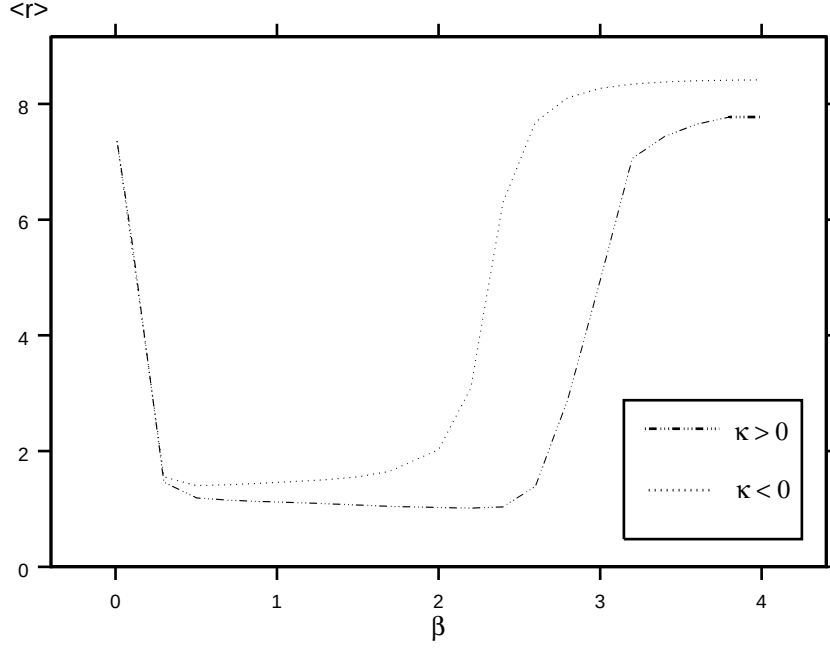
ile verilir. Hidrofobik zincirin duvardan olan ortalama uzaklığını

$$\begin{aligned} \langle r \rangle = & \frac{1}{Z} \sum_{\{r\}} \langle r_1 | T | r_2 \rangle \langle r_2 | T | r_3 \rangle \dots \\ & \times \langle r_{i-1} | T | r_i \rangle \langle r_i | T | r_{i+1} \rangle \dots \langle r_{N-1} | T | r_N \rangle \end{aligned} \quad (4.2.10)$$

ifadesini çözerek elde ederiz. Burada r_i , $|r_i\rangle$ ketlerinin karşı geldiği duvara olan mesafelerdir. Sınırlı sayıda konfigürasyon serbestliğine sahip polimerin bir hidrofobik duvar civarında sıcaklığa bağlı olarak duvara olan ortalama mesafesini $\kappa = \pm 1$ yani zincirin farklı iki karakteri için elde ettik. Zincirin kendi kendisi ile etkileşiminin itici mi çekici mi olduğunu belirleyen κ herhangi sıcaklıkta zinciri

oluşturacak modüllerin hangilerinin daha baskın olduğunu verir. Eğer polimer çekici ise ($\kappa = -1$) bu durumda (2) ve (3) modüllerinin daha baskın olması beklenir. Tam tersi durumda ise (1) modülü daha sıklıkla kullanılacaktır ($\kappa = 1$).

Şekil 4.3 de görülebileceği gibi κ nın herhangi bir değeri için zincirin duvara



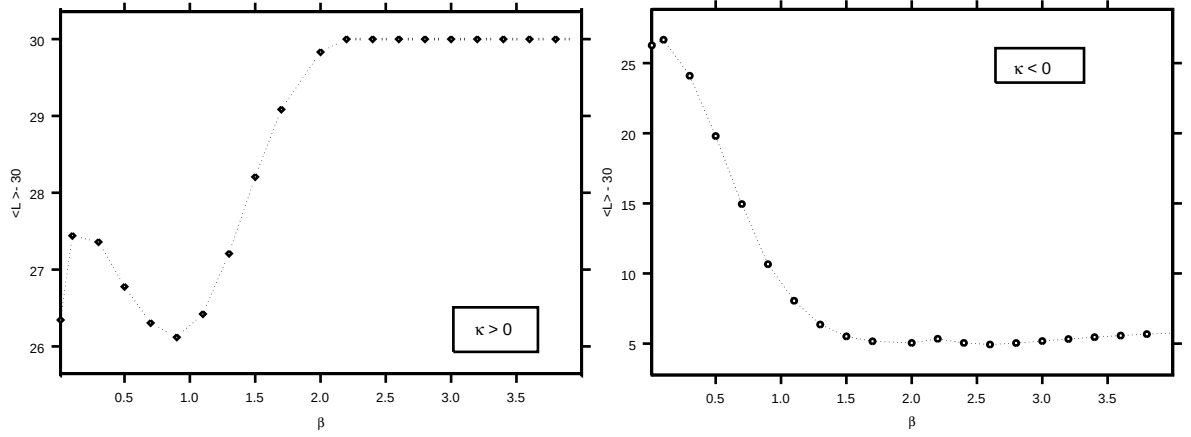
Şekil 4.3: Farklı iki karakterdeki zincirin duvara olan mesafesinin ortalama değerinin β ile değişimi. Zincirler 30 modülden oluşmuştur.

olan ortalama mesafesi hemen hemen aynı oluyor. Bu aslında doğal çünkü iki tip polimerin de duvarla olan etkileşimi aynı $F(1, r)$ potansiyeli ile veriliyor. Çekici karaktere sahip polimer daha çok (2) ve (3) modüllerini tercih ediyor da olsa bu iki modülü ardarda kullanarak duvara olan mesafesini yani $\langle r \rangle$ değerini neredeyse diğer polimer kadar küçültebiliyor. Sonuçta iki tip polimer de belirli bir sıcaklık aralığında duvara yakın olmayı tercih ediyorlar. Bu bağlamda $\langle r \rangle$ den sonra hesaplayacağımız ikinci düzen parametresi $\langle L \rangle$ olacak. Bunu hesaplarken (2) ve (3) modüllerinin duvara izdüşümlerini 1 birim, (1) modüllerininkini ise 2 birim alarak zincirin duvara olan izdüşümünün ortalama uzunluğunun sıcaklıkla değişimini elde ettik.

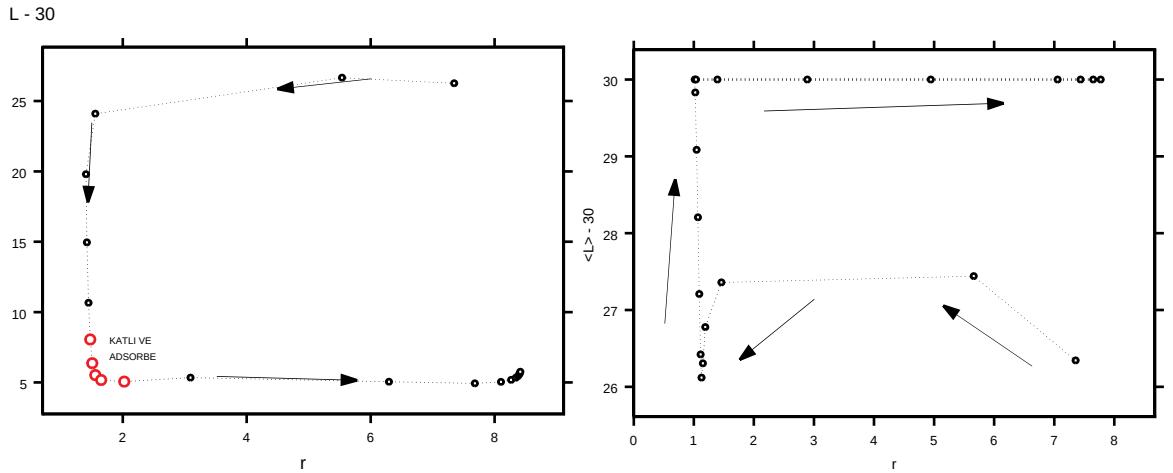
$$\langle L \rangle = N + \sum_i \langle \delta_{u_i 1} \rangle \quad (4.2.11)$$

Elde edilen grafiklerin hepsi $N = 30$ modülden oluşmuş zincirler için 15×60 bir örgü de hesaplanmıştır (Bkz. Şekil 4.4). Her bir modül iki bağcık uzunluklu

olduğundan $N = 30$ modülden meydana gelmiş bir zincir 60 uzunluklu olacaktır.



Şekil 4.4: Farklı karakterlerdeki polimerlerin duvara olan izdüşümlerinin β ile değişimi. Zincir 30 modülden oluşuyor.



Şekil 4.5: Bu şekilde $\langle L \rangle - \langle r \rangle$ uzayında sıcaklığı eşit aralıklarla ($\Delta\beta = 0.2$) değiştirdiğimizde elde ettiğimiz farklı rejimler görülmüyor. Yukarıdaki grafiklerden sağdaki çekici karakterdeki yani $\kappa < 0$ zincirleri için elde edilmiştir. Soldaki ise itici zincirler içindir. Her iki grafikte de ok yönü yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa doğrudur. Şekiller, 30 modüllük (toplam uzunluğu 60 olan) zincirler için hesaplanmıştır.

Bu modelde zincirin alabileceği konfigürasyonlar sadece üç tane modülle belirleniyordu. Zincir su komşuluklarını azaltmak istiyorsa (2) ve (3) modüllerini ardarda herhangi bir şekilde sıralamalıdır. Eğer su ile etkileşim potansiyeli çekici ise yapacağı (1) modüllerini arttırmak olmalıdır. Hidrofobik etkileşimlerin baskın olduğu sıcaklık aralığında hidrofobik zincir su komşuluklarını en aza indirir. Bunu

da duvar kenarında katlı bir şekilde durarak başarır. Duvarın çekici etkisi altındaki zincir duvara yakın bir bölgeye sıkıştırılmış olarak düşünülebilir. Böyle bir durum da zincirin alabileceği konfigürasyonları kısıtladığı için entropiyi düşürücü bir etkiye sahiptir. Ancak bu modelde ara sıcaklık değerlerinde zincir duvara yakın ve katlı duruyor ve yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık rejimlerine oldukça keskin geçişler yapıyor. Her zaman için duvar kenarındaki zincirin entropi kaybı, suyun içerisinde durduğu vakit komşu su moleküllerinin kaybedecekleri toplam entropiden daha düşük bir değere sahip. Bu davranışın çok kısıtlı bir konfigürasyon kümesi üzerinden toplam yaptığımızdan olduğu düşünülebilir. Halbuki, daha sonraki hesaplarımızda bu özelliğin korunduğunu gördük. Öte yandan $\langle L \rangle$ davranışının, daha zengin konfigürasyon kümesi gözönüne alındığında, daha enteresan bir hale geldiğini gözleyeceğiz.

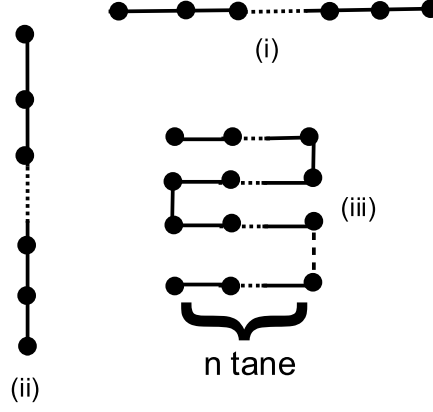
4.3 Model 2

Bir önceki bölümde zincirin kendi üzerine katlı durduğu durumları transfer matrislerini zincir elemanlarının sadece en yakın komşu etkileşimlerini içerecek şekilde yazdığımız için ihmal etmiştik. Bu bölümde tamamen katlı durumların bir alt kümesi üzerinden bölüşüm fonksiyonunu kesin sayma yöntemiyle hesabettik. Bu sayede sistemin bölüşüm fonksiyonu için bir alt sınır elde etmiş olduk. Zincirin duvarla olan etkileşimini bir önceki modelde belirtildiği gibi aldık. Fakat bu sefer zincir elemanlarının birbiriyle olan etkileşim enerjisi için, **Bölüm 3.3** de ortalama alan yaklaşıtlırımı kullanarak elde ettiğimiz değeri kullandık. Bu etkileşim potansiyelini M olarak göstereceğiz. Sistemin içinde bulunabileceği katlı durum konfigürasyonları Şekil 4.6 da gösterilmektedir.

Bu sistemin bölüşüm fonksiyonu,

$$Z = \sum_r \sum_n e^{-\beta \left[\frac{N}{n} \sum_{i=1}^n F(1, r+i) + M s(1 - \delta_{1n} - \delta_{50n}) \right]} \quad (4.3.1)$$

olacaktır. Burada toplam üzerindeki işaret n nin, N nin bir tam böleni olduğunu göstermektedir. Yukarıdaki ifadedeki s sayısı zincir üzerindeki rezidülerin birbirleriyle girdikleri en yakın ve ikinci en yakın komşu etkileşmelerinin sayısıdır, bu değer düz duran ($n = 1$ ve $n = N$) zincir durumları için sıfır iken hesaba



Şekil 4.6: Model 2 de izin verdiğimiz katlı ve açık durumlar. Kural olarak zincir uzunluğunun bölünü olan her n değeri bir konfigürasyona karşı geliyor.

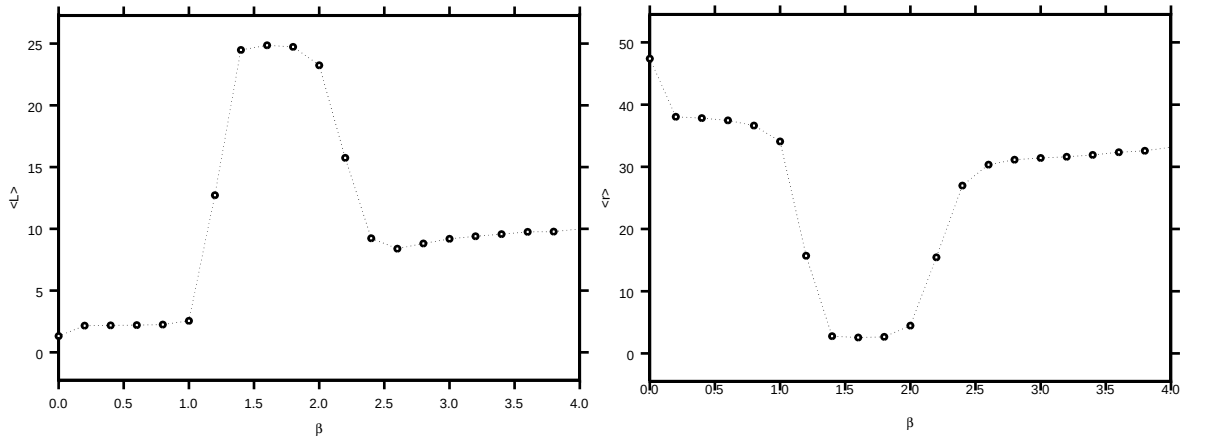
kattığımız diğer tüm katlı durumlar için aynı değerdedir. **Bölüm 3.3** de ikinci en yakın komşu etkileşmesinin bir sonraki yakın komşu etkileşmesiyle aynı olduğunu görmüştük. Böylece sistemin etkin hamiltoniyenini

$$\mathcal{H}_n = k \sum_{i=1}^n F(1, r + i) + M s (1 - \delta_{n1} - \delta_{nN}) \quad (4.3.2)$$

diye yazabiliriz. Bu sistemde polimerin uçtan uca mesafesinin duvara izdüşümünü,

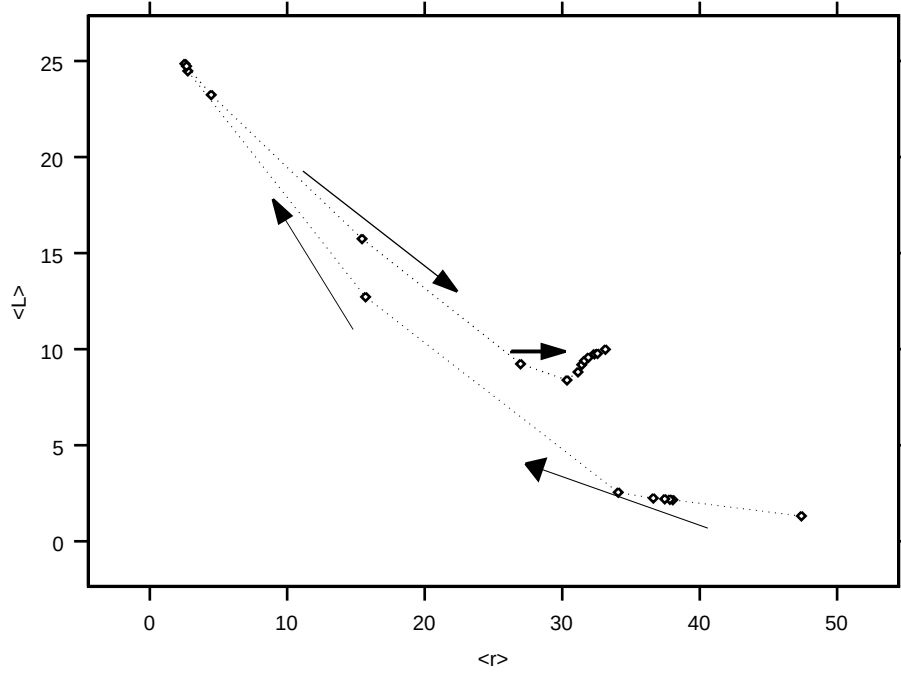
$$\langle L \rangle = \frac{1}{Z} \sum_r \sum_n \frac{N}{n} e^{-\beta \mathcal{H}_n} \quad (4.3.3)$$

olarak buluruz. Uzunluğu 50 birim olan bir zincir için elde edilen $\langle L \rangle$ ve $\langle r \rangle$ değerlerinin β ile değişimini Şekil 4.7 deki gibi bulduk. Bu modelde sadece



Şekil 4.7: Uzunluğu 50 birim olan bir zincirin duvardan olan ortalama mesafesi ve duvara olan izdüşümünün ortalama değeri.

zincirin tamamen katlı durumlarının bir alt konfigürasyonunu hesaba katmıştık.



Şekil 4.8: Yukarıda her $\Delta\beta = 0.2$ için $\langle L \rangle$ ve $\langle r \rangle$ nin aldığı değerler işaretlenmiştir. Ok yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa gidiş yönündedir.

Zincir, hidrofobik etkileşmenin etkin olduğu sıcaklık aralığında su komşuluklarını en aza indirecektir. Herhangi N uzunluklu ve n katlı zincirin duvardan uzak olduğu durumda N_k su komşuluklarının sayısı için,

$$N_k = 2\left[n + \frac{2N}{n}\right]$$

diyebiliriz. Zincirin en az su komşuluğuna sahip olduğu durumu bulmak için N_k nin türevini sıfıra eşitlediğimizde,

$$\frac{dN_k}{dn} = 2 - \frac{4N}{n^2} = 0$$

ve buradan

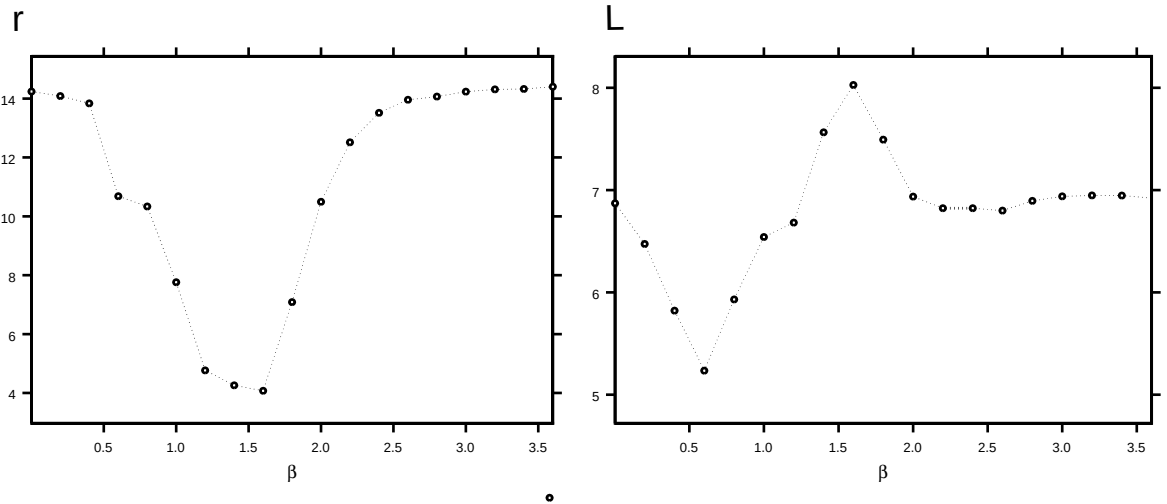
$$N_k^* = \sqrt{2}N$$

olarak elde ederiz. Biz hesaplarımızı 50 birimlik bir zincir üzerinden yapmıştık. Yukarıdaki hesaplarla elde edilen ortalama katlanıklık değeri $L = 10$ olacaktır. Şekil 4.7 de Model 2 de $\langle r \rangle$ ve $\langle L \rangle$ nin β ile nasıl değiştiği gösterilmektedir. Görüldüğü üzere düşük sıcaklık limitinde $\langle L \rangle$ de u geri yukarıda hesaplanan değere gitmekte. Ara sıcaklık değerlerinde ise hidrofobik etkileşmeler daha

baskın olduğu için zincir duvara oldukça yaklaşıyor ve duvarla olan komşuluklarını arttıracak şekilde açılıyor. Ayrıca zincirin duvara olan ortalama mesafesi için elde edilen grafiğin Model 1 dekiyle aynı formda olduğunu gördük. Şekil 4.8 deki $\langle r \rangle - \langle L \rangle$ diagramının incelenmesi ile zincirin duvar kenarındaki davranışını daha iyi anlayabiliriz. Hidrofobik etkileşimleri baskın olduğu sıcaklık aralığında zincir duvarın yanına geliyor ama tamamen adsorbe olmuyor. Bunun nedeni ise kendi rezidüleri arasındaki etkileşimlerinde çekici olması.

4.4 Bilgisayar Simülasyonu

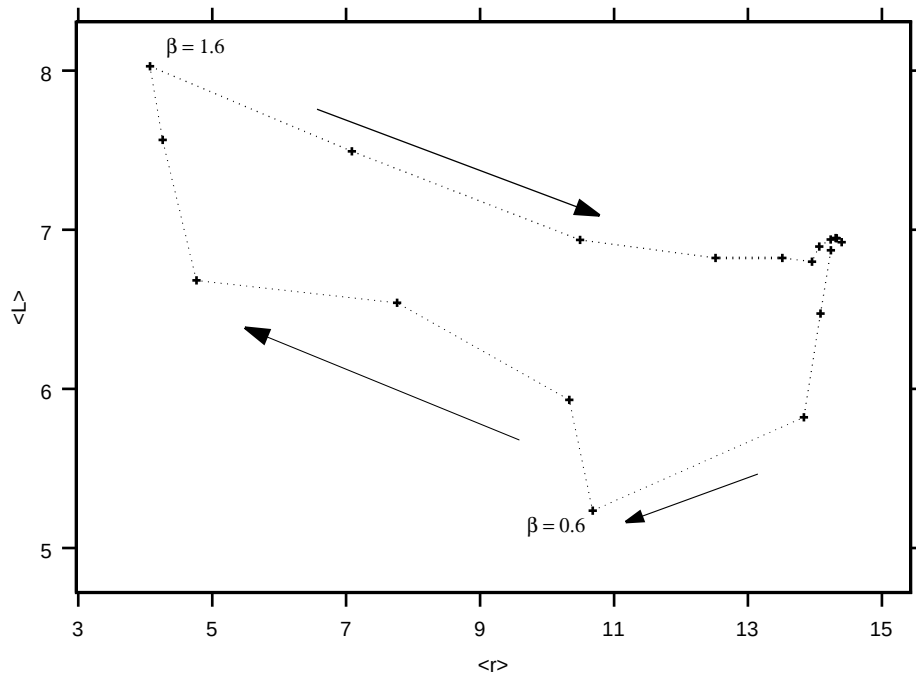
Bundan önceki bölümde denenen analitik yöntemler zincirin alabileceği tüm konfigürasyonların sadece küçük bir alt kümesinde elde edilmişti. Hidrofobik rezidülerden meydana gelmiş bir polimerin, hidrofobik duvar varlığında ve su içerisinde sergileyeceği davranışlar hakkında bilgi edinmenin bir diğer yolunu da bilgisayar simülasyonu olarak seçtik. Model 2 de tanımladığımız etkileşim potansiyelleri için zincirin kare latis üzerinde kendini kesmeyen çok sayıda konfigürasyonu üzerinden kesin sayma yöntemini kullanarak, zincirin duvara olan mesafesi ve duvara olan izdüşümünün ortalama değerlerini bulduk. Aşağıda gördüğümüz grafikler 20 uzunluklu bir zincirin 7500 konfigürasyonunu içeren bir bölüşüm fonksiyonu ile hesaplanmıştır. Zincirin duvara olan ortalama mesafesinin β ile değişimini



Şekil 4.9: Rezidü sayısı 20 olan bir zincirin 80×80 kare örgü üzerinde alabileceği 7500 konfigürasyon ile elde edilen ortalama değerler.

veren Şekil 4.9, Şekil 4.3 ve Şekil 4.7 deki benzer grafikler ile hemen hemen aynı forma sahip olması, hidrofobik etkileşmelerin baskın olduğu sıcaklık aralığında

hangi konfigürasyona sahip olursa olsun zincirin duvara yaklaşmayı tercih ediyor olması sonucuna varmamıza neden oldu. Diğer sıcaklıklarda ise duvardan uzakta durmayı tercih ediyor. Fakat zincirin duvara olan izdüşümü grafikleri için bu tip bir benzerlikten söz edemiyoruz. Bunun sebebi de analitik hesaplamalarda aldığımız konfigürasyonların zincirin tam katlı konfigürasyonlarının bir alt kümesi olması. Zincirin davranışını anlayabilmek için, Şekil 4.10 daki diagrama bakmak yararlı olacaktır.



Şekil 4.10: Grafikte ok yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa gidiş yönündedir. Noktalar $\Delta\beta = 0.2$ aralıklarla hesaplanmıştır.

Şekil 4.10 daki diagramda hidrofobik zincir bir döngü içerisinde bulunuyor. Düşük sıcaklıklarda hidrofobik duvardan uzak ve rastgele bir katlanışa sahipken sıcaklık artışıyla beraber duvara yaklaşmaya ve açılmaya başlıyor, sıcaklığın daha artmasıyla duvardan biraz uzaklaşıp daha katlı bir hal alıyor, sıcaklık artışı devam ederken hidrofobik zincir duvardan ayrılıyor ve duvardan uzak bir yerde en katlı halini alıyor, çok yüksek sıcaklıklarda ise düşük sıcaklıklar davranışına geri dönüş yapıyor. Kendini kesmeyen rastgele yürüyüş için katlılık oranıyla benzerlik taşıyan ortalama yarıçap değeri N adımdan oluşan bir yürüyüşün için N^ν olarak

verilmektedir [5], iki boyutta $\nu = 3/4$ tür. Rezidü verilmektedir [5], iki boyutta $\nu = 3/4$ tür. Rezidü hesaplamalarda yüksek ve düşük sıcaklık limitlerinde $\langle L \rangle$ değerinin yaklaşık olarak $N^{3/4}$ olduğunu gözlemledik.

5. SONUÇ

Bu çalışmada hidrofobik bir duvar ve su sistemine eklenen hidrofobik bir zincirin farklı sıcaklık aralıklarındaki davranışlarını elde etmeye çalıştık. Zincirin su aracılığı ile kendi rezidüleri ve duvarla gireceği etkileşimleri modellemek için bir boyutlu bir sistemin transfer matrisleri aracılığıyla kesin çözümünden ve ortalama alan yaklaşımları ile elde edilen etkin potansiyelden yararlandık. Hidrofobik zincirlerin sıcaklık ile olan davranışını belirlemekte kullandığımız analitik yöntemler kısıtlı birer konfigürasyon kümesinden hesab edilmiş dahi olsa, zincirin duvara olan ortalama mesafeleri için iki model de benzer sonuçlar verdi. Katlılığın derecesi ise modellerin eksik konfigürasyonlar barındırmasından dolayı o kadar birbirini tutmuyordu. Son olarak yaptığımız bilgisayar simülasyonu ile ortalama mesafe için diğer modellerde elde ettiklerimize benzer bir davranış elde ettik. Ayrıca $\langle r \rangle - \langle L \rangle$ diagramından zincirin yüksek sıcaklık ve de alçak sıcaklık davranışlarının aynı olduğunu gördük. Bu da bu çeşit hidrofobik zincirlerin belli bir sıcaklık aralığında duvar kenarında katlı hale gelip duvardan uzakta tekrar açılacağı ve bu sayede ısı transferine yol açabileceği senaryosunun doğru olabileceğini gösteriyor [4].

ÖZGEÇMİŞ

Pınar Önder Ocak 1979 da İstanbulda doğdu. Lise öğrenimini Kadıköy Kemal Atatürk Lisesinde tamamladı. 1995 – 2000 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümünü tamamladı. Şubat 2001 tarihinden beri İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde asistan olarak görev yapmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] **Frauenfelder, H., Sligar, S.G., Wolynes, P.G.**, 1991. The Energy Landscapes and Motions of Proteins, *Science*, **254**, 1598.
- [2] **Sali, A., Shakhnovich, E., Karplus, M.**, 1994. Kinetics of Protein Folding, *J. Mol. Biol.*, **235**, 1614-1636.
- [3] **Dill, K.A., et al.**, 1995. Principles of Protein Folding - A Perspective from Simple Exact Models, *Protein Science*, **4**, 561-602.
- [4] **Tüzel, E., Erzan, A.** , 2001. A Thermodynamic Model for Prebiotic RNA - Protein Co-evolution, **cond-mat/0107315 v1**.
- [5] **Netz, R.R., Andelman, D.**, Adsorbed and Grafted Polymers at Equilibrium in **Wingrave, J. A. ed.**, 2000. Oxide Surfaces, Marcel Dekker Inc., New York.
- [6] **Widom, B.**, 2001. Models of Hydrophobic Attraction *Pol. J. Chem.*, **75**, 507.
- [7] **Widom, B., Barkema, G. T.**, 2000. Model of Hydrophobic Attraction in Two and Three Dimensions, *J. Chem. Phys.*, **113**, 2349.
- [8] **Némethy, G., Scheraga, H.A.**, 1961. Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3382.
- [9] **Horne, R.A. ed.**, 1972. Water and Aqueous Solutions Structure, Thermodynamics, and Transport Processes, John Wiley & Sons, London.
- [10] **Kittel, C.**, 1986. Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc.
- [11] **Bryngelson, J.D., Billings, E.M.**, From Interatomic Interactions to Protein Structure in **Hertz, J. et al eds.**, 1997. Physics of Biological Systems, Springer, Berlin.
- [12] **Ben-Naim, A.**, 1989. Solvent-induced interactions: Hydrophobic and hydrophilic phenomena, *J. Chem. Phys.*, **90**(12), 7412.
- [13] **Ben-Naim, A.**, 1980. Hydrophobic Interactions, Plenum, New York and London.
- [14] **Canpolat, M. et al.**, 1998. Local Structural Heterogeneities in Liquid Water under Pressure, *Chem. Phys. Lett.*, **294**, 9.
- [15] **Kolomeisky, A.B., Widom, B.**, 1999. Model of the Hydrophobic Interaction, *Faraday Discuss.*, **112**, 81-89.
- [16] **Austin, R.**, Protein: Nuts and Bolts, <http://suiling.princeton.edu/notes/>.
- [17] **Bedeaux, D. ,Kopar, G.J.M., Ispolatov, S. ,Widom, B.**, 2001. Multi - particle Interaction in a Model of the Hydrodynamic Interactions, *Physica A*, **291**, 39 - 48.

- [18] **Stella, A.**, 1994. Statistical Mechanics of Random Surfaces, Vesicles and Polymers, *T. Jr. Phys.*, **18**, 224.