

Рис. 3. Топологические типы кольцевых макромолекул: тривиальный узел (а), нетривиальный узел (б), нетривиальное зацепление (с).

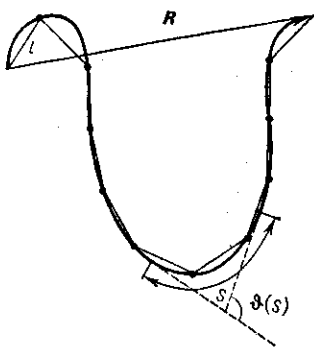


Рис. 4. К определению персистентной длины и эффективного сегмента.

системная длина  $\tilde{l}$  и эффективный (или куновский) сегмент  $l$ . Персистентная длина  $\tilde{l}$  определяет угол  $\theta(s)$  между двумя участками макромолекулы ( $s$  — расстояние между ними вдоль цепи):

$$\langle \cos \theta(s) \rangle = \exp(-s/\tilde{l}), \quad (1)$$

т. е. с ростом расстояния  $s$  усредненный косинус угла  $\theta(s)$  экспоненциально убывает,  $\tilde{l}$  — характерная длина этого убывания. На участке полимерной цепи короче  $\tilde{l}$  гибкость практически не проявляется, т. е. такой участок является практически жестким [при  $s \ll \tilde{l}$  угол  $\theta(s) \approx 0$ ]. На участках длиной  $s \gg \tilde{l}$  память о направлении цепи утрачивается, т. е. такие участки по направлению статистически независимы [ $\langle \cos \theta(s) \rangle \approx 0$ ], т. е.  $\theta(s)$  с равной вероятностью принимает любые значения.

Куновский сегмент  $l$  определяется ф-лой

$$\langle R^2 \rangle = Ll, \quad (2)$$

где  $L$  — полная контурная длина полимерной цепи,  $\langle R^2 \rangle$  — среднее квадратичное значение вектора  $R$ , соединяющего концы полимерной цепи (рис. 4). Ф-ла (2) показывает, что полимерную цепь можно представить системой свободно сочлененных друг с другом эффективных жестких сегментов длины  $l$ , число таких сегментов в цепи равно  $L/l$ .

Осн. механизмы гибкости полимерной цепи — персистентный и поворотнo-изомерный; первый осуществляется за счёт упругих деформаций (прим. деформаций валентных углов), второй — за счёт поворотов мономерных звеньев вокруг соединяющих их ковалентных  $\sigma$ -связей. Если механизм гибкости цепи персистентный и упругость её однородно распределена вдоль контура, то  $l = 2\tilde{l}$ , потому что «память» о направлении простирается от данной точки на расстояние  $\tilde{l}$  в двух направлениях цепи (для др. цепей отношение  $l/\tilde{l}$  численно так же близко к 2).

Поворотнo-изомерный механизм гибкости описывается количественно в рамках представления о дискретном наборе поворотнo-изомерных состояний каждой связи между звеньями путём сведения к одномерной модели статистической физики (типа *Изинга модели*). Реально существуют как гибкоцепные макромолекулы (рис. 5, а), существенно изгибающиеся на длинах порядка неск. мономерных звеньев (для них  $l \sim 1 \div 2$  нм), так и жесткоцепные (рис. 5, б), у которых изгибы становятся заметными лишь на значительно больших масштабах (напр., для двойной спирали ДНК  $l \approx 100$  нм). Для жесткоцепных макромолекул реальна и такая ситуация, когда полная контурная длина меньше эфф. сегмента; в таких макромолекулах

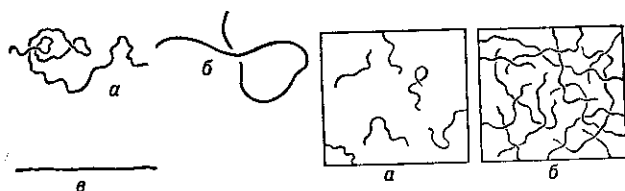


Рис. 5. Гибкоцепная (а), жесткоцепная (б) и стержнеобразная (в) макромолекулы.

Рис. 6. Сравнительная плотность макромолекул в разбавленном (а) и полуразбавленном (б) полимерных растворах.

гибкость почти не проявляется и они выглядят как практически жесткие стержни (рис. 5, в).

Ф-лы (1) и (2) справедливы только для идеальных макромолекул, т. е. таких, в которых мономерные звенья взаимодействуют только друг с другом вдоль полимерной цепи и отсутствуют т. н. объёмные взаимодействия, т. е. взаимодействия (возможно, опосредованные окружающим макромолекулу веществом) между далёкими по цепи звеньями, сближающимися при изгибах макромолекулы.

Конформация одиночной полимерной цепи. Конформация идеальной макромолекулы (см. *Конформации молекулы*) на масштабе длин, больших  $l$ , аналогична траектории случайного броуновского блуждания частицы (рис. 4); сегмент ( $l$ ) играет в этом случае роль длины свободного пробега частицы. Среднеквадратичное расстояние  $R$  между концами такой траектории пропорционально корню квадратному из числа сегментов:  $R \propto \sqrt{L/l}$ , что соответствует (2). Макромолекула в такой конформации наз. гауссовым клубком (распределение вероятностей расстояния между её концами описывается Гауссом распределением).

Конформация реальной макромолекулы существенно зависит от характера объёмных взаимодействий. Если объёмные взаимодействия сводятся к взаимному отталкиванию сближающихся звеньев (или эффекту исключения объёма — запрету для др. звеньев попадать внутрь данного звена), то макромолекула оказывается в состоянии набухшего клубка с размером  $R$ , пропорциональным  $lN^{\nu}$ , где  $\nu \approx 3/5$  — критич. показатель. Набухший клубок является сильнофлуктуирующей системой, его характеристика — показатель  $\nu$  — обладает свойством универсальности, т. е. не зависит от деталей хим. структуры, подобно критич. показателям фазового перехода 2-го рода.

В том случае, когда объёмные взаимодействия определяются в осн. притяжением между звеньями, макромолекула «конденсируется сама на себя» и принимает конформацию т. н. глобулы. В отличие от клубка (гауссова или набухшего), в объёме  $k$ -рого ср. концентрация звеньев очень мала и стремится к нулю при  $N \rightarrow \infty$ , глобула представляет собой более компактную и плотную систему, концентрация звеньев в ней не зависит от  $N$ . Однако основное принципиальное качественное различие этих конформаций заключается в характере флуктуац. подвижности их элементов: в клубке радиус корреляции порядка размеров системы, т. е. флуктуации затрагивают весь клубок как целое; в глобуле же он много меньше размера системы, флуктуации имеют локальный характер и происходят в разных частях глобулы независимо.

Внутр. структура полимерной глобулы может быть аналогична структуре любой конденсиров. системы — жидкости, кристаллич. или аморфного твёрдого тела, жидкого или пластического кристалла, однородного или расслоенного раствора, стекла и т. п. Фундам. пример П. в глобулярном состоянии — глобулярные белки. При изменении внеш. условий конформация полимерной цепи может меняться от клубковой к глобулярной и обратно, соответствующий переход клубок — глобула является фазовым переходом типа конденсации.