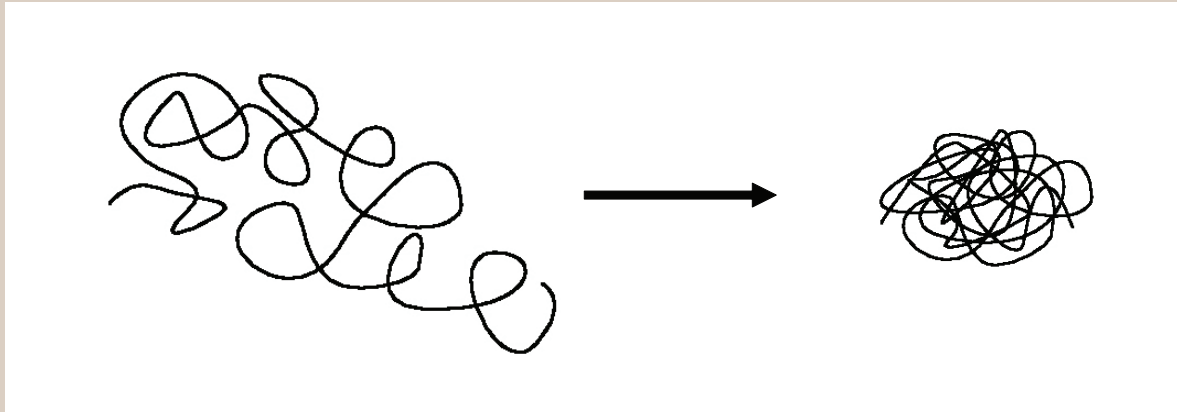


Набухание и
коллапс одиночных
полимерных цепей
и гелей.

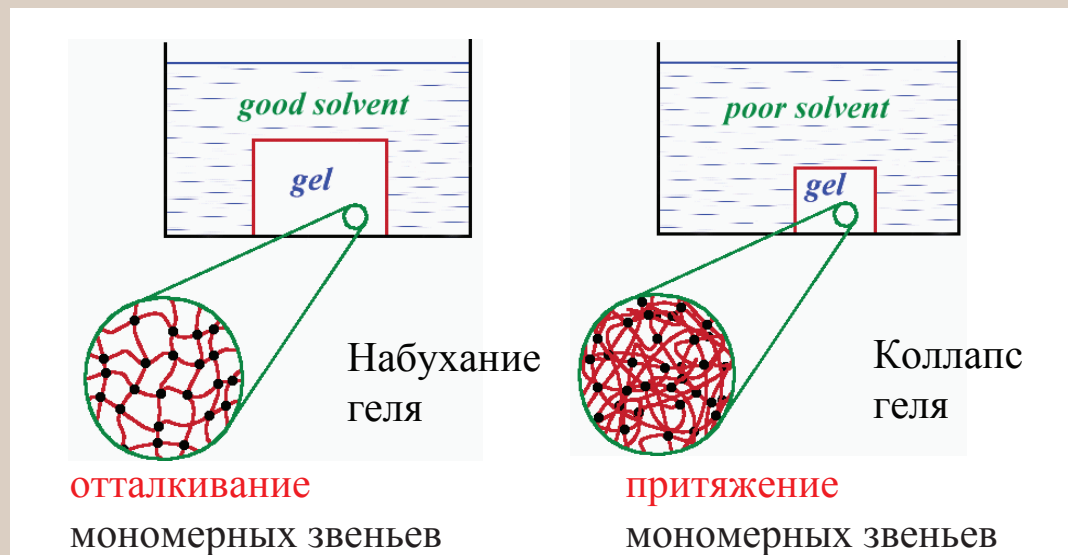
Переход клубок-глобула в одиноким полимерных цепях.



переход
клубок-глобула

Если полимерные цепи не идеальны, при их описании необходимо учитывать взаимодействие далеких по цепи звеньев (так называемые **объемные взаимодействия**). Если доминирует **отталкивание** звеньев, клубок **набухает** по сравнению с размерами идеального клубка. Если мономерные звенья **притягиваются**, полимерная цепь “**конденсируется**” на себя, образуя конформацию плотной жидкой “капли” - так называемую полимерную **глобулу**.

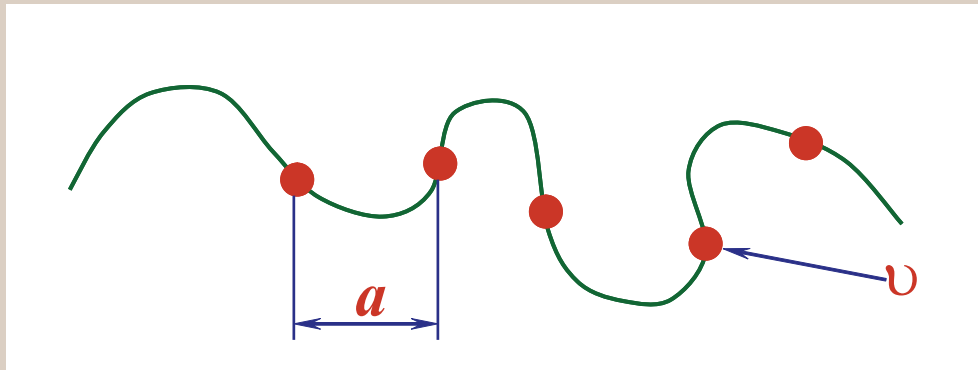
Набухание и коллапс полимерных гелей.



Гель как целое представляет собой огромную трехмерную молекулу.

Преимущество изучения гелей по сравнению с разбавленными полимерными растворами - возможность прямого **визуального наблюдения** конформационных переходов. Главный **недостаток** - очень **медленное установление равновесия** в макроскопически большом геле. Для образца размером в 1 см уравнивание занимает несколько дней. Время установления равновесия τ может быть уменьшено за счет уменьшения размера образца L , можно показать, что $\tau \sim L^2$.

Модели для изучения объемных взаимодействий: бусинки на нити.



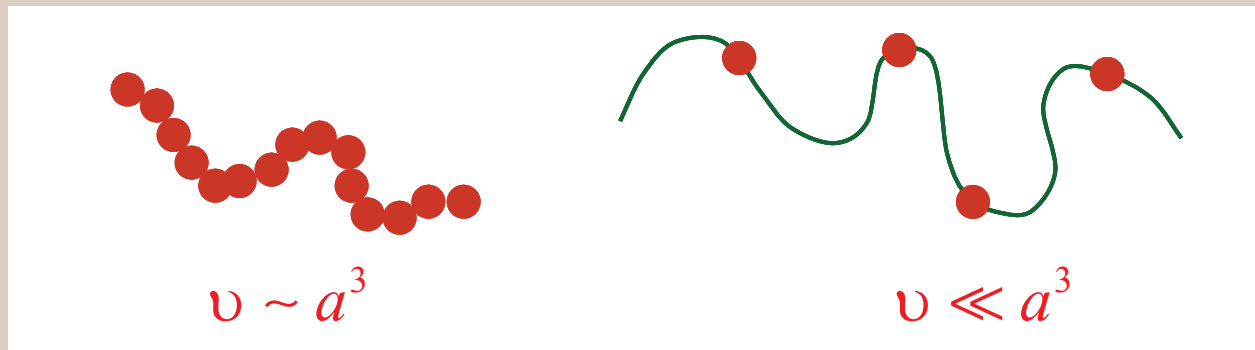
Цепь рассматривается как последовательность бусин объема u , соединенных нематериальной нитью. Связанность бусинок в цепь проявляется в том, что распределение вероятности найти следующую бусину на расстоянии \vec{r} от предыдущей задается гауссовой функцией $g(\vec{r}) = \left(2\pi a^2/3\right)^{-3/2} \exp\left(-3\vec{r}^2/2a^2\right)$

Заметим, что такое распределение эквивалентно предположению о том, что соседние бусинки связаны идеальной гауссовой пружиной.

Для любой реальной цепи можно построить эквивалентную модель бусинок на нити, если разбить ее на части в несколько раз длиннее персистентной длины и предположить, что вся масса цепи сосредоточена в разделительных точках.

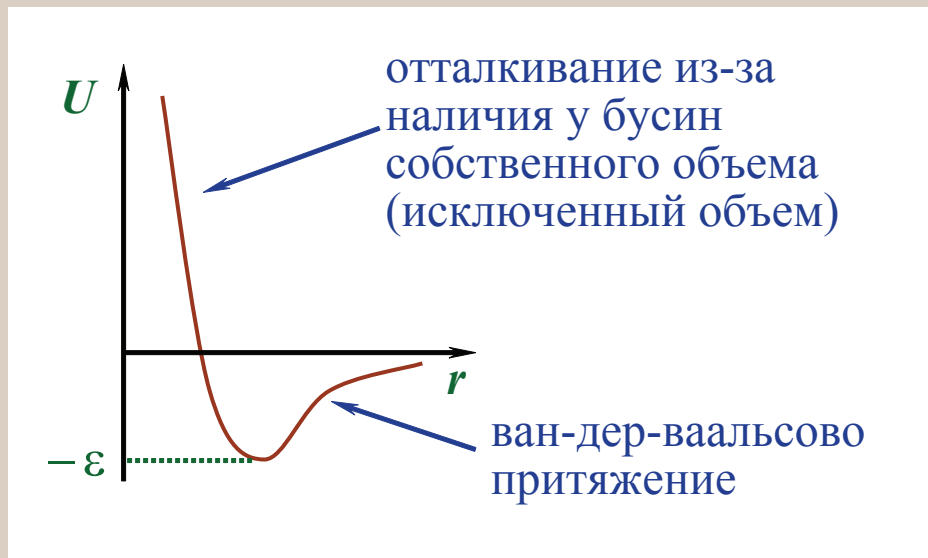
Модели для изучения объемных взаимодействий: бусинки на нити.

Возможны оба случая:



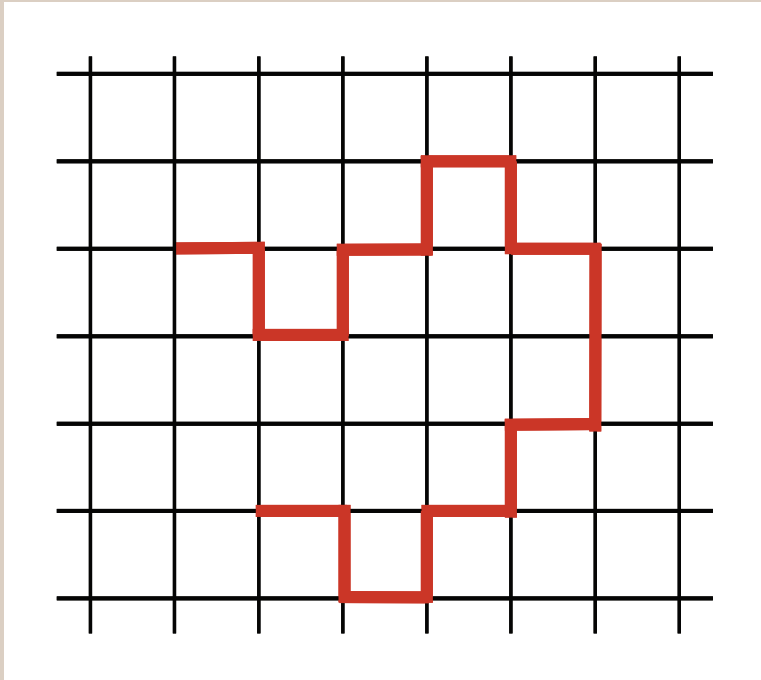
(a - среднее расстояние между соседними бусинами).

Бусины взаимодействуют между собой с потенциалом $U(\vec{r})$, его типичная форма приведена на графике:



Замечание: вообще говоря, этот потенциал перенормируется за счет наличия растворителя, так что его форма может быть значительно более сложной.

Модели для изучения объемных взаимодействий: решеточная модель.



Полимерная цепь моделируется случайным блужданием на решетке. Случайное блуждание не может посетить одну и ту же вершину более, чем один раз (условие исключенного объема), каждой паре соседних вершин, в которых находятся несоседние по цепи мономерные звенья, приписывается энергия притяжения ϵ .

Понятие Θ -температуры.

Следует заметить, что в обеих моделях:

1. При высоких значениях T отношение $\varepsilon/kT \ll 1$, и имеет значение только отталкивание звеньев. Клубок должен набухать по сравнению с “идеальными” размерами, это явление называется **эффектом исключенного объема**. В этом случае так называемый **коэффициент набухания** клубка α больше единицы:

$$\alpha^2 = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle_0} > 1$$

2. При низких значениях T отношение $\varepsilon/kT \gg 1$, т.е. доминирует притяжение. Клубок сжимается и формирует **плотную глобулу** (переход клубок-глобула).

3. Должно существовать некоторое промежуточное значение температуры T , при котором **эффекты притяжения и отталкивания компенсируются** и размеры клубка принимает невозмущенные (гауссовы) значения. Эта температура называется **Θ -температурой**.

Вириальное разложение.

Свободная энергия клубка - это сумма энергетического и энтропийного вкладов:

$$F = E - TS$$

В отличие от идеального случая, энергия E больше не равна нулю.

Вспомним, однако, что концентрация мономерных звеньев в клубке, сформированном длинной полимерной цепью, очень мала. Это позволяет нам разложить E в ряд по степеням концентрации мономерных звеньев n (так называемое **вириальное разложение**):

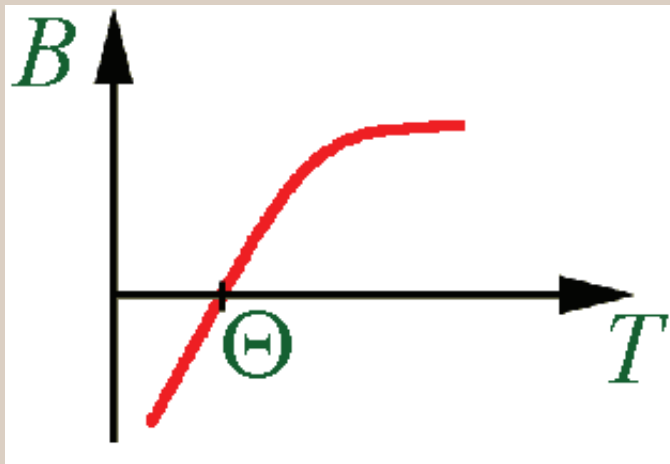
$$E = NkT (Bn + Cn^2 + \dots)$$

Здесь B , C , ... - второй, третий и т.д. **вириальные коэффициенты**; эти коэффициенты описывают двойные, тройные и т.д. взаимодействия мономерных звеньев и зависят только от потенциала взаимодействия между звеньями, например

$$B(T) = \frac{1}{2} \int [1 - \exp(-U(r)/kT)] d^3r$$

Вириальное разложение.

Из явного выражения для $B(T)$ легко видеть, что при высокой температуре ($\varepsilon/kT \ll 1$) $B \sim v$, в то время как с понижением T значение B уменьшается и достигает нуля при некоторой температуре Θ .



Типичная зависимость второго вириального коэффициента от температуры.

При $T \sim \Theta$ $B \sim v\tau$, где $\tau = \frac{T - \Theta}{T}$

При температуре, равной Θ , $B = 0$, внутренняя энергия также обращается в ноль и конформация цепи становится идеальной.

При $T > \Theta$ доминирует отталкивание и цепь набухает из-за эффекта исключенного объема, это - область **хорошего растворителя**. При $T < \Theta$ доминирует притяжение, клубок коллапсирует в глобулу, эта область называется областью **плохого растворителя**.

Замечания о понятии Θ -температуры.

1. Полная компенсация притяжения и отталкивания в Θ -точке является специфическим свойством полимеров (например, она никогда не наблюдается в газах). Это явление связано с **низкой** (в термодинамическом пределе - бесконечно низкой) **концентрацией** звеньев в полимерном клубке.
2. Доминирование отталкивания при высоких температурах ($T > \Theta$) и притяжения - при низких ($T < \Theta$) характерно для обычной формы потенциала $U(\vec{r})$. Для более сложных форм потенциала ситуация может быть более сложной: возможна обратная зависимость от температуры, а при некоторых условиях - и немонотонная зависимость с несколькими Θ -точками.

Эффект исключенного объема.

Рассмотрим полимерный клубок в **хорошем растворителе** **вдали от Θ -точки**, и вычислим, насколько клубок **набухает** за счет **исключенного объема**.

$$F = E - TS = NkTBn - TS = NkTB \frac{3N}{4\pi R^3} + \frac{3kTR^2}{2Na^2} + const$$

Во втором слагаемом мы использовали выражение для энтропии полимерного клубка, **растянутого** до размера R (см. лекцию о высокоэластичности полимеров).

Первое слагаемое - это выражение для энергии **отталкивания**, вызванного **исключенным объемом** и являющегося **причиной** набухания полимерного клубка, в то время как второе соответствует **энтропийной упругости**, стремящейся **уменьшить** набухание. Баланс этих двух факторов, определяемый минимумом свободной энергии F как функции R , и определяет равновесный размер клубка.

Эффект исключенного объема.

Свободная энергия клубка равна

$$F = kT \left(\frac{3}{4\pi} \frac{N^2}{R^3} B + \frac{3}{2} \frac{R^2}{Na^2} \right)$$

Минимизация F как функции R ($\partial F / \partial R = 0$) дает

$$-\frac{BN^2}{R^4} + \frac{R}{Na^2} = 0$$

где мы опустили все числовые коэффициенты. Таким образом,

$$R \sim (Ba^2)^{1/5} N^{3/5} \sim (\nu a^2)^{1/5} N^{3/5}$$

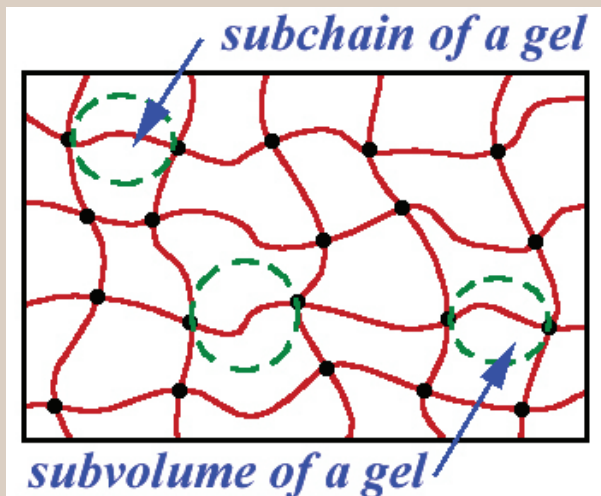
и для коэффициента набухания α

$$\alpha \sim \frac{R}{N^{1/2} a} \sim \left(\frac{\nu}{a^3} \right)^{1/5} N^{1/10} \gg 1$$

Полимерный клубок существенно набухает из-за исключенного объема. Несмотря на низкую концентрацию полимера в клубке, эффект оказывается значительным из-за **высокой восприимчивости длинных полимерных цепей.**

Набухание полимерных гелей.

Для простоты, рассмотрим гель, синтезированный в избытке растворителя. Для таких гелей **зацепления** между субцепями геля оказываются несущественными.



Набухший полимерный гель

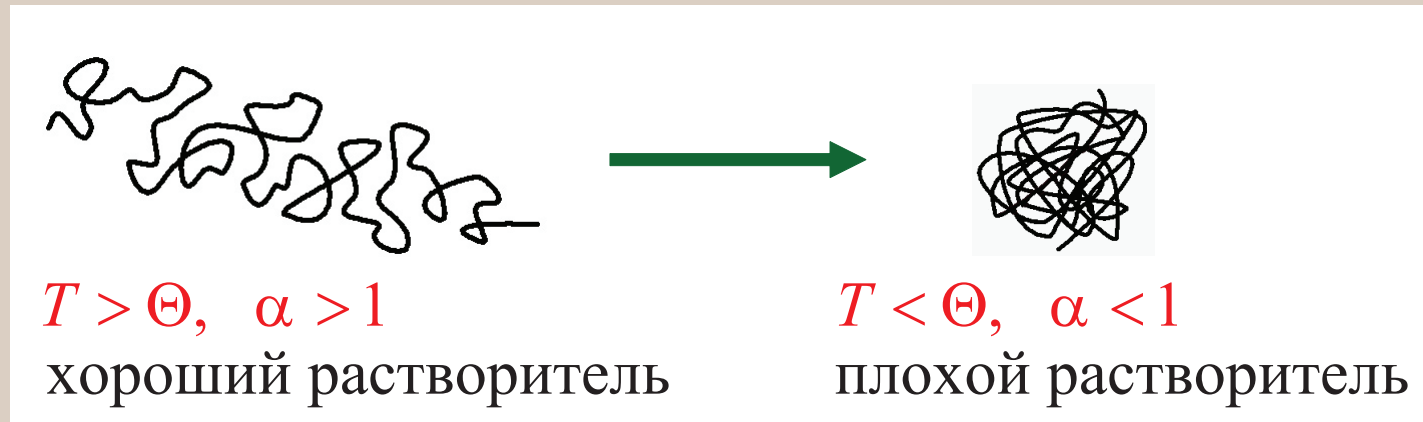
Поскольку каждая **субцепь геля набухает независимо** от остальных в своем собственном объеме:

1. **Коэффициент набухания** каждой цепи равен коэффициенту набухания **геля как целого**.
2. **Коэффициент набухания** каждой цепи равен коэффициенту набухания **изолированной цепи в хорошем растворителе**:

$$\alpha \sim \left(\nu a^{-3} \right)^{1/5} N^{1/10} \gg 1$$

Переход клубок-глобула.

Рассмотрим теперь весь диапазон температур. Когда температура опускается ниже Θ -точки, должен происходить **переход клубок-глобула** (т.е. полимерная цепь должна **коллапсировать**).



Интерес к глобулярным конформациям макромолекул вызван прежде всего биофизическими причинами: нативные конформации белков-ферментов соответствуют глобулярному состоянию. Иногда предполагают поэтому, что денатурация белков аналогична переходу клубок-глобула.

Переход клубок-глобула.

Для определения характеристик перехода клубок-глобула мы вновь обращаемся к свободной энергии клубка $F = E - TS$, однако на этот раз выражения для E и S должны быть изменены.

Энергия. Для плотной глобулы необходимо учитывать старшие вириальные коэффициенты:

$$E = NkT (Bn + Cn^2 + \dots)$$

Действительно, ниже Θ -точки слагаемое Bn соответствует притяжению, должно существовать какое-то компенсирующее отталкивание, не дающее глобуле коллапсировать неограниченно.

Роль такого отталкивания играет член Cn^2 , поскольку обычно $C \sim v^2 > 0$ в экспериментально интересной области.

Более старшие вириальные коэффициенты важны для достаточно плотных глобул, но вблизи Θ -точки ими можно пренебречь. Итак, опуская численные коэффициенты, имеем

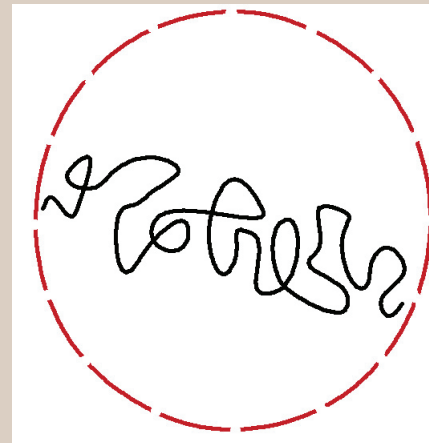
$$E = NkT \left(\frac{BN}{R^3} + \frac{CN^2}{R^6} \right)$$

Переход клубок-глобула.

Энтропия. Мы должны теперь учесть не только растяжение, но и сжатие цепей.

Для растянутого клубка

$$R \gg N^{1/2}a$$
$$S = -\frac{3kR^2}{2Na^2} \sim -\frac{R^2}{Na^2}$$



Для сжатой глобулы

$$R \ll N^{1/2}a$$
$$S = -k \frac{N}{g} \sim -k \frac{Na^2}{R^2}$$



Субцепь между двумя “столкновениями” с поверхностью глобулы (ее длина g удовлетворяет $ga^2 \sim R^2$, $g \sim R^2/a^2$) практически свободна. Каждое столкновение с поверхностью соответствует потере энтропии порядка k .

Переход клубок-глобула.

Можно записать **интерполяционную формулу** для энтропии, верную по порядку величины во всей области промежуточных значений α :

$$S = -k \left(\frac{R^2}{Na^2} + \frac{Na^2}{R^2} \right)$$

Таким образом, свободная энергия записывается в виде

$$F = E - TS = NkT \left(\frac{BN}{R^3} + \frac{CN^2}{R^6} \right) + kT \left(\frac{R^2}{Na^2} + \frac{Na^2}{R^2} \right)$$

Минимизация F как функции R ($\partial F / \partial R = 0$) дает

$$\frac{R^5}{Na^2} - RN a^2 - \frac{CN^3}{R^3} = BN^2$$

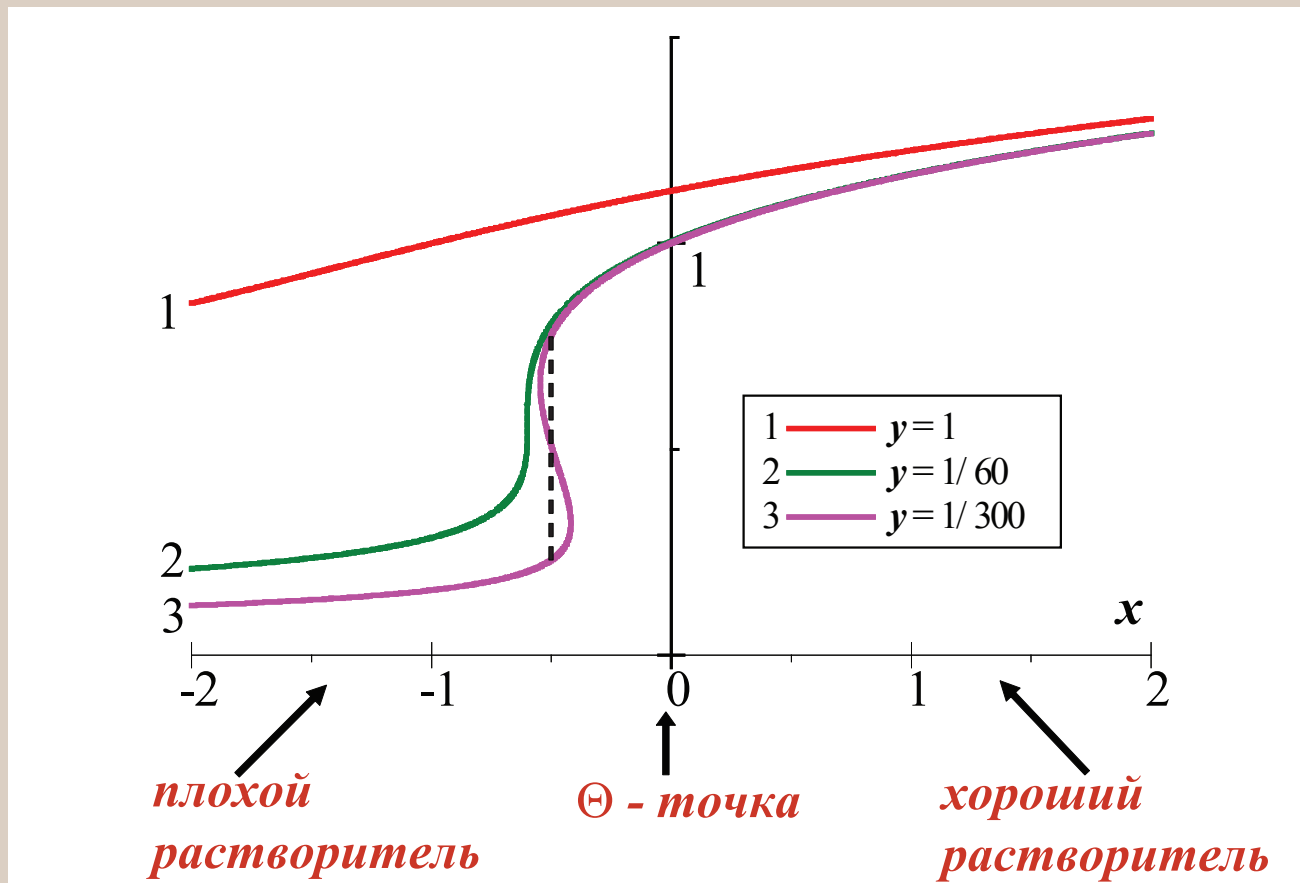
Переход клубок-глобула.

Перепишем это уравнение в новых безразмерных переменных

$$\alpha^2 = R^2 / Na^2; \quad y = C/a^6 \sim v^2/a^6; \quad x = BN^{1/2}/a^3 \sim v\tau N^{1/2}/a^3$$

Окончательный результат:

$$\alpha^5 - \alpha - y/\alpha^3 = x$$



Выводы.

1. Переход клубок-глобула происходит при $x \sim 1$, т.е. при $N^{1/2} \nu |\tau| / a^3 \sim 1$ или $|\tau| \sim a^3 / (\nu N^{1/2}) \ll 1$, лишь немного ниже Θ -точки. Другими словами, достаточно **очень слабого притяжения** между звеньями, чтобы вызвать конденсацию полимера в глобулу (для газов такое утверждение неверно). Причина: поскольку мономерные звенья связаны в цепь, они **не могут двигаться независимо**, полимерный клубок очень **беден энтропией**.
2. При $y \ll 1$ коллапс цепи происходит скачком, в то время как при $y \sim 1$ он происходит непрерывным образом. Значение y зависит от ν/a ($y \sim \nu^2/a^6$). $\nu \ll a^3$ соответствует $y \ll 1$ и жестким цепям, в то время как $\nu \sim a^3$ соответствует $y \sim 1$ и гибким цепям. Действительно, можно показать, что $C \sim d^3 l^3$, $a \sim l$ и поэтому $y = C/a^6 \sim d^3/l^3$. Итак, для жестких цепей переход клубок-глобула происходит скачком, а для гибких - непрерывным образом.

Выводы.

3. В пределе малых α и $B < 0$ (т.е. в глобулярной области) равновесный размер глобулы определяется балансом следующих двух слагаемых:

$$-\frac{CN^3}{R^3} = BN^2$$

Поэтому, размер глобулы равен

$$R^3 = -\frac{CN}{B} \quad \text{or} \quad R = (C/|B|)^{1/3} N^{1/3}$$

Объемная доля мономерных звеньев в глобуле

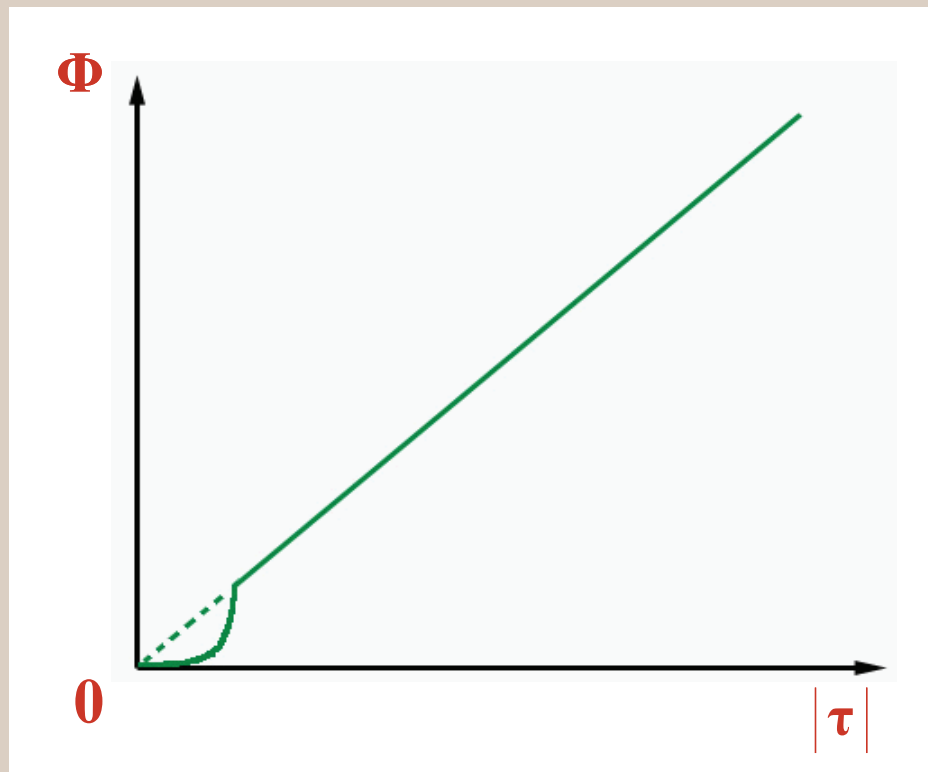
$$\Phi = \nu = \frac{N}{R^3} \nu = \frac{|B|}{C} \sim \frac{\nu \nu |\tau|}{\nu^2} \sim |\tau|$$

Итак, для глобулы $R \sim N^{1/3}$ (ср., $R \sim N^{1/2}$ для идеального клубка и $R \sim N^{3/5}$ для клубка с исключенным объемом).

Выводы.

3. Вдали от Θ -точки ($|\tau| \sim 1$) объемная доля мономерных звеньев в глобуле, вообще говоря, не мала. Глобула - это **плотная жидкая капля**.

Глобула **набухает** при приближении к Θ -точке (и к точке перехода клубок-глобула), так что описание в терминах ***B*** и ***C*** верно только вблизи точки перехода.

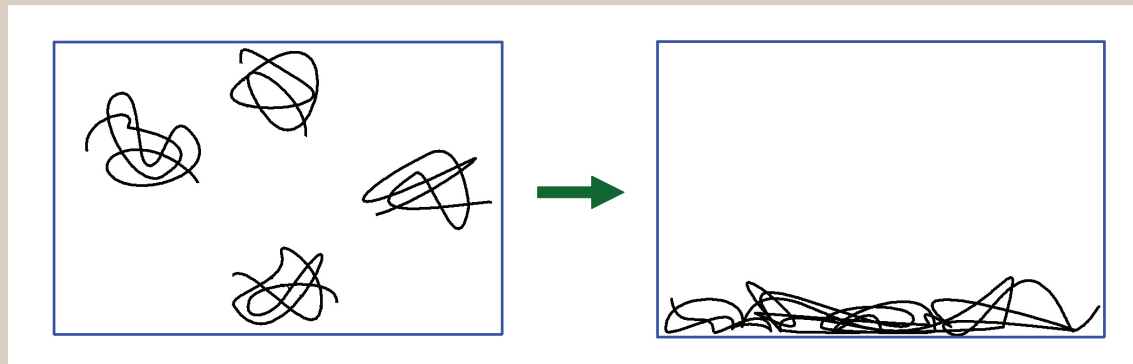


Объемная доля мономерных звеньев в глобуле как функция приведенной температуры.

Выводы.

4. Переход клубок-глобула наблюдался экспериментально во многих полимерных системах. Очень удобной системой для его наблюдения является раствор полистирола в циклогексане, поскольку Θ -температура в этом случае равна $\Theta = 35 \text{ C}^\circ$.

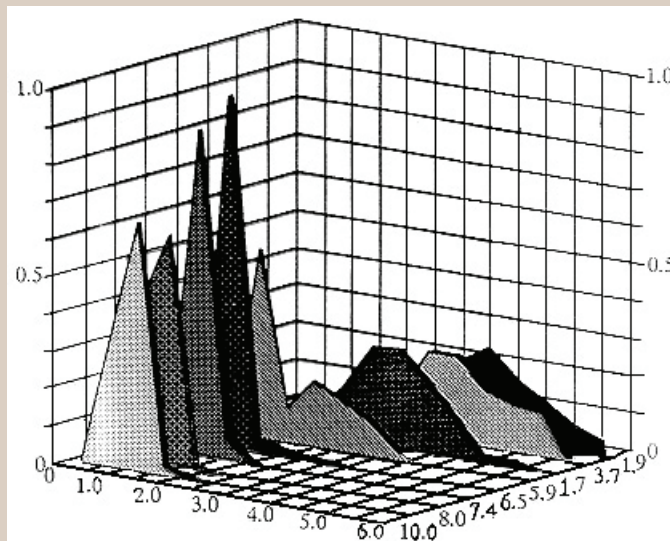
Основная трудность при экспериментальном наблюдении перехода клубок-глобула состоит в наличии конкурирующего процесса межмолекулярной агрегации и **выпадения полимера в осадок**. Чтобы обойти эту сложность, концентрация полимера в растворе должна быть чрезвычайно низкой (например, типичные концентрации, при которых наблюдается переход клубок-глобула в системе полистирол-циклогексан по порядку величины равны 10^{-4} г/л).



Выпадение осадка в полимерной системе.

Выводы.

5. Очень интересные возможности для экспериментального изучения перехода клубок-глобула (в частности, в молекулах ДНК) предоставляет метод **флуоресцентной оптической микроскопии**, допускающий прямую визуализацию перехода. Этот метод позволяет работать при очень низких концентрациях полимера (вплоть до 10^{-5} г/л), решая таким образом проблему агрегации цепей. В экспериментах с ДНК наблюдается **бимодальность** распределения цепей по размерам, которая указывает на **фазовый переход первого рода**, в полном соответствии с теорией (поскольку ДНК - жесткоцепная молекула).



Гистограмма распределения ДНК по размерам как функция концентрации полиэтиленоксида - агента, ухудшающего качество растворителя.