

Теория поступательного трения гибких цепных макромолекул, естественно, более сложна. Она строится на тех же основаниях, что и теория вязкости, — в обоих случаях речь идет о гидродинамике. Измерения диффузии позволяют найти статистические линейные размеры макромолекул [48].

§ 3.7. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Богатую информацию о макромолекулах — об их молекулярном весе, размерах и форме — дает исследование *рассеяния света*. Рассеяние света — важнейшее явление молекулярной оптики, изучение которого позволяет получать ценные и разнообразные сведения о строении и свойствах молекул, жидкостей и твердых тел [62, 63].

Совершенно однородная среда не должна рассеивать света — вторичные световые волны, излучаемые электронами молекул, возбужденными падающей волной, когерентны и гасят друг друга по всем направлениям, кроме разрешенных законами геометрической оптики. Однако в любой среде всегда имеются флуктуации — отклонения от равномерного распределения положений и ориентаций молекул. Свет рассеивается на флуктуациях плотности и флуктуациях ориентаций в газах и жидкостях, на флуктуациях концентраций в растворе.

Под действием электрического поля световой волны E_0 в объеме вещества \tilde{V} , малом по сравнению с λ^3 , где λ — длина световой волны, индуцируется диполь, излучающий вторичные волны. Электрическое поле вторичной волны в точке, находящейся на расстоянии r от диполя, выражается формулой

$$E_{\theta} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2 r} p \sin \theta, \quad (3,91)$$

где $p = |\mathbf{p}|$ — величина индуцированного дипольного момента, θ — угол между векторами \mathbf{r} и \mathbf{p} (т. е. E_0). Дипольный момент объема \tilde{V} равен

$$\mathbf{p} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \tilde{V} \mathbf{E}_0, \quad (3,92)$$

где $\varepsilon = n^2$ — квадрат показателя преломления вещества. При наличии флуктуаций

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon} + \Delta\varepsilon \quad (3,93)$$

и

$$\mathbf{p} = \mathbf{p} + \Delta\mathbf{p} = \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{4\pi} \tilde{V} \mathbf{E}_0 + \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} \tilde{V} \mathbf{E}_0. \quad (3,94)$$

Так как рассеяние определяется только флуктуациями, величина напряженности электрического поля световой волны, рассеянной объемом \tilde{V} , равна

$$E_{\theta}^s = \frac{4\pi^2}{\lambda^2 r} \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} E_0 \tilde{V} \sin \theta \quad (3,95)$$

и для измеряемой интенсивности рассеянного излучения получим

$$J_{\theta} = \overline{(E_{\theta}^s)^2} = \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} \overline{(\Delta \epsilon)^2} \tilde{V}^2 J_0 \sin^2 \theta, \quad (3,96)$$

где J_0 — интенсивность падающего света. Флуктуация ϵ , т. е. показателя преломления n , выражается через флуктуацию плотности ρ или числа частиц N в объеме \tilde{V} :

$$\Delta \epsilon = \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \Delta \rho = \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \bar{\rho} \frac{\Delta N}{N}, \quad (3,97)$$

так как $\Delta \rho = \bar{\rho} \Delta N / N$.

Весь рассеивающий объем V состоит из большого числа микроскопических объемов \tilde{V} и суммарное поле рассеянного света складывается из полей, создаваемых этими объемами \tilde{V} . Суммарная интенсивность представится средним значением квадрата суммарной напряженности. Средний квадрат флуктуации ΔN равен [62]

$$\overline{(\Delta N)^2} = \bar{N}.$$

После несложных преобразований получаем суммарную интенсивность

$$J_{\theta}^{(s)} = \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \bar{\rho} \right)^2 \frac{V}{N_1} J_0, \quad (3,98)$$

где N_1 — число частиц в единице объема.

Для газа $\epsilon - 1 = n^2 - 1 = \text{const} \cdot \bar{\rho}$, следовательно,

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} = \frac{\epsilon - 1}{\bar{\rho}} = \frac{n^2 - 1}{\bar{\rho}} \approx \frac{2(n - 1)}{\bar{\rho}}. \quad (3,99)$$

Для естественного падающего света получаем

$$J_{\theta} = \frac{2\pi^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \theta) (n - 1)^2 \frac{V}{N_1} J_0, \quad (3,100)$$

где θ — угол между направлениями падающего и рассеянного света. Это — формула Рэлея. Полную интенсивность света, рассеянного по всем направлениям объемом газа V , найдем, проинтегрировав выражение (3,100) по поверхности сферы радиуса r :

$$J^{(s)} = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} (n - 1)^2 \frac{V}{N_1} J_0. \quad (3,101)$$

Вследствие рассеяния свет, проходящий через слой вещества толщиной l , ослабляется по закону

$$J = J_0 \exp(-\chi l), \quad (3,102)$$

где χ — коэффициент мутности, равный отношению интенсивности света, рассеянного единицей объема, к интенсивности падающего света

$$\chi = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} \frac{(n-1)^2}{N_1}. \quad (3,103)$$

Рассеяние света удобно характеризовать приведенной интенсивностью, или отношением Рэля R_θ :

$$R_\theta = \frac{J_\theta r^2}{J_0 V} = \frac{2\pi^2 (n-1)^2}{\lambda^4 N_1} (1 + \cos^2 \theta); \quad (3,104)$$

тогда для χ получим

$$\chi = \frac{16\pi}{3} \frac{R_\theta}{(1 + \cos^2 \theta)}. \quad (3,105)$$

Перейдем от газа к раствору. Формула, эквивалентная (3,104), имеет вид (см. [48, 62])

$$R_\theta = \frac{2\pi^2 n_0^2 (n - n_0)^2}{\lambda^4 N_1} (1 + \cos^2 \theta), \quad (3,106)$$

где n , n_0 — показатели преломления раствора и чистого растворителя соответственно. Выразим n и N_1 через весовую концентрацию c . Имеем

$$N_1 = \frac{c N_A}{M}, \quad \frac{n - n_0}{c} = \frac{dn}{dc}$$

и

$$R_\theta = \frac{2\pi^2 n_0^2 c M}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{2} H c M (1 + \cos^2 \theta), \quad (3,107)$$

где

$$H = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2, \quad (3,108)$$

и для коэффициента мутности находим

$$\chi = \frac{8\pi}{3} H c M. \quad (3,109)$$

Таким образом, зная n , n_0 и c и измерив коэффициент мутности, т. е. потерю света на рассеяние, можно определить м. в. M растворенного вещества.

Однако аналогия с газом, на которой основывается переход от (3,104) к (3,106), справедлива лишь для разбавленного идеального раствора, в котором флуктуации в малых объемах V независимы друг от друга. В реальных растворах макромолекул набухание клубков приводит к взаимодействию между центрами рассеяния, зависящему от концентрации. В этом случае уже

нельзя положить $\overline{(\Delta N)^2} = \bar{N}$ (см. стр. 157) и для расчета R_θ или χ нужно воспользоваться теорией Эйнштейна, объясняющей рассеяние света жидкостью [62, 64]. Вместо (3,106) теория дает для неидеального раствора

$$R_\theta = \frac{2\pi^2 n_0^2 c (1 + \cos^2 \theta)}{\lambda^4 N_A \frac{d}{dc} (\Pi/RT)} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 = Hc \frac{1 + \cos^2 \theta}{2 \frac{d}{dc} (\Pi/RT)}, \quad (3,110)$$

где Π — осмотическое давление. Согласно (3,67)

$$R_\theta = \frac{1}{2} Hc (1 + \cos^2 \theta) \frac{1}{1/M + (2B/RT)c + \dots} \quad (3,111)$$

и

$$\chi = \frac{8\pi}{3} Hc \frac{1}{1/M + (2B/RT)c + \dots},$$

или

$$\frac{8\pi}{3} \frac{Hc}{\chi} = \frac{1}{M} + \frac{2B}{RT} c + \dots \quad (3,112)$$

Определение M требует измерений χ и H для ряда концентраций c . Экстраполяция к $c \rightarrow 0$ кривой зависимости Hc/χ от концентрации дает средневесовое значение м. в. для полидисперсного полимера

$$M_w = \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (3,113)$$

(ср. с (3,66)).

Такой метод определения молекулярного веса, разработанный Дебаем [65], тем точнее, чем больше м. в. В этом смысле метод светорассеяния имеет преимущества перед осмометрическим (см. § 3.6). Описание ряда нефелометров — приборов для измерения мутности среды χ , приведено в [48].

Изложенная теория относится к частицам, размеры которых много меньше длины волны λ . Если это условие не выполняется, то необходимо учесть разность фаз вторичных световых волн, испускаемых разными точками частицы. Волны, рассеиваемые частицей, интерферируют, вследствие чего суммарная интенсивность рассеянного света уменьшается. Изменяется угловое распределение рассеяния — в формулах для интенсивности появляется дополнительный множитель, сложная функция $P(\theta)$, асимметричная относительно θ . Интенсивность света, рассеянного вперед, больше, чем рассеянного назад, — наблюдается эффект

Ми. Его легко истолковать. На рис. 3.16 изображена рассеивающая частица. На эквивалентные рассеивающие элементы A и B падают параллельные лучи S_1A и S_2B . Пути, проходимые лучами до точки P_1 , находящейся за частицей, S_1AP_1 и S_2BP_1 неодинаковы. $S_1A < S_2B$, но $AP_1 > BP_1$, и поэтому полная разность хода невелика. Напротив, в точке P_2 , расположенной перед частицей, $S_2B > S_1A$ и $BP_2 > AP_2$. Следовательно, разность хода здесь больше и интерференционное гашение рассеянного света сильнее. Теория эффекта Ми основывается на рассмотрении

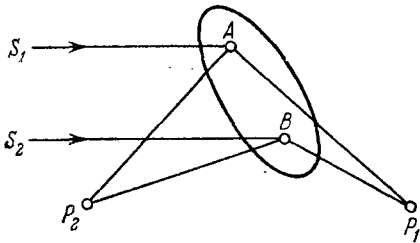


Рис. 3.16. К объяснению эффекта Ми.

дифракционных явлений [62, 66]. Теория дает для сферических частиц радиуса r формулу, выведенную еще Рэлеем,

$$P(\theta) = \left[\frac{3}{z^3} (\sin z - z \cos z) \right]^2, \quad (3,114)$$

где $z = (4\pi r/\lambda) \sin 1/2\theta$. Этим выражением можно пользоваться при оптическом исследовании глобулярных белков.

Для палочкообразных жестких частиц длины L , много большей их поперечника,

$$P(\theta) = \frac{1}{y} \text{si}(2y) - (\sin y/y)^2, \quad (3,115)$$

где

$$y = \frac{2\pi L}{\lambda} \sin 1/2 \theta, \quad \text{si}(2y) = \int_0^{2y} \frac{\sin t}{t} dt.$$

Наконец, функция $P(\theta)$ для статистического гауссова клубка, впервые полученная Дебаем [60], имеет вид

$$\left. \begin{aligned} P(\theta) &= \frac{2}{x^2} (e^{-x} + x - 1), \\ x &= \frac{8\pi^2}{3} \frac{\bar{h}^2}{\lambda^2} \sin^2 1/2\theta. \end{aligned} \right\} \quad (3,116)$$

Все эти формулы являются частными случаями общего выражения

$$P(\theta) = \frac{J_0}{J_0} = \frac{1}{N^2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \frac{\sin \mu r_{pq}}{\mu r_{pq}}, \quad (3,117)$$

где

$$\mu = \frac{4\pi}{\lambda} \sin 1/2\theta, \quad (3,118)$$

r_{pq} — расстояние между p -м и q -м излучателями в частице, N — общее их число. Двойное суммирование производится по всем излучателям. Для твердых частиц суммирование заменяется интегрированием. Для гибкой цепи выражение, стоящее под знаком двойной суммы, должно быть усреднено по всем конформациям, и в результате получается (3,116).

Так как во всех случаях функция $P(\theta)$ содержит геометрические параметры (r, L, h^2) , ее определение, т. е. изучение асимметрии рассеяния, позволяет найти размеры и форму макромолекулы. Как показал Дебай, при разложении функции $P(\theta)$, в ряд по μ вблизи $\mu = 0$

$$P(\theta) = 1 - a_1\mu^2 + a_2\mu^4 - \dots \quad (3,119)$$

коэффициент a_1 характеризует средние размеры частицы при любой ее форме. Расчет показывает, что

$$a_1 = 1/3\bar{r}^2, \quad (3,120)$$

где \bar{r}^2 — средний квадрат радиуса частицы. Для гауссова клубка

$$\bar{r}^2 = 1/6\bar{h}^2. \quad (3,121)$$

Исходя из этого вида угловой функции $P(\theta)$, Зимм предложил так называемый метод двойной экстраполяции [67], позволяющий определять из данных по светорассеянию и молекулярный вес, и размеры частиц. Производится измерение интенсивности рассеянного света для ряда концентраций c и углов рассеяния θ . Строится график зависимости величины cH/R_θ от аргумента $\sin^2 1/2\theta + kc$, где k — постоянная, подобранная так, чтобы kc_{\max} имело порядок нескольких единиц. На графике получаются два семейства параллельных прямых (или кривых, если в (3,119) нельзя пренебречь членами, следующими за $a_1\mu^2$). Прямые одного семейства изображают зависимость Hc/R_θ от c при различных значениях $\sin^2 1/2\theta$, прямые другого семейства — зависимость Hc/R_θ от $\sin^2 1/2\theta$ при различных значениях c . В самом деле, аналогично (3,107) для больших молекул

$$R_\theta = HcM \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} P(\theta) \quad (3,122)$$

и

$$M = \left(\frac{cH(1 + \cos^2 \theta)}{2R_\theta} \right)_{\substack{c=0 \\ \theta=0}}^{-1}, \quad (3,123)$$

т. е. M определяется по точке пересечения прямых (кривых) $c = 0$ и $\theta = 0$, лежащей на оси ординат. Размеры частицы дает начальный наклон графика зависимости $(Hc/R_\theta)_{c=0}$ от величины

$\sin^2 \frac{1}{2} \theta + kc$. На рис. 3.17 показан график Зимма для растворов фракции поли-2,5-дихлорстирола в диоксане ($M = 167 \cdot 10^6$).

Подробное описание экспериментальных методов и дальнейшие подробности теории приведены в [48, 53, 68, 87].

Ценную информацию о структуре макромолекул дает исследование диффузного рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами в разбавленных растворах полимеров [58, 69—71] (см. стр. 281).

Обратимся теперь к *динамооптическому эффекту*, или *эффекту Максвелла*. Этот эффект сводится к двойному лучепреломлению в потоке жидкости. Двойное лучепреломление возникает,

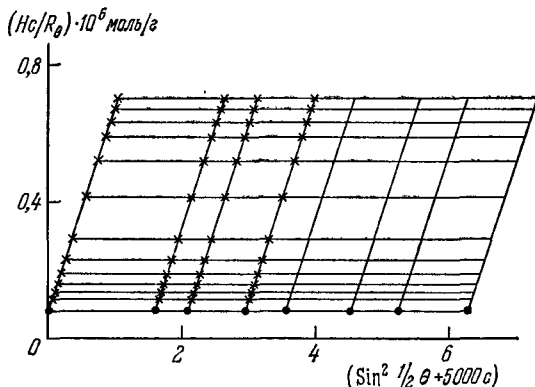


Рис. 3.17. График Зимма.

если в потоке имеется градиент скорости, т. е. при механической деформации жидкой среды. При ламинарном течении жидкости с постоянной скоростью деформации нет, жидкость перемещается как целое.

При изучении явления обычно применяется динамооптиметр — установка, состоящая из двух коаксиальных цилиндров, причем внутренний цилиндр (ротор) вращается, увлекая за собой жидкость, находящуюся между двумя цилиндрами. В жидкости устанавливается радиальный градиент скорости — слой, примыкающий к стенке ротора, движется быстрее всего, слой, примыкающий к стенке неподвижного цилиндра, неподвижен. Рассмотрим прежде всего, как ориентируются в поле градиента скорости жесткие частицы. Теория явления подробно изложена в [48, 62] (см. также [24]).

Допустим, что частица представляет собой стержень длины L . Ламинарный поток жидкости направлен вдоль оси x , скорость потока u имеет постоянный градиент вдоль оси y , т. е. $g = du/dy$. Ограничимся двумерной задачей (рис. 3.18). Если начало си-

стемы координат (x, y) совпадает с центром стержня, который сам поступательно движется в потоке, то скорость потока относительно центра стержня равна

$$u = u_x = gy. \quad (3,124)$$

Относительная скорость потока вблизи любой точки A стержня, находящейся на расстоянии l от его центра, составляет (см. рис. 3.18) $u_A = gl \sin \varphi$. Компонента этой скорости вдоль длинной оси частицы равна $u_1 = u_A \cos \varphi = \frac{1}{2}gl \sin 2\varphi$, а компонента, перпендикулярная к стержню, равна $u_2 = u_A \sin \varphi = gl \sin^2 \varphi$. Тангенциальные составляющие u_1 стремятся растянуть или сжать частицу в зависимости от знака φ . Нормальные составляющие u_2 поворачивают частицу, так как силы вязкости создают вращающий момент, приводящий частицу во вращательное движение с угловой скоростью ω . Значение ω найдем, пренебрегая инерцией, из условия совпадения линейной скорости концов стержня с нормальной составляющей скорости жидкости

$$\frac{1}{2}L\dot{\varphi} = \frac{1}{2}Lg \sin^2 \varphi,$$

где L — длина стержня. Следовательно,

$$\omega = \dot{\varphi} = g \sin^2 \varphi. \quad (3,125)$$

Так как $\dot{\varphi}$ зависит от φ , то вращение происходит неравномерно. Через достаточно продолжительное время стержень установится вдоль оси потока x . Но на частицу действует еще и броуновское тепловое движение. В рассмотренном двумерном случае стационарное распределение частиц по углам φ характеризуется функцией $f(\varphi)$ ($f(\varphi)d\varphi$ — относительное число частиц, ориентированных в интервале углов от φ до $\varphi + d\varphi$). Условие стационарности распределения имеет вид

$$f\dot{\varphi} + D_r \frac{\partial f}{\partial \varphi} = \text{const}, \quad (3,126)$$

где D_r — коэффициент вращательной диффузии. Если диффузия имеет преимущественное значение, то f мало отличается от $f_0 = (2\pi)^{-1}$, т. е. от равномерного распределения по направлениям. Ищем решение (3,126) в виде

$$f = f_0 + f_1,$$

где $f_1 \ll f_0$. Имеем

$$f_0\dot{\varphi} + D_r \frac{\partial f_1}{\partial \varphi} = C - f_1\dot{\varphi} \approx C,$$

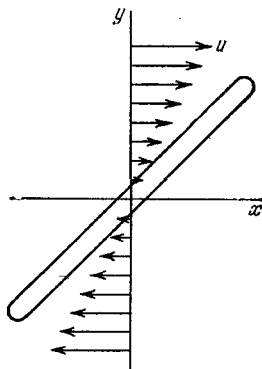


Рис. 3.18. К объяснению эффекта Максвелла.

и, согласно (3,125),

$$f_0 g \sin^2 \varphi + D_r \frac{\partial f_1}{\partial \varphi} = C.$$

Интегрируя, находим

$$f_1 = \left(\frac{C}{D_r} - \frac{f_0 g}{2D_r} \right) \varphi + \frac{f_0 g}{4D_r} \sin 2\varphi.$$

Так как возмущение функции распределения f_1 не должно меняться при замене φ на $\varphi + 2\pi$, первый член этого выражения равен нулю, и мы получаем $C = \frac{1}{2} f_0 g$. Таким образом,

$$f = f_0 \left(1 + \frac{g}{4D_r} \sin 2\varphi \right). \quad (3,127)$$

Максимум функции f соответствует $\varphi = 45^\circ$. Из феноменологического рассмотрения деформации жидкости также следует, что главное направление тензора деформации составляет угол 45° с направлением градиента скорости.

Решение задачи в общем трехмерном случае без ограничения малостью g по сравнению с D_r , естественно, более сложно (см. [62]). Расчет показывает, что при $D_r \gg g$ частица располагается в плоскости xy , в которой лежат направления потока и градиента, и ориентируется по-прежнему под углом 45° к направлению потока. Напротив, при $D_r \ll g$ частица ориентируется вдоль потока.

Если частицы малы, то D_r в реальных случаях всегда значительно больше g . Для макромолекул это условие может не соблюдаться, и угол ориентации оказывается зависящим от размеров и формы частицы. Очевидно, что описанные явления происходят только в жидкости, содержащей несферические частицы.

Жидкость, содержащая анизотропные ориентированные частицы, обладает двойным лучепреломлением — она подобна двухосному кристаллу. Двойное лучепреломление измеряется в направлении z , параллельном оси динамооптиметра. Конечная причина двойного лучепреломления — анизотропия поляризуемости частицы. Для твердых эллипсоидов вращения с отношением большой и малой осей, равным b , теория дает для двойного лучепреломления

$$\frac{\Delta n}{n} = g 2\pi N_1 V \frac{a_1 - a_2}{n^2} \frac{\kappa}{15D_r} \left\{ 1 - \frac{\sigma^2}{72} \left(1 + \frac{6\kappa^2}{35} \right) + \dots \right\}. \quad (3,128)$$

где N_1 — число частиц в единице объема, V — объем частицы, $a_1 - a_2$ — разность продольной и поперечной поляризуемости, т. е. анизотропия поляризуемости, и

$$\kappa = \frac{b^2 - 1}{b^2 + 1}, \quad \sigma = g/D_r.$$

Мы видим, что Δn обращается в нуль при $\kappa = 0$ (т. е. при $b = 1$, сфера) и при $a_1 = a_2$ (изотропия поляризуемости). Таким образом, двойное лучепреломление в потоке выражается произведением двух факторов — оптического и механического. Второй фактор существенно зависит от градиента скорости g . Первый определяется анизотропией поляризуемости $a_1 - a_2$. В интересующем нас случае $a_1 - a_2$ — эффективная анизотропия, состоящая из двух вкладов — внутренней анизотропии Δa_i и анизотропии формы Δa_f

$$(a_1 - a_2) V = \Delta a = \Delta a_i + \Delta a_f. \quad (3,129)$$

Внутренняя анизотропия непосредственно зависит от строения электронной оболочки макромолекулы. Анизотропную поляризуемость молекулы можно вычислить, если известны анизотропные поляризуемости образующих молекулу химических связей и их расположение. Тензор поляризуемости молекулы выражается суммой тензоров поляризуемости связей. Такой метод расчета называется валентно-оптической схемой [62, 72]. Тензоры поляризуемости определены для всех важнейших связей из данных по молекулярной рефракции, поляризации рассеянного света и эффекта Керра [2, 62, 72]. В случае гибкой макромолекулы вычисленную величину Δa_i следует усреднить по всем конформациям [2, 3, 5].

Анизотропия формы отлична от нуля, если частица как целое, не обладающая сферической симметрией, имеет показатель преломления \tilde{n} , отличный от показателя преломления растворителя n_0 . Как показал еще Максвелл, для эллипсоида вращения величина Δa_f равна

$$\Delta a_f = \frac{\tilde{n}^2 - n_0^2}{4\pi + AL_1} V - \frac{\tilde{n}^2 - n_0^2}{4\pi + AL_2} V,$$

где для вытянутого эллипсоида ($b > 1$)

$$L_1 = \frac{4\pi}{3} (1 - 2e), \quad L_2 = L_3 = \frac{4\pi}{3} (1 + e), \quad A = \frac{\tilde{n}^2 - n_0^2}{n_0^2},$$

$$e = \frac{1}{4(b^2 - 1)} \left(2b^2 + 4 - \frac{3b}{\sqrt{b^2 - 1}} \ln \frac{b + \sqrt{b^2 - 1}}{b - \sqrt{b^2 - 1}} \right).$$

Если частица, кроме того, имеет внутреннюю анизотропию, то ее показатели преломления вдоль и поперек главной оси эллипсоида n_1 и n_2 отличны друг от друга. Следовательно,

$$\Delta a = \Delta a_i + \Delta a_f = \frac{4\pi(n_1^2 - n_2^2) + A_1 A_2 n_0^2 (L_2 - L_1)}{(4\pi + A_1 L_1)(4\pi + A_2 L_2)} V, \quad (3,130)$$

где $A_{1,2} = (n_{1,2}^2 - n_0^2) / n_0^2$.

Зная Δa_i из расчета по валентно-оптической схеме, т. е. зная разность n_1 и n_2 , можно найти форму макромолекулы (т. е. величину b), измеряя двойное лучепреломление в потоке. Подобрав n_0 равным n_1 или n_2 , можно избавиться от эффекта формы. Его значение находится из опытов с растворами в растворителях с различными n_0 .

При малых градиентах скорости $\sigma \ll 1$ и формула (3,128) упрощается

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{2\pi N_1}{n^2} \frac{g\kappa}{15D_r} (a_1 - a_2) V. \quad (3,131)$$

Характеристическое двойное лучепреломление (постоянная Максвелла) определяется величиной

$$[n] = \left(\frac{\Delta n}{g\eta_0 c} \right)_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} = \frac{2\pi N_A \kappa}{15n_0 M \eta_0 D_r} (a_1 - a_2) V. \quad (3,132)$$

Поделив $[n]$ на характеристическую вязкость $[\eta]$ (см. 3,70), получим

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{2\pi\kappa}{15n_0\eta_0 v D_r} (a_1 - a_2).$$

Коэффициент пропорциональности при $(a_1 - a_2)$ слабо зависит от природы частиц.

Измеряя двойное лучепреломление в потоке, можно найти не только Δn (т. е. $[n]$), но и угол между длинной осью частицы и направлением потока: от этого угла зависит ориентация главных оптических осей двулучепреломляющей системы. Его величина $\tilde{\chi}$ определяется коэффициентами вращательной диффузии

$$\left[\frac{\tilde{\chi}}{g} \right] = \lim_{g \rightarrow 0} \frac{d\tilde{\chi}}{dg} = \frac{1}{12D_r}, \quad (3,133)$$

т. е. характеризует кинетику ориентации частицы.

Гибкие макромолекулы не только ориентируются, но и деформируются в потоке. Тангенциальные составляющие градиента скорости растягивают клубок, что в свою очередь вызывает появление добавочного двойного лучепреломления, т. е. *фотоэластический эффект*, теория которого изложена в [43]. Фотоэластический эффект удается отделить от ориентационного и, тем самым, изучение двойного лучепреломления в потоке дает ценную информацию о кинетической гибкости макромолекулы. (Дальнейшие подробности об эффекте Максвелла и описание экспериментальных методов и результатов см. в [48].)

Эффект Керра, т. е. двойное лучепреломление, возникающее в электрическом поле, также позволяет получить сведения о внутренней анизотропии макромолекулы и об анизотропии ее формы. Однако биополимеры — полиэлектролиты, т. е. макро-

молекулы, несущие электрические заряды (см. ниже). В электрическом поле они поэтому перемещаются — происходит электрофорез (см. стр. 66). Стационарные измерения невозможны, и приходится пользоваться импульсным методом, т. е. проводить измерения синхронно с кратковременным включением поля. Интерпретация полученных при этом данных весьма затруднительна, так как они определяются релаксационными, кинетическими явлениями. Поэтому применительно к биополимерам эффект Керра мало перспективен. Двойное лучепреломление в потоке дает более надежные результаты.

§ 3.8. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

Многие макромолекулы, в том числе белки и нуклеиновые кислоты, в водных растворах являются макроионами, т. е. они несут на себе множество зарядов. Биополимеры представляют собой *полиамфолиты*, т. е. они содержат и катионные, и анионные группы. Свойства макромолекулы полиэлектролита в растворе зависят от ее строения, а также от pH и ионной силы раствора (см. стр. 65).

Существуют как твердые макроионы (глобулярные белки и др.), так и гибкие полиэлектролитные цепи. Очевидно, что поведение таких макромолекул в существенной степени определяется взаимодействием содержащихся в них зарядов. Величины этих зарядов в свою очередь зависят от степени диссоциации ионогенных групп и от окружающей их ионной атмосферы.

Конформация гибкой полиэлектролитной цепи, впервые рассмотренная в [73], определяется условием минимума для суммы конформационной и электростатической свободной энергии. Наличие одноименных зарядов в цепи означает их взаимное отталкивание, которое приводит к разворачиванию клубка, к увеличению его размеров. Электростатическая свободная энергия гибкой макромолекулы вычисляется с учетом ионной атмосферы (см. стр. 63). Такой расчет был проведен Харрисом и Райсом [74] (см. также [75]).

Рассмотрим некоторую пространственную конфигурацию полииона с данным расположением неподвижных зарядов q . Электростатическая энергия взаимодействия зарядов выражается формулой (см. выше § 2.3)

$$U_{эл} = \frac{q^2}{2\epsilon} \sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p \sigma_k \sigma_l \frac{\exp(-\kappa r_{kl})}{r_{kl}}, \quad (3,134)$$

где суммирование производится по всем p ионогенным участкам, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, κ — параметр Дебая — Хюккеля (см. (2,9)), r_{kl} — расстояние между k -й и l -й