

напротив, $a \gg 1$, т. е. $\Delta E \gg \kappa T$; то можно пренебречь в (3.44) величиной e^{-4a} и $\bar{h} = Nl$ независимо от силы. Цепь жесткая, и потому она вытянута. Тот же результат получается при больших силах, т. е. при $fl \gg \kappa T$. Здесь также $\text{sh}^2 b \gg e^{-4a}$ — большая сила полностью растягивает цепь.

Средняя квадратичная длина ротамерной одномерной цепи, в отсутствие внешней силы, вычисляется непосредственно по формуле (ср. (3.19)):

$$\bar{h}^2 = Nl^2 + 2 \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^{i-1} \overline{(l_i l_j)} = Nl^2 \frac{1+\eta}{1-\eta} + 2l^2 \frac{\eta(\eta^N - 1)}{(1-\eta)^2}, \quad (3.48)$$

где η — средний косинус угла между соседними стрелками. В рассматриваемом случае

$$\eta = \frac{\cos 0^\circ \cdot \exp(E/\kappa T) + \cos 180^\circ \cdot \exp(-E/\kappa T)}{\exp(E/\kappa T) + \exp(-E/\kappa T)} = \text{th} \frac{E}{\kappa T} \quad (3.49)$$

и при $N \gg 1$

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \exp(2E/\kappa T).$$

Корреляция, определяемая выгодой параллельного расположения стрелок, удлиняет цепь.

Конформационные превращения макромолекул как при плавлении кристаллического полимера, так и при растяжении цепи кооперативны.

§ 3.5. Клубок и глобула

Макромолекулы и системы, состоящие из них, характеризуются взаимодействиями, резко разнящимися по энергии. Сильные, ковалентные связи с энергиями порядка 400 кДж/моль связей определяют последовательность звеньев, которая не меняется благодаря тепловым флуктуациям. Остальные силы, ответственные за конформационные свойства цепи и взаимодействия ее звеньев друг с другом и со звеньями соседних молекул, имеют много меньшие энергии и существенным образом зависят от температуры. Таким образом, цепь находится в состоянии частичного равновесия с фиксированной линейной памятью (Лифшиц). Этим определяются важные особенности макромолекул.

Полимерный клубок, возникающий вследствие тепловых флуктуаций — поворотов вокруг единичных связей, является рыхлым образованием. На рис. 3.10 показана полученная в модельном эксперименте на ЭВМ типичная конформация клубка из 626 звеньев (Балабаев). Клубок как флуктуирующая система характеризуется корреляцией плотности, т. е. связью изменения плотности в одной области пространства, занятой клубком, с изменением плотности в другой его области. Оказывается, что радиус корреляции того же порядка, что и размер клубка. Причиной этого является именно линейная память цепи. Тем самым плотность клубка не является его термодинамической характеристикой, она не имеет достоверного постоянного значения. Клубок флуктуирует и его флуктуации макроскопичны. Имеет смысл лишь средняя плотность клубка:

Гибкость макромолекулы выражается в размерах клубка — чем больше эти размеры при том же числе звеньев, тем более жесткой является макромолекула. Существенной характеристикой гибкости служит *персистентная длина цепи* d .

Допустим, что цепь состоит из $N + 1$ звеньев длиной l каждое, образующих друг с другом углы $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$. Косинус угла между i -м и $i + j$ -м звеньями равен

$$\cos \varphi_{i, i+j} = \Pi_{i+j} / l^j = \overline{(\cos \varphi)^j}, \quad (3.50)$$

где $\overline{\cos \varphi}$ — среднее значение $\cos \varphi$. При малых φ

$$\begin{aligned} \cos \varphi_{i, i+j} &\approx (1 - \overline{\varphi^2}/2)^j \approx \\ &\approx \exp(-j\overline{\varphi^2}/2), \quad (3.51) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \cos \varphi_{1, N+1} &\approx \exp(-N\overline{\varphi^2}/2) = \\ &= \exp(-L/d), \quad (3.52) \end{aligned}$$

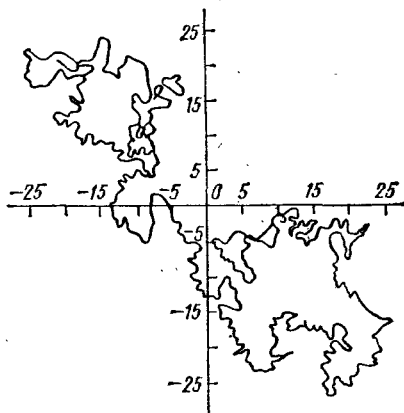


Рис. 3.10. Конформация клубка

где L — контурная длина цепи. Персистентная длина d , равная

$$d = 2l/\overline{\varphi^2}, \quad (3.53)$$

характеризует потерю корреляции между звеньями при движении вдоль цепи. Смысл d следующий: участок цепи, более короткий чем d , можно рассматривать как твердый стержень. Сегменты с длинами d свободно сочленены. Теория выражает значение средней квадратичной длины цепи через L и d :

$$\overline{h^2} = 2d^2(L/d - 1 + e^{-L/d}). \quad (3.54)$$

При $L \ll d$ получим $\overline{h^2} \approx L^2$ — цепь вытянута, при $L \gg d$ имеем $\overline{h^2} \approx 2Ld$ — она свернута в клубок со статистическим сегментом длиной $2d$, так как $L = 2nd$ (n — число сегментов) и $\overline{h^2} \approx 4nd^2$. Даже очень жесткая цепь сворачивается в клубок, если она достаточно длинна. Далекие друг от друга по цепи звенья могут сближаться в клубке. При этом возникают *объемные эффекты* (Флори). Взаимодействия звеньев в клубке сходны со взаимодействиями молекул в реальном газе: сильное отталкивание на малых расстояниях и тем самым невозможность нахождения двух мономеров в одном и том же месте и слабое притяжение на больших расстояниях. Приведенные расчеты размеров клубка этих эффектов не учитывают. Тем не менее эти расчеты можно сравнивать с опытом в так называемой θ -точке. θ — температура, при которой в данном растворителе силы притяжения компенсируются силами отталкивания и объемные эффекты отсутствуют. θ -точка

подобна точке Бойля реального газа. При $T > \theta$ доминирует отталкивание (хороший растворитель), при $T < \theta$ — притяжение (плохой растворитель). Клубок раздувается или сжимается. Теория Флори усовершенствована Хохловым, рассматривавшим клубок как облако не мономеров, а квазимономеров, характеризующих коллективные свойства всех мономеров цепи.

Если между звеньями цепи реализуется сильное притяжение при $T < \theta$ или на клубок действует внешнее сжимающее поле,

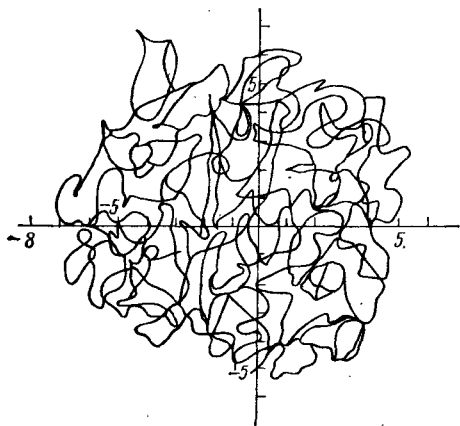


Рис. 3.11. Конформация глобулы

то он «схлопывается» в компактную структуру — в *глобулу*. Этот процесс до некоторой степени сходен с конденсацией газа в жидкость.

В отличие от клубка, в глобуле макромолекула имеет термодинамически достоверную структуру. В глобуле флуктуации локальной концентрации звеньев малы по сравнению с самой концентрацией, а радиус корреляции флуктуаций концентрации много меньше размеров макромолекулы (Лифшиц). На рис. 3.11 показана типичная глобулярная конформация свободно сочлененной

цепи, состоящей из 626 звеньев с длиной звена 1. Рис. 3.11 следует сравнить с рис. 3.10.

Теория перехода клубок — глобула разработана Лифшицем, Гросбергом и Хохловым. Этот переход и состояние глобулы зависят от свойств цепи. Если цепь длинная и ее гибкость мала, т. е. $\rho^2 \gg r^3$, где ρ^2 — среднее квадратичное расстояние между мономерами, соседствующими в клубке, а r — величина порядка радиуса взаимодействия между звеньями, то при $T < \theta$ переход подобен фазовому переходу первого рода со скачком плотности. Если цепь гибкая, т. е. $\rho^3 \approx r^3$, получается плавный переход второго рода с постепенным разбуханием глобулы до размеров клубка. При $\rho^3 \gg r^3$ сама глобула является двухфазной системой, состоящей из плотного ядра и флуктуирующей «опушки», плотность которой постепенно убывает до нуля. Ядро глобулы сходно с кристаллом, а не с жидкостью. При достаточно низкой температуре короткая цепь образует глобулу без «опушки».

Большинство белков в нативном состоянии глобулярно. Излагая здесь теория существенна для понимания структуры и свойств белков и, в частности, природы их денатурации (см. гл. 4). Гросберг и Шахнович исследовали особенности поведения сополимеров — макромолекул, состоящих из двух и большего числа различных звеньев.