

- *Конформация макромолекулы* – это пространственное расположение атомов и атомных групп, которое может непрерывным или дискретным образом меняться под действием теплового движения или физических полей.
- Число возможных форм велико, поэтому для макромолекул характерен большой набор конформаций. Изменение конформаций происходит из-за вращения групп атомов друг относительно друга под действием флуктуаций энергии. Однако вращение не всегда является свободным, т. к. эти повороты требуют затраты определенной энергии; в этом случае вращение называется *заторможенным*. Заторможенность возникает как следствие изменения потенциальной энергии в процессе вращения. Потенциальная энергия меняется не монотонно, поэтому существуют энергетически более или менее выгодные состояния.

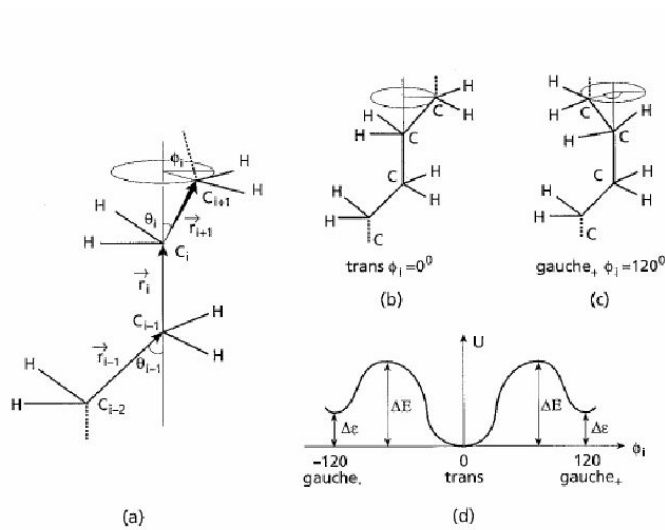


Figure 2.1: (a) Torsion angles for a sequence of three main-chain bonds; (b) trans state; (c) gauche-plus state; (d) torsion angle dependence of energy.

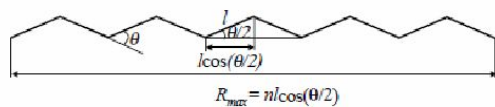


Figure 2.2: All-trans (zig-zag) conformation of a short polymer with $n = 10$ main-chain bonds.

length of the chain.

$$R_{\max} = nl \cos \frac{\theta}{2}$$

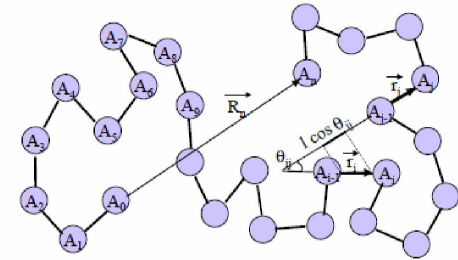


Figure 2.3: One conformation of a flexible polymer.

$$\vec{R}_n = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \quad \langle \vec{R}_n \rangle = 0$$

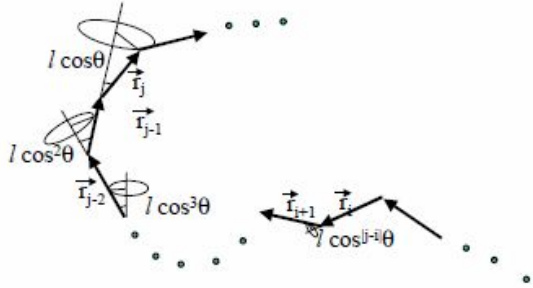
$$\langle R^2 \rangle \equiv \langle \vec{R}_n^2 \rangle = \langle \vec{R}_n \cdot \vec{R}_n \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^n \vec{r}_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^n \vec{r}_j \right) \right\rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle$$

$$\vec{r}_i \cdot \vec{r}_j = l^2 \cos \theta_{ij}$$

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle$$

$$\lim_{|i-j| \rightarrow \infty} \langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0 \quad \begin{aligned} \langle \cos \theta_{ij} \rangle &= 0 \text{ for } i \neq j. \\ \langle \cos \theta_{ij} \rangle &= 1 \text{ for } i = j. \end{aligned}$$

$$\langle R^2 \rangle = nl^2$$



$$(\cos \theta)^{|j-i|} = \exp [|j-i| \ln (\cos \theta)] = \exp \left[-\frac{|j-i|}{s_p} \right]$$

$$s_p = -\frac{1}{\ln (\cos \theta)}$$

$$\sum_{i=1}^n \left(\sum_{k=1}^{i-1} \cos^k \theta + \sum_{k=1}^{n-i} \cos^k \theta \right) \cong 2 \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{\infty} \cos^k \theta = 2n \sum_{k=1}^{\infty} \cos^k \theta = 2n \frac{\cos \theta}{1 - \cos \theta}$$

$$\langle R^2 \rangle = \langle \vec{R}_n \cdot \vec{R}_n \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle$$

$$\langle R^2 \rangle = nl^2 + 2nl^2 \frac{\cos \theta}{1 - \cos \theta} = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}$$

$$\theta = 68^\circ.$$

$$\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = l^2 (\cos \theta)^{|j-i|}$$

$$C_\infty = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cong 2 \quad \text{and} \quad s_p \cong 1$$

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^{i-1} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle + \langle \vec{r}_i^2 \rangle + \sum_{j=i+1}^n \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle \right)$$

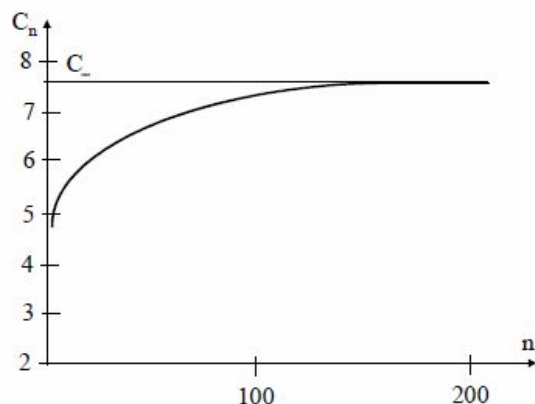
$$= \sum_{i=1}^n \langle \vec{r}_i^2 \rangle + l^2 \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^{i-1} (\cos \theta)^{i-j} + \sum_{j=i+1}^n (\cos \theta)^{j-i} \right)$$

$$= nl^2 + l^2 \sum_{i=1}^n \left(\sum_{k=1}^{i-1} \cos^k \theta + \sum_{k=1}^{n-i} \cos^k \theta \right)$$

$$(2.21)$$

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{b^2 N}{6} = \frac{\langle R^2 \rangle}{6}$$

$$\langle R^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n C'_i = C_n n l^2$$



$$\langle R^2 \rangle \cong C_\infty n l^2 \quad \text{Kuhn}$$

Polymer	Structure	C_∞	b (Å)	ρ (g/cm ³)	M_0 (g/mole)
1,4-polyisoprene (PI)	-(CH ₂ CH=CHCH(CH ₃))-	4.6	8.2	0.830	113
1,4-polybutadiene (PB)	-(CH ₂ CH=CHCH ₂)-	5.3	9.6	0.826	105
polypropylene (PP)	-(CH ₂ CH ₂ (CH ₃))-	5.9	11	0.791	180
poly(ethylene oxide) (PEO)	-(CH ₂ CH ₂ O)-	6.7	11	1.064	137
poly(dimethyl siloxane) (PDMS)	-(OSi(CH ₃) ₂)-	6.8	13	0.895	381
polyethylene (PE)	-(CH ₂ CH ₂)-	7.4	14	0.784	150
poly(methyl methacrylate) (PMMA)	-(CH ₂ C(CH ₃)(COOCH ₃))-	9.0	17	1.13	655
atactic polystyrene (PS)	-(CH ₂ CHC ₆ H ₅)-	9.5	18	0.969	720

Table 2.1 Characteristic ratios, Kuhn lengths and molar masses of Kuhn monomers for common polymers

Заторможенное вращение

- **Механизмы гибкости макромолекул**
- Заторможенность вращения соответствует *принципу поворотной изомерии*
- Сущность принципа: отдельные связи проводят большее время в наиболее энергитически выгодном положении. Самый глубокий минимум соответствует транс-положению. Более мелкие минимумы – гош-положениям. Значение потенциала торможения – $4 \div 20$ кДж/моль. Если все связи в транс-положении, то реализуется конформация транс-зигзаг.
- Под действием теплового движения возможен переход молекулы в гош-положение, т. е. молекула изменяет форму. Это *поворотной-изомерный механизм* гибкости.

Для типичных полимеров $\approx 10^8 \div 10^{10}$ перескоков. Если барьер высок, то тепловое движение не может в другое (гош-) состояние. В этом случае кинетическая гибкость мала, клубок “заморожен”.

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta U/RT),$$

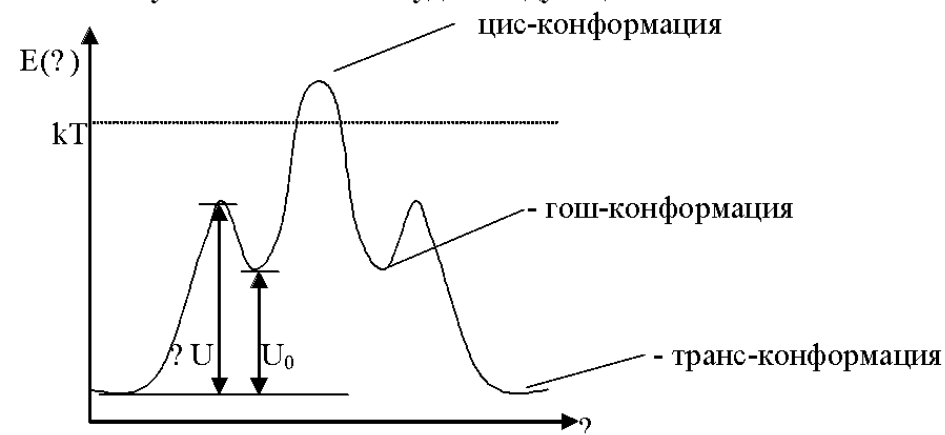
ΔU – высота барьера, τ_0 – время жизни тепловых колебаний

Измеряя ΔU получаем разное τ – время изомеризации (время перехода).

$$\exp [-U(\varphi_i)/kT].$$

Молекула может принимать цис- , транс-, или гош-конформацию (промежуточную конформацию).

В этом случае зависимость будет следующей:



$$\langle R^2 \rangle = C_\infty l^2 n$$

$$C_\infty = \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right) \left(\frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \right)$$

$$\langle \cos \varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \varphi \exp \left(-\frac{U(\varphi)}{kT} \right) d\varphi}{\int_0^{2\pi} \exp \left(-\frac{U(\varphi)}{kT} \right) d\varphi}$$

Возможна некоторая промежуточная выгодная конформация, называемая гош-конформацией. Транс- и гош-конформации определяют возможные изменения макромолекулы. Разность энергий транс- и гош-конформаций представляют собой *термодинамическую гибкость* макромолекулы (U_0), которая определяет гибкость цепи полимера, реализующейся при термодинамическом равновесии. Термодинамическая гибкость дает представление о способности цепи к конформационным превращениям. Разность энергий ΔU представляет собой *кинетическую гибкость*, т. е. энергетический переход от транс- к гош-конформации. Кинетическая гибкость дает представление о скорости конформационных переходов из одного положения в другое. Кинетическая и термодинамическая гибкости макромолекулы являются характеристиками гибкости цепи макромолекулы

$$\exp[-U(\varphi_i)/kT]. \quad \langle R^2 \rangle = C_\infty l^2 n$$

$$C_\infty = \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right) \left(\frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \right)$$

$$\langle \cos \varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \varphi \exp\left(-\frac{U(\varphi)}{kT}\right) d\varphi}{\int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{U(\varphi)}{kT}\right) d\varphi}$$

ПЭ ММ = 280000, $l = 1.54 \text{ \AA}$

Своб-сочл $\sqrt{r} \sim 1.54 \times \sqrt{20000} = \mathbf{218 \text{ \AA}}$

Фиксированный $\alpha \sim 71 \quad \cos \alpha \sim 1/3$

$\sqrt{r} \sim 1.54 \times \sqrt{20000 \times 2} = \mathbf{308 \text{ \AA}}$

Заторможенное $\sqrt{r} \sim \mathbf{493 \text{ \AA}}$

Исключенный объем $\sqrt{r} \sim \mathbf{628 \text{ \AA}}$

Эксп. Значение Θ -условия $\sqrt{r} \sim \mathbf{529 \text{ \AA}}$

Модель Порода. Персистентная длина

$$(\theta \ll 1) \quad \cos \theta \cong 1 - \frac{\theta^2}{2}$$

$$\langle R^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (\cos \theta)^{|j-i|} = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \exp \left(-\frac{|j-i|}{l_p} l \right)$$

$$x, \ln(1-x) \cong -x.$$

$$\ln(\cos \theta) \cong -\frac{\theta^2}{2}$$

$$\langle R^2 \rangle = 2l_p R_{\max} - 2l_p^2 \left(1 - \exp \left(-\frac{R_{\max}}{l_p} \right) \right)$$

$$s_p = -\frac{1}{\ln(\cos \theta)} \cong \frac{2}{\theta^2}$$

Для ид. цепи

$$l_p \equiv s_p l = l \frac{2}{\theta^2}$$

$$\langle R^2 \rangle \cong 2l_p R_{\max} = b R_{\max} \quad \text{for} \quad R_{\max} \gg l_p$$

Для жесткой цепи

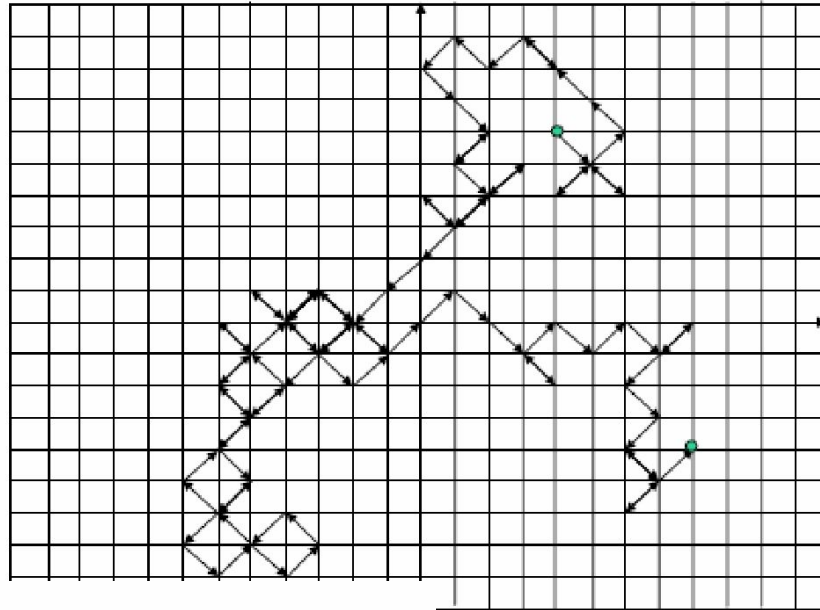
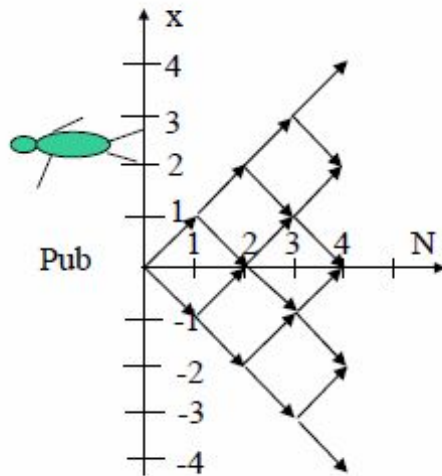
$$C_{\infty} = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cong \frac{2 - \frac{\theta^2}{2}}{\frac{\theta^2}{2}} \cong \frac{4}{\theta^2}$$

$$\exp \left(-\frac{R_{\max}}{l_p} \right) \cong 1 - \frac{R_{\max}}{l_p} + \frac{1}{2} \left(\frac{R_{\max}}{l_p} \right)^2 + \dots \quad \text{for} \quad R_{\max} \ll l_p$$

$$b = l \frac{C_{\infty}}{\cos \frac{\theta}{2}} \cong l \frac{4}{\theta^2} = 2l_p$$

$$\langle R^2 \rangle \cong R_{\max}^2 \quad \text{for} \quad R_{\max} \ll l_p$$

Гауссово распределение



	$N = 1$	$N = 2$	$N = 3$	$N = 4$
$x = -4$	0	0	0	1
$x = -3$	0	0	1	0
$x = -2$	0	1	0	4
$x = -1$	1	0	3	0
$x = 0$	0	2	0	6
$x = 1$	1	0	3	0
$x = 2$	0	1	0	4
$x = 3$	0	0	1	0
$x = 4$	0	0	0	1

$$W(N, x) = \frac{(N_+ + N_-)!}{N_+! N_-!} = \frac{N!}{\left(\frac{N+x}{2}\right)! \left(\frac{N-x}{2}\right)!}$$

Вероятность на расстоянии X через N шагов

$$\frac{W(N, x)}{2^N} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{\left(\frac{N+x}{2}\right)! \left(\frac{N-x}{2}\right)!}$$

$$\ln \left(\frac{W(N, x)}{2^N} \right) = -N \ln 2 + \ln (N!) - \ln \left(\frac{N+x}{2} \right)! - \ln \left(\frac{N-x}{2} \right)! \quad ($$

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{N+x}{2} \right)! &= \ln \left[\left(\frac{N}{2} \right)! \left(\frac{N}{2} + 1 \right) \left(\frac{N}{2} + 2 \right) \dots \left(\frac{N}{2} + \frac{x}{2} \right) \right] = \\ &= \ln \left(\frac{N}{2} \right)! + \sum_{s=1}^{x/2} \ln \left(\frac{N}{2} + s \right) \end{aligned}$$

$$\ln \left(\frac{N-x}{2} \right)! = \ln \left(\frac{N}{2} \right)! - \sum_{s=1}^{x/2} \ln \left(\frac{N}{2} + 1 - s \right)$$

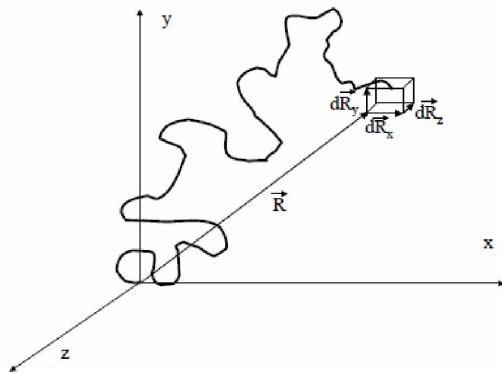
(2.70)

$$\frac{W(N, x)}{2^N} \cong \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp \left(-\frac{x^2}{2N} \right)$$

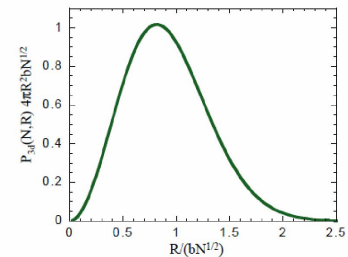
$$\frac{W(N, x)}{2^N} \cong \frac{1}{2^N} \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} \right)! \left(\frac{N}{2} \right)!} \exp \left(-\frac{x^2}{2N} \right)$$

$$P_{1d}(N, x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle}} \exp \left(-\frac{x^2}{2 \langle x^2 \rangle} \right)$$

$$N! \cong \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e} \right)^N$$



$$S = k \ln \Omega$$



$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \langle R_x^2 \rangle + \langle R_y^2 \rangle + \langle R_z^2 \rangle = Nb^2$$

$$S(N, \vec{R}) = k \ln \Omega(N, \vec{R})$$

$$S(N, \vec{R}) = -\frac{3}{2}k \frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + S(N, 0)$$

$$\begin{aligned} P_{3d}(N, \vec{R}) &= \left(\frac{3}{2\pi Nb^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3(R_x^2 + R_y^2 + R_z^2)}{2Nb^2} \right) \\ &= \left(\frac{3}{2\pi Nb^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3\vec{R}^2}{2Nb^2} \right) \end{aligned}$$

$$F(N, \vec{R}) = U(N, \vec{R}) - TS(N, \vec{R})$$

$$F(N, \vec{R}) = \frac{3}{2}kT \frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + F(N, 0)$$

$$f_x = \frac{\partial F(N, \vec{R})}{\partial R_x} = \frac{3kT}{Nb^2} R_x$$

$$\vec{f} = \frac{3kT}{Nb^2} \vec{R}$$

$$P_{3d}(N, R) 4\pi R^2 dR = 4\pi \left(\frac{3}{2\pi Nb^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3R^2}{2Nb^2} \right) R^2 dR$$