

**МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА ПОЛУЖЕСТКИМИ
ФРАГМЕНТАМИ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ**

Шкорбатов А.Г., Кельман Э. А.

Предложен метод нахождения жесткости и оптической анизотропии коротких фрагментов цепных молекул, не образующих в растворах статистических клубков. Анализ угловой зависимости интенсивности света, рассеянного молекулами, проводится с помощью оптической модели, представляющей молекулярную цепь в виде контура произвольной конфигурации с распределенной по длине анизотропной поляризаемостью. Указывается способ определения механизма гибкости молекулярной цепи по данным светорассеяния.

В работе рассмотрен метод нахождения жесткости цепных молекул, основанный на расчете дифракции света полужесткими фрагментами цепей, не образующими статистических клубков. Картина рассеяния такими фрагментами не усреднена по случайным конфигурациям гауссовой цепи и содержит информацию о механизме гибкости цепной молекулы. Особенно ценными в этом отношении представляются данные деполяризованного рассеяния. Однако интерпретация данных рассеяния в подобных случаях проводится обычно с помощью модели жесткого стержня, не учитывающей эффектов изгиба. Чтобы устранить этот пробел, в работе вводится оптическая модель, представляющая молекулярную цепь в виде одномерного контура произвольной конфигурации с распределенной по длине анизотропной поляризаемостью.

Определение жесткости цепных молекул, находящихся в растворе, дает сведения о строении макромолекул и о их взаимодействии с окружающей средой. Особенности строения цепей приводят к различным типам их гибкости [1].

Распределенная гибкость, при которой контур цепи имеет непрерывную кривизну, связана с малой свободой вращения химических связей в каждом из мономеров. Мерой жесткости такой цепи служит персистентная длина $1/2\lambda$ молекулярной цепи. При этом средние значения $\cos^m \varphi$ для угла φ между направлениями участков контура цепи, разделенных контурной длиной l , имеют вид [2]

$$\begin{aligned} \overline{\cos \varphi} &= \exp(-2\lambda l); & \overline{3\cos^2 \varphi} &= 1 + 2 \exp(-6\lambda l); \\ \overline{5\cos^3 \varphi} &= 3 \exp(-2\lambda l) + 2 \exp(-12\lambda l) \end{aligned} \quad (1)$$

Такой тип гибкости характерен для цепей с повышенной скелетной жесткостью, например синтетических полипептидов, производных целлюлозы, дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК).

Сосредоточенная гибкость, т. е. такой тип гибкости, при которой изгибание контура цепи происходит лишь в определенных точках, может быть связана с флуктуационными дефектами цепи [1]. В этом случае жесткость цепи характеризуется средней линейной плотностью дефектов 2γ и распределением значений угла φ между участками контура в точке излома. Если флуктуационные нарушения цепи могут независимо происходить в каждой из мономерных единиц, то при достаточной длине цепи положение дефектов на контуре описывается распределением Пуассона. Вероятность отсутствия дефекта на участке контура с длиной l при этом есть $\exp(-2\gamma l)$.

При свободном вращении участков цепи в месте дефекта

$$\left(\overline{\cos \varphi} = \overline{\cos^3 \varphi} = 0, \right)$$

$$\overline{\cos^2 \varphi} = \frac{1}{3} \quad \text{следует аналог выражений (1)}$$

$$\overline{\cos \varphi} = \overline{\cos^3 \varphi} = \exp(-2\gamma l) \quad (2)$$

$$\overline{3\cos^2 \varphi} = 1 + 2 \exp(-2\gamma l)$$

Такой тип гибкости характерен для двухтяжевых цепей, где дефекты соответствуют однотяжевым разрывам или участкам локального плавления. Естественной мерой длины цепи является отношение контурной длины L к персистентной $x = 2\lambda L$. Величина $y = 2\gamma L$ имеет аналогичный смысл для цепи со стохастически распределенными дефектами.

Различие в типе гибкости особенно существенно для не слишком длинных фрагментов цепи ($x, y < 5$). Ниже проводится подробный анализ картины рассеяния такими фрагментами, занимающими среднее положение между жесткими стержневидными и статистическими клубками. Так как молекулярная масса, а следовательно, и контурная длина коротких цепей могут быть найдены с большой точностью раз-

ными методами, далее считаем величину L известной и остановимся на определении типа и численных характеристик гибкости молекулы (λ или γ). При этом существенной оказывается оптическая анизотропия δ цепной молекулы, которую можно учесть, зведя различные значения поляризуемости единицы длины контура цепи: α_{\parallel} – поляризуемость вдоль направления контура, α_{\perp} – поляризуемость по нормали к нему, $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$. Ниже используются обозначения: $3\alpha = \alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}$, $\delta = \Delta\alpha/3\alpha$.

Постановка эксперимента по рассеянию предполагается стандартной [3]: падающий свет с длиной волны $2\pi/k$ плоско поляризован в вертикальном направлении v ; определяется приведенная интенсивность поляризованного V_v и деполяризованного H_v света, рассеянного в горизонтальной плоскости под углом θ к падающему пучку. Интенсивность рассеяния зависит от вектора рассеяния s , соединяющего концы волновых векторов рассеянного и падающего излучения, $s = 2k \sin \frac{\theta}{2}$. Рассмотрим сначала малый участок контура цепи длины dl с направляющим вектором $U(l)$, расположенный в точке с радиусом-вектором $r(l)$. Деполяризованный компонент рассеянного поля определяется разницей поляризуемостей $\Delta\alpha$. Чтобы вычислить амплитуду dE_h этой компоненты, нужно спроектировать на горизонтальное направление h составляющую падающего поля, параллельную U . Это означает, что

$$dE_h \sim \Delta\alpha U_v U_h dl, \quad (3)$$

где U_h и U_v – проекции U на выбранные горизонтальное и вертикальное направления. Аналогичным образом следует

$$dE_v \sim (\Delta\alpha U_v^2 + \alpha_{\perp}) dl \quad (4)$$

Если избыточные по отношению к растворителю поляризуемости α_{\parallel} и α_{\perp} не слишком велики (эффекты вторичного рассеяния несущественны), полное поле, рассеянное макромолекулой, есть сумма вкладов всех точек контура цепи с соответствующим фазовым множителем $\exp\{isr(l)\}$ [3].

С учетом (3) и (4) получим

$$H_v = Nk^4 \left\langle \int_0^L dl \int_0^L dl' \exp\{is(r'-r)\} \Delta\alpha^2 U_v U_h U_v' U_h' \right\rangle, \quad (5)$$

$$V_v = Nk^4 \left\langle \int_0^L dl \int_0^L dl' \exp\{is(r-r')\} [\Delta\alpha^2 (U_v U_v')^2 + 2\Delta\alpha \alpha_{\perp} U_v U_v' + \alpha_{\perp}^2] \right\rangle \quad (6)$$

Здесь N – плотность макромолекул в растворе, скобки $\langle \rangle$ означают усреднение по ориентации и конфигурациям цепи, $U_v' = U_v(l')$ и т. д.

Благодаря малости фрагментов цепей по сравнению с длиной волны $2\pi/k$, H_v и V_v являются медленно меняющимися функциями угла рассеяния θ . Поэтому в уравнениях (5) и (6) можно ограничиться малоугловым приближением, учитывая только первые члены разложения по s^2 . Так как при малых θ вектор s по направлению совпадает с направлением поляризации h -компоненты рассеяния, то

$$s(r'-r) = s \int_{l'}^l U_h(t) dt$$

После усреднения по ориентациям цепи интенсивность рассеяния (в линейном по s^2 приближении) выражается через интегралы по контуру цепи f , g , n_i , которые зависят от величин $\cos^m \phi$, т. е. от типа гибкости цепи

$$H_v(s) = \frac{1}{15} N(k^2 \Delta\alpha L)^2 \left(g - \frac{1}{28} s^2 L^2 f \right) \quad (7)$$

$$\begin{aligned} V_v(s) = & Nk^4 L^2 \left(\tilde{\alpha}^2 + \frac{4}{45} \Delta\alpha^2 g \right) - \frac{1}{36} N(k^2 s L^2)^2 \times \\ & \times \left(\alpha_{\perp}^2 n_1 + \frac{2}{5} \Delta\alpha n_2 + \frac{3}{35} \Delta\alpha^2 n_3 \right) \end{aligned} \quad (8)$$

Рассматривая молекулярную цепь как однородную марковскую [4] и обозначив $\cos^2 \phi(l, l') = \overline{(U(l) U(l'))^2}$, получим

$$g = \frac{3}{2L^2} \int_0^L dl \int_0^L dl' \overline{(U(l) U(l'))^2} - \frac{1}{2} \quad (9)$$

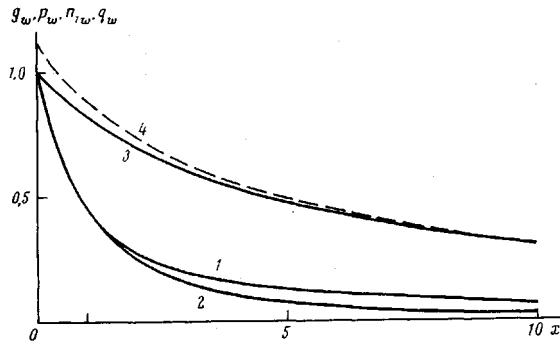


Рис. 1. Зависимость параметров рассеяния g_w , p_w , n_{iw} , q_w от характеристической длины $x=2\lambda L$ для персистентной цепи: $q_w(x)$ (1), $p_w(x)$ (2), $q_w(x, 0)=n_{iw}(x)$ (3) и $q_w(x, -0,14)$ (4)

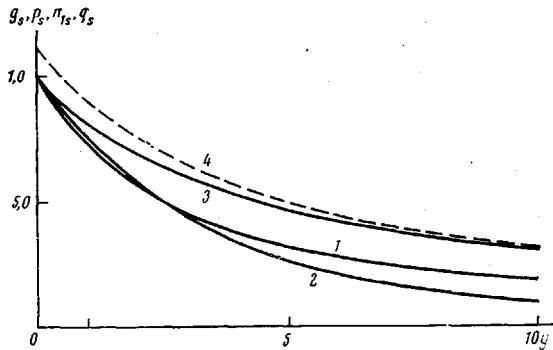


Рис. 2. Зависимость параметров рассеяния g_s , p_s , n_{is} и q_s от характеристической длины $y=2\gamma L$ для цепи с флюктуационными дефектами: $g_s(y)$ (1), $p_s(y)$ (2), $q_s(y, 0)=n_{is}(y)$ (3) и $q_s(y, -0,14)$ (4)

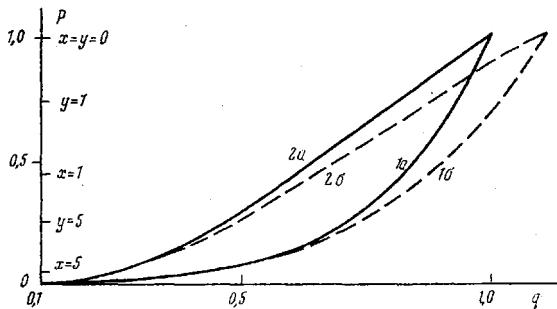


Рис. 3. Связь угловых коэффициентов p и q для поляризованной и деполяризованной компонент рассеяния:

1 — персистентная цепь; 2 — цепь с флюктуационными дефектами,
а — $\delta=0$; б — $\delta=-0,14$

Величина n_i есть отношение среднеквадратичного радиуса инерции цепи к квадрату радиуса инерции стержня $L^2/12$. Выражения для остальных функций f , n_i приведены в Приложении.

Используя формулы (1) для персистентной цепи или формулы (2) для цепи с флюктуационными дефектами, получим выражения функций f , g , n_i для соответствующих типов гибкости цепи. При этом оказывается, что эти функции зависят только от параметра $x=2\lambda L$ или $y=2\gamma L$. Функции f , g , n_i обладают общим свойством — при $x \ll 1$ или $y \ll 1$ они близки к единице, так что выражения (7) и (8) соответствуют случаю жесткого стержня [5]. На рис. 1 приведены графики функций

$g(x)$, $p(x)$, $q(x, \delta)$ для персистентной цепи, где

$$p = \frac{f}{g}, \quad q = \left[(1-\delta)^2 n_1 + \frac{6}{5} \delta (1-\delta) n_2 + \frac{27}{35} \delta^2 n_3 \right] \left(1 + \frac{4}{5} \delta^2 g \right)^{-1} \quad (10)$$

есть коэффициенты линейной зависимости H_v и V_v от s^2

$$H_v(s) = H_v(0) \left(1 - \frac{s^2 L^2}{28} p \right), \quad V_v(s) = V_v(0) \left(1 - \frac{s^2 L^2}{36} q \right) \quad (11)$$

Значения δ выбраны равными 0 и $-0,14$. Видно, что при малых δ учет этой величины приводит к поправкам около 10% для функции q . На рис. 2 изображены графики тех же функций для случая флуктуационных дефектов. Аналитические выражения для функций f , g , n_i при двух типах гибкости собраны в Приложении.

Определение x или y (при известном типе гибкости) удобно проводить по экспериментальным значениям величины q с помощью приведенных графиков. Этот метод применим, если величина δ определена заранее.

Достоинство рассмотренной оптической модели цепи в том, что с ее помощью можно указать метод определения гибкости без предварительного определения δ . Для этого достаточно найти значение x или y по величине коэффициента p в угловой зависимости интенсивности деполяризованной компоненты рассеяния H_v . При этом уравнение (7) служит и для определения величины $\Delta\alpha$ или δ .

Применим описанную схему к определению жесткости малых фрагментов молекулы ДНК по данным работы [6]. Оптической анизотропии молекулы ДНК соответствует выбранное значение $\delta = -0,14$ [7]. Угловой коэффициент интенсивности рассеяния $q = 0,788$. Это соответствует, согласно кривой 4 на рис. 1, значению $x = 1,58$. При длине фрагментов $L = 2480$ Å персистентная длина оказывается равной $L/x = 1570$ Å. Такое значение $1/2x$ согласуется с предположением о возрастании жесткости цепи ДНК при уменьшении молекулярной массы [8].

Если тип гибкости фрагмента не известен заранее, следует использовать различия в соотношении между величинами p и q . На рис. 3 приведены графики зависимости величины p от q для двух типов гибкости. Видно, что при одних и тех же значениях q величина p для случая флуктуационных дефектов оказывается в несколько раз большей, чем для персистентной цепи. При $p \rightarrow 0$ это соотношение стремится к значению 5,4.

В заключение авторы благодарят И. О. Кулика за интерес и поддержку при выполнении работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приводим общие выражения для функций f , n_i , вводя обозначения: $a = U(a)$, $b = U(b)$ и т. д., где $0 \leq c \leq e \leq a \leq b \leq L$.

$$f = 2L^{-4} \int_0^L da \int_a^L db [3(\overline{ab})^2 - 1] \int_0^a dc [4(\overline{ac})^3 - \overline{ac}] \int_0^c de [3(\overline{ce})^2 - 1] \quad (п.1)$$

$$n_1 = 24L^{-4} \int_0^L da \int_0^a db \overline{ab}(L-b)b \quad (п.2)$$

$$n_2 = 24L^{-4} \int_0^L da \int_a^L db [2 - (\overline{ab})^2] \int_0^a dc \overline{ac} c \quad (п.3)$$

$$n_3 = f + 14L^{-4} \int_0^L da \int_a^L db [1 - (\overline{ab})^2] \int_0^a dc \overline{ac} \int_0^c de [3 + (\overline{ce})^2] \quad (п.4)$$

В случае персистентной цепи

$$f_w(x) = \frac{2}{405} x^{-3} (300 - 460x^{-1} + 567x^{-1}e^{-x} - 30e^{-3x} - 115x^{-1}e^{-3x} + 8x^{-1}e^{-6x}) \quad (п.5)$$

$$g_w(x) = \frac{2}{9} x^{-1} (3 - x^{-1} + x^{-1}e^{-x}) \quad (п.6)$$

$$n_{1w}(x) = 4x^{-1} (1 - 3x^{-1} + 6x^{-2} - 6x^{-3} + 6x^{-3}e^{-x}) \quad (п.7)$$

$$n_{2w}(x) = \frac{4}{27} x^{-1} (45 - 153x^{-1} + 318x^{-2} - 322x^{-3} + 324x^{-3}e^{-x} - 2x^{-3}e^{-3x}) \quad (\text{п.8})$$

$$n_{3w}(x) = f_w(x) + \frac{14}{243} x^{-1} (90 - 342x^{-1} + 720x^{-2} - 728x^{-3} + 729x^{-3}e^{-x} + 6x^{-2}e^{-3x} - x^{-3}e^{-3x}) \quad (\text{п.9})$$

Для цепи с флуктуационными дефектами

$$f_s(y) = 24y^{-2} \left(y^{-1} - 3y^{-2} + \frac{1}{2} e^{-y} + 2y^{-1}e^{-y} + 3y^{-2}e^{-y} \right) \quad (\text{п.10})$$

$$g_s(y) = g_w(y/3); \quad n_{1s}(y) = n_{1w}(y) \quad (\text{п.11})$$

$$n_{2s}(y) = y^{-1} \left(\frac{20}{3} - 28y^{-1} + 72y^{-2} - 88y^{-3} + 16y^{-2}e^{-y} + 88y^{-3}e^{-y} \right) \quad (\text{п.12})$$

$$\begin{aligned} n_{3s}(y) = f_s(y) + \frac{14}{27} y^{-1} [& 10 - 51y^{-1} + 144y^{-2} - 192y^{-3} + \\ & + 3y^{-4}e^{-y}(1+16y^{-1}+60y^{-2}) + 6y^{-2}e^{-2y} + 12y^{-3}e^{-2y}] \end{aligned} \quad (\text{п.13})$$

Физико-технический институт
низких температур АН УССР

Поступила в редакцию
18 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. T. M. Birshtein, O. B. Ptitsyn, J. Polymer Sci., C16, 4617, 1969.
2. N. Saito, K. Takahashi, Y. Yunoki, J. Phys. Soc. Japan, 23, 219, 1967.
3. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973.
4. Ю. В. Прохоров, Ю. А. Розанов, Теория вероятностей, «Наука», 1973.
5. P. Horn, Ann. Phys., 10, 386, 1955.
6. G. Cohen, H. Eisenberg, Biopolymers, 4, 429, 1966.
7. G. Weill, C. Hornick, S. Stoilov, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 64, 182, 1968.
8. H. Eisenberg, Biopolymers, 8, 545, 1969.

УДК 541.64:543.422.4

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНО-БУТИЛЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*Юрьева Г. А., Гусейнов Ф. О., Портянский А. Е., Сеидов Н. М.,
Мамедова В. М., Абасов А. И., Малова М. Г.*

Описан новый подход к калибровке для ИК-анализа тройных сополимеров этилен-пропилен-бутен-1 по искусственным смесям двойных сополимеров этилен-пропилен и пропилен-бутен-1, синтезированных при идентичных условиях. Показано, что предложенный подход пригоден для анализа различных тройных статистических сополимеров. Установлено, что точность анализа в этом случае выше, чем при калибровке по смесям гомополимеров. Сравнение ИК-данных по составу тройных сополимеров с расчетными значениями концентраций функциональных групп в сополимере показывает хорошее соответствие.

ИК-анализ тройных сополимеров часто затрудняется из-за отсутствия корректно выбранных и доступных образцов для калибровки.

Способ определения состава этилен-пропилен-бутиленового сополимера был описан в работах [1, 2]. В обоих случаях для определения содержания компонентов в сополимере наряду с методом ИК-спектроскопии необходимо применение радиохимического метода.

В настоящей работе описывается оригинальный способ определения состава сополимера этилен-пропилен-бутен-1, основанный на определении оптических плотностей аналитических полос в спектрах сополимеров.

Сущность метода. Расчет коэффициентов поглощения проводили по трехкомпонентным механическим смесям, составленным из двойных сополимеров: этилен-про-