

УДК 541.64:539.199

## ПРОСТРАНСТВЕННАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ<sup>1</sup>

© 2007 г. А. В. Субботин\*, А. Н. Семенов\*\*

\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

\*\*Institut Charles Sadron  
6 rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex, France

Исследованы свойства и самоорганизация одиночных гребнеобразных макромолекул в растворе. Обсуждены упругие свойства полимерной цепи с большой плотностью боковых фрагментов, образующей цилиндрическую щетку, и, в частности, вычислена ее персистентная длина. Рассмотрены случаи щеток с гибкими и с жесткими боковыми фрагментами, а также щеток с двумя типами несовместимых боковых фрагментов. Показано, что щетки со стержнеобразными боковыми привесками обладают большей жесткостью. Кроме того, рассмотрена гребнеобразная макромолекула с гидрофобной основной цепью и гидрофильными боковыми группами. Такая макромолекула в селективном растворителе формирует глобулу с гидрофобным ядром и растворимой оболочкой. Особенностью образующейся глобулы является ее способность принимать несферические пространственные формы. Подробно обсуждены проблемы, связанные с устойчивостью и трансформацией формы глобулы.

### ВВЕДЕНИЕ

Полимерные цепи сложной архитектуры привлекают большое внимание исследователей как с точки зрения фундаментальной науки, в силу способности таких макромолекул к самоорганизации, так и для решения прикладных задач, где они могут быть использованы в качестве структурных элементов при создании новых конструкционных и функциональных материалов. В настоящей работе рассмотрены гребнеобразные макромолекулы, в исследовании которых за последние десятилетия достигнут значительный прогресс. Гребнеобразная цепь состоит из основной цепи, составляющей скелет макромолекулы, и длинных боковых привесок. Основная цепь и боковые группы могут быть как гибкими, так и жесткими – мезогенными (рис. 1). Наличие у гребнеобразных полимеров мезогенных групп приводит к возможности ЖК-упорядочения их растворов и расплавов. Комбинация ЖК-упорядоченности и полимерной вязкоупругости делает такие систе-

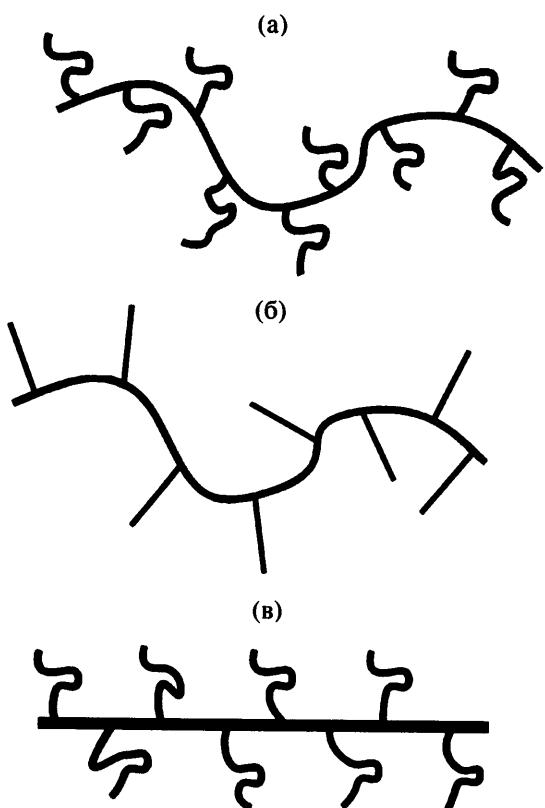
мы привлекательными для их применения. В последние десятилетия идет активное изучение гребнеобразных ЖК-полимеров. Это относится и к макромолекулам, состоящим из гибкой основной цепи с мезогенными боковыми фрагментами, и к цепям с жестким скелетом и гибкими боковыми фрагментами [1, 2]. В настоящей работе мы ограничимся только свойствами одиночных макромолекул в растворе.

Важными характеристиками гребнеобразных полимеров являются такие параметры, как длина боковых фрагментов, плотность прививки, а также химическая природа основной цепи и боковых фрагментов. Различие химической природы блоков, формирующих гребнеобразную цепь, может приводить к разделению их на микроуровне и, как результат, к появлению большого разнообразия пространственных структур.

Далее остановимся на двух типах объектов. Первый объект – гребнеобразная цепь с большой плотностью боковых привесок, имеющая форму цилиндрической щетки. Вследствие объемного взаимодействия боковых цепей цилиндрические щетки обладают большой жесткостью и могут образовывать лиотропные жидкые кристаллы. Другим объектом рассмотрения является глобу-

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32641).

E-mail: Subbotin@ips.ac.ru (Субботин Андрей Валентинович).

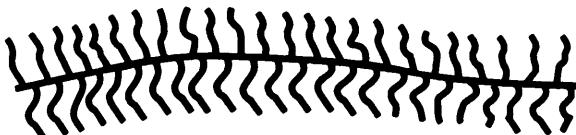


**Рис. 1.** Схематическое представление различных типов гребнеобразных макромолекул: а – макромолекула с гибким скелетом и гибкими боковыми фрагментами, б – макромолекула с гибким скелетом и стержнеобразными боковыми фрагментами, в – макромолекула с жестким скелетом и гибкими боковыми фрагментами – волосатый стержень.

ла, сформированная длинной гидрофобной цепью с гидрофильными боковыми группами. Такая глобула состоит из гидрофобного ядра и состоящей из боковых привесок гидрофильной оболочки. Будет детально проанализирован случай глобулы с большой поверхностной плотностью боковых групп, при которой происходит структуризация ее поверхности.

### ТЕОРИЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ЩЕТОК

Остановимся на рассмотрении гребнеобразных полимеров с большой плотностью боковых привесок. Гребнеобразная цепь формирует цилиндрическую щетку, когда гауссов размер ее боковых цепей превышает расстояние между двумя последовательными точками прививки этих цепей к оству (рис. 2). Впервые синтез цилиндриче-



**Рис. 2.** Схематическое представление цилиндрической щетки с гибкими боковыми группами.

ских щеток был осуществлен методом радикальной полимеризации макромономеров и описан в работах [3–5]. В процессе дальнейших исследований обнаружена способность растворов цилиндрических щеток к ЖК-упорядочению [6], что указывало на наличие у них большой жесткости. Этот факт также нашел свое подтверждение из анализа зависимости радиуса инерции формируемых щетками клубков, полученной на основе данных рассеяния, от ММ боковых групп [7–11].

К числу первых теоретических работ по цилиндрическим щеткам следует отнести работу Т.М. Бирштейн с сотрудниками [12] и работу G. Fredrickson [13], которые базировались на скейлинговом подходе. В работе [12] предполагалось, что обусловленная объемным взаимодействием боковых цепей жесткость щетки является малой в силу перераспределения боковых групп при изгибе с вогнутой стороны на выпуклую. На основании этого было сделано заключение, что персистентная длина  $\lambda$  щетки примерно равна ее диаметру, т.е.  $\lambda \approx D$ . Как следует из теории жесткоцепных полимеров [14], образование ЖК-растворов в этом случае невозможно. Более детальные расчеты, проделанные в работе [13] для случая хорошего растворителя, показали, что объемное взаимодействие боковых фрагментов на самом деле приводит к более сильной зависимости персистентной длины щетки от молекулярной массы  $M$  бокового фрагмента и описывается скейлинговым законом  $\lambda \sim M^{15/8}$ . Учитывая то обстоятельство, что диаметр щетки в хорошем растворителе растет с увеличением  $M$  согласно закону  $D \sim M^{3/4}$  и отношение персистентной длины щетки к ее диаметру для достаточно длинных боковых фрагментов является большим, т.е.  $\lambda/D \sim M^{9/8} \gg 1$ , была предсказана принципиальная возможность ЖК-упорядочения растворов цилиндрических щеток. Этот результат впослед-

ствии был подтвержден прямым наблюдением лиотропного поведения [6]. Вместе с тем скейлинговый подход не позволял получить численные значения для коэффициента пропорциональности между персистентной длиной и ММ. Также оставался не решенным вопрос о влиянии жесткости боковых фрагментов на персистентную длину щетки.

Цилиндрические щетки достаточно широко были исследованы компьютерными методами [15–21]. Работа [15] посвящена изучению гребнеобразных полимеров методом Монте-Карло. Авторы обнаружили увеличение жесткости щетки за счет объемного взаимодействия боковых фрагментов, тем самым качественно подтвердив результаты скейлингового анализа. Более детальное исследование цилиндрических щеток с использованием численного моделирования было проведено в работах [16–19]. Эти исследования, однако, показали более медленный рост персистентной длины от ММ, чем предсказывала скейлинговая теория. Последний факт можно объяснить слишком короткой длиной боковых цепей, не позволяющей выйти на асимптотическую зависимость. Таким образом, вопрос соглашения скейлинговой теории с результатами численного моделирования упирается в более точную количественную оценку зависимости персистентной длины от ММ. Частично эта задача рассматривалась в работе [22] путем численного решения уравнений самосогласованного поля. Авторы показали, что константа пропорциональности между персистентной длиной и молекулярной массой боковых фрагментов численно является очень малой величиной. Похожий результат был получен в более ранней работе [23], в которой для вычисления персистентной длины цилиндрической щетки использован аналитический подход, основанный на методе среднего поля. Зависимость персистентной длины щетки от жесткости боковых привесок исследована в работах [18, 19]. Был обнаружен рост жесткости щетки с увеличением жесткости боковых привесок.

В последнее время большое внимание уделяется щеткам, адсорбированным на поверхности [24–27]. Особенностью таких двумерных щеток

является их склонность к спонтанному искривлению [25]. Этот эффект получил свое объяснение на основе аналитических расчетов [24, 26] и подтвержден при численном моделировании [27].

В настоящей работе мы остановимся на изучении упругих свойств цилиндрических щеток с гибкими и стержнеобразными боковыми группами, а также щеток с двумя типами боковых групп в рамках приближения среднего поля. Общие подходы к исследованию полимерных щеток на основе методов статистической физики и использования аналогии между конформацией растянутой цепи и траекторией классической частицы во внешнем потенциале разработаны в статьях [28–32]. Здесь эти подходы применяются к цилиндрическим щеткам, включая изогнутые щетки. Получены количественные оценки для персистентной длины цилиндрических щеток с гибкими и стержнеобразными боковыми группами. Излагаемые результаты частично были опубликованы в работах [23, 33, 34].

#### *Упругость цилиндрических щеток, содержащих гибкие боковые цепи*

Рассмотрим следующую модель цилиндрической щетки. Будем полагать, для основной цепи персистентный механизм гибкости персистентной длиной  $\lambda_0$ . Боковые цепи имеют линейную плотность прививки  $\sigma = 1/b$ , причем  $\lambda_0\sigma > 1$ , и моделируются цепочкой из  $M$  бусинок, связанных между собой пружинками с модулем упругости  $\kappa = 3k_B T/a^2$  (далее примем  $k_B T$  за единицу энергии). Взаимодействие между бусинками будем описывать в рамках второго вириального приближения с энергией взаимодействия  $f(c) = \frac{1}{2} vc^2$ , где  $c$  – концентрация бусинок. Второй вириальный коэффициент  $v$  может быть выражен через исключенный объем  $w$  и параметр Флори  $\chi$ :  $v = w(1 - 2\chi)$  [35].

Вначале рассмотрим прямолинейную щетку и вычислим свободную энергию ее боковых фрагментов. Используя цилиндрическую систему координат  $(r, \phi, z)$ , где ось  $z$  направлена вдоль основ-

ной цепи, запишем свободную энергию в расчете на единицу длины остова в виде

$$F = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} r dr \left[ -g(r, \varphi) \ln Z_M(r, \varphi | \mu) - \mu(r, \varphi) c(r, \varphi) + g(r, \varphi) \ln g(r, \varphi) + \frac{v}{2} c^2(r, \varphi) \right] \quad (1)$$

Здесь  $g(r, \varphi)$  – функция распределения свободных концов с нормировкой

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} r dr g(r, \varphi) = 1/b, \quad (2)$$

а  $\mu(r, \varphi) = vc(r, \varphi)$  – самосогласованное поле. Статистическая сумма  $Z_n(r, \varphi)$  боковой цепи в поле  $\mu(r, \varphi)$  удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial Z_n(r, \varphi)}{\partial n} = \frac{a^2}{6} \nabla^2 Z_n(r, \varphi) - \mu(r, \varphi) Z_n(r, \varphi), \quad (3)$$

где  $\nabla^2$  – оператор Лапласа.

В силу объемного взаимодействия при большой плотности прививки боковые цепи становятся вытянутыми в радиальном направлении, причем расстояние между концами цепи превосходит соответствующий равновесный размер цепи  $\sim aM^{1/2}$ . Последнее обстоятельство позволяет использовать аналогию между траекторией полимерной цепи и траекторией классической частицы в поле потенциала  $\mu(r, \varphi)$  и представить статистическую сумму в виде

$$Z_n(r, \varphi) \approx Z_0 \exp(-nE - S(r, \varphi)), \quad (4)$$

где  $E$  имеет смысл энергии частицы, а  $S(r, \varphi)$  – функции действия. После подстановки статсуммы (4) в уравнение (3) получаем приближенное уравнение для функции  $S(r, \varphi)$ :

$$\frac{a^2}{6} (\nabla S(r, \varphi))^2 = \mu(r, \varphi) - E \quad (5)$$

Решение уравнения (5) можно записать в виде интеграла вдоль траектории цепи [36, 37]

$$S(r, \varphi) = \frac{\sqrt{6}}{a} \int_{A(r_0, \varphi_0)}^{B(r_M, \varphi_M)} ds \sqrt{\mu(r(s), \varphi(s)) - E}, \quad (6)$$

причем уравнение траектории выглядит следующим образом:

$$\frac{dr}{dn} = \frac{a^2}{3} \frac{\partial S(r, \varphi)}{\partial r}, \quad \frac{d\varphi}{dn} = \frac{a^2}{3r^2} \frac{\partial S(r, \varphi)}{\partial \varphi} \quad (7)$$

Для прямолинейной щетки, имеющей цилиндрическую симметрию, определенные выше функции не зависят от  $\varphi$ . Далее полагая, что траектория цепи (частицы) начинается в точке  $r_0 = 0$  и заканчивается в точке  $r_M = r'$ , а также учитывая связь параметра  $E$  с длиной траектории  $r'$ , т.е.  $E = E(r')$ , находим свободную энергию

$$F = 2\pi \int_0^{\infty} r' dr' g(r') \left[ \ln g(r') + ME(r') + \frac{\sqrt{6}}{a} \int_0^{r'} dr \sqrt{\mu(r) - E(r')} \right] - \frac{\pi}{v} \int_0^{\infty} r dr \mu^2(r) \quad (8)$$

Неизвестные функции  $g(r)$ ,  $E(r)$ ,  $\mu(r)$  можно определить из условий экстремума функционала свободной энергии:

$$\frac{\delta F}{\delta g(r)} = 0, \quad \frac{\delta F}{\delta E(r)} = 0, \quad \frac{\delta F}{\delta \mu(r)} = 0,$$

которые приводят к системе уравнений

$$ME(r) + \frac{\sqrt{6}}{a} \int_0^{r'} dr' \sqrt{\mu(r') - E(r')} + \ln \frac{g(r)}{\Lambda} = 0 \quad (9)$$

$$\frac{\sqrt{6}}{2a} \int_0^{r'} \frac{dr'}{\sqrt{\mu(r') - E(r')}} = M \quad (10)$$

$$\frac{\sqrt{6}}{2a} \int_r^{\infty} \frac{r' g(r') dr'}{\sqrt{\mu(r') - E(r')}} = \frac{r}{v} \mu(r) \quad (11)$$

Из первого уравнения в результате дифференцирования по  $r$  находим

$$E(r) = \mu(r) - \frac{a^2}{6} \left( \frac{g'(r)}{g(r)} \right)^2 \quad (12)$$

Пренебрегая поправкой, связанной с трансляционной энтропией концов, приходим к хорошо известным уравнениям для полимерных щеток, когда  $E(r) = \mu(r)$  [28–32].

Для упрощения дальнейших вычислений воспользуемся приближением Александра–де Жена и предположим, что все свободные концы боковых цепей расположены на одинаковом расстоя-

нии  $D$  от оси. В этом случае  $E(r) = E = \text{const}$ , а свободная энергия запишется в упрощенной форме

$$F = \frac{1}{b} ME + \frac{\sqrt{6}}{ab} \int_0^D dr \sqrt{\mu(r) - E} - \frac{\pi}{v} \int_0^D r dr \mu^2(r) \quad (13)$$

После взятия вариационной производной  $F$  по  $\mu(r)$  приходим к уравнению

$$\frac{1}{\sqrt{\mu(r) - E}} = \frac{2\sqrt{6}\pi bar}{3v} \mu(r) \quad (14)$$

Его решение имеет вид

$$\begin{aligned} \mu(r)/E = & \frac{1}{3} \sqrt[3]{\frac{3v^2}{16(abr)^2 E^3} + \frac{1}{27}} + \sqrt{\left( \frac{3v^2}{16(abr)^2 E^3} + \frac{1}{27} \right)^2 - \frac{1}{729}} + \\ & + \sqrt[3]{\frac{3v^2}{16(abr)^2 E^3} + \frac{1}{27}} - \sqrt{\left( \frac{3v^2}{16(abr)^2 E^3} + \frac{1}{27} \right)^2 - \frac{1}{729}} \end{aligned} \quad (15)$$

Используя далее уравнение (10), в котором полагаем что  $r = D$ , и минимизируя свободную энергию по  $D$ , окончательно получаем

$$E = 0.587 \left( \frac{v}{a^2 b M} \right)^{1/2}, \quad D = 0.563 a \left( \frac{v M^3}{a^2 b} \right)^{1/4} \quad (16)$$

Условие применимости модели  $D > aM^{1/2}$  приводит к ограничению на длину боковых привесок  $M > \frac{a^2 b}{v}$ . Свободная энергия в расчете на единицу длины основной цепи равна

$$F = \frac{1.172}{b} \left( \frac{v M}{a^2 b} \right)^{1/2} \quad (17)$$

Это значение очень близко к более точному результату, полученному с учетом распределения свободных концов [32],

$$F = \frac{1.128}{b} \left( \frac{v M}{a^2 b} \right)^{1/2}$$

Исходя из свободной энергии (17), можно найти натяжение основной цепи  $\tau$ , которое равно

$$\tau = \frac{0.586}{b} \left( \frac{v M}{a^2 b} \right)^{1/2}$$

и возрастает с увеличением длины боковых цепей. Последнее обстоятельство может приводить к обрыву основной цепи, если длина боковых фрагментов достаточно велика. Таким образом, существует ограничение на длину боковых фрагментов, которые можно привить к оству.

Перейдем к рассмотрению изогнутой цилиндрической щетки с радиусом изгиба  $R$ . В этом случае распределение концентрации боковых звеньев зависит не только от расстояния до основной цепи  $r$ , но и от полярного угла  $\phi$ . Как следствие, траектории боковых цепей перестают быть прямолинейными. Кроме того, форма поперечного сечения щетки в общем случае становится отличной от круговой, а ее центр может смещаться относительно основной цепи. Для упрощения вычисления свободной энергии будем рассматривать слабый изгиб ( $R \gg D$ ) и предполагать сечение щетки круговым с центром симметрии, расположенным на основной цепи. Функция  $S(r, \phi)$  находится из уравнения (6), в котором элемент длины траектории равен

$$ds = \sqrt{dr^2 + r^2 d\phi^2} = dr \left( 1 + \frac{r^2}{2} \left( \frac{d\phi}{dr} \right)^2 \right) \quad (18)$$

Используя далее малое отклонение траекторий цепи от прямых линий, имеем

$$S(r, \phi) = \frac{\sqrt{6}}{a} \int_0^D dr \left[ \sqrt{\mu(r, \phi) - E(\phi)} + \right. \\ \left. + \frac{1}{8r^2 \sqrt{\mu(r, \phi) - E(\phi)}} \left( \int_0^r dr' \frac{\partial \mu(r', \phi)}{\partial \phi} \right)^2 \right] \quad (19)$$

Это позволяет записать свободную энергию в виде

$$F = \int_0^{2\pi} d\phi g(\phi) \left( 1 + \frac{D}{R} \cos \phi \right) [ME(\phi) + S(r, \phi)] - \\ - \frac{1}{2v} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^D r dr \left( 1 + \frac{r}{R} \cos \phi \right) \mu^2(r, \phi), \quad (20)$$

где функцию распределения свободных концов  $g(\phi)$  можно определить из условия самосогласования и нормировки:

$$g(\phi) = Ac(D, \phi) = \frac{A}{v} \mu(D, \phi), \\ \int_0^{2\pi} g(\phi) \left( 1 + \frac{D}{R} \cos \phi \right) = \frac{1}{b} \quad (21)$$

Константа  $A$  находится из последнего уравнения. Экстремумы свободной энергии (20) определяются из уравнений

$$\frac{g(\phi)}{\sqrt{\mu(r, \phi) - E(\phi)}} \left( 1 + \frac{D}{R} \cos \phi \right) = \\ = \frac{2\sqrt{6}\pi bar}{3v} \mu(r, \phi) \left( 1 + \frac{r}{R} \cos \phi \right) \quad (22)$$

$$\frac{\sqrt{6}}{2a} \int_0^D dr \left( 1 + \frac{r^2}{2} \left( \frac{d\phi}{dr} \right)^2 \right) = M, \quad (23)$$

которые могут быть решены в рамках теории возмущений. Так, для функций  $E(\phi)$  и  $g(\phi)$  в первом порядке получаем следующие выражения:

$$E(\phi) = 0.587 \left( \frac{v}{a^2 b M} \right)^{1/2} \left[ 1 - 0.061 \frac{D}{R} \cos \phi \right], \\ g(\phi) = \frac{1}{2\pi b} \left[ 1 - 0.037 \frac{D}{R} \cos \phi \right] \quad (24)$$

Минимизация свободной энергии по диаметру  $D$  показывает, что в рамках требуемой точности она совпадает с соответствующим равновесным значением (16). После подстановки найденных функций в уравнение (20) находим поправку к свободной энергии

$$\Delta F = 0.0014 \left( \frac{v M^2}{ab R^2} \right) = \frac{\lambda}{2R^2} \quad (25)$$

Отсюда определяем персистентную длину

$$\lambda = 0.0028 \left( \frac{v M^2}{ab} \right) \quad (26)$$

Она квадратично зависит от ММ бокового фрагмента,  $\lambda \propto M^2$ . Коэффициент пропорциональности в этой зависимости является численно малым. Длина боковых привесок в формуле (26) должна удовлетворять условию  $M > \frac{a^2 b}{v}$ .

### Цилиндрические щетки с двумя типами боковых цепей

Перейдем к рассмотрению цилиндрических щеток с более сложной архитектурой. В данном разделе проанализируем щетки с двумя типами чередующихся химически не совместимых боковых групп А и В. Плотность свободной энергии взаимодействия боковых звеньев в такой щетке в рамках второго вириального приближения записывается в виде

$$f_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{i, j = A, B} v_{ij} c_i(r, \phi) c_j(r, \phi), \quad (27)$$

где  $c_A$  – концентрация звеньев боковых цепей типа А,  $c_B$  – концентрация звеньев В. Вириальные коэффициенты  $v_{ij}$  в этом случае могут быть выражены через параметр взаимодействия Флори  $\chi_{AS}$  между звеньями типа А и растворителем, параметр взаимодействия  $\chi_{BS}$  между звеньями типа В и растворителем, а также параметр взаимодействия  $\chi_{AB}$  между звеньями типа А и В:

$$v_{AA} = w(1 - 2\chi_{AS}), \quad v_{BB} = w(1 - 2\chi_{BS}), \\ v_{AB} = w(1 + \chi_{AB} - \chi_{AS} - \chi_{BS}) \quad (28)$$

Далее предположим, что

$$\Delta\chi \equiv \chi_{AS} - \chi_{BS} \ll \chi \equiv \chi_{AS}, \quad \chi_{AB} \ll 1$$

В силу несовместности цепей А и В можно ожидать их разделения внутри макромолекулы на две области.

Рассмотрим ситуацию, когда щетка имеет однородную структуру, т.е.  $c_i$  не зависит от  $\phi$ . Если предположить, что оба типа боковых цепей имеют одно и то же число сегментов  $M$ , свободная энергия в расчете на единицу длины основной цепи записывается в виде

$$F = \frac{1}{2b}M(E_A + E_B) + \frac{\sqrt{6}}{2ab} \sum_{i=A, B}^D \int_0^D dr \sqrt{\mu_i(r) - E_i} + \\ + 2\pi \sum_{i=A, B}^D \int_0^D r dr \left( -\mu_i(r)c_i(r) + \frac{v_{ii}}{2}c_i^2(r) \right) + \\ + 2\pi \int_0^D r dr v_{AB}c_A(r)c_B(r) + \frac{1}{b} \ln \frac{1}{2\pi}, \quad (29)$$

причем

$$\frac{\sqrt{6}}{2a} \int_0^D \frac{dr}{\sqrt{\mu_A(r) - E_A}} = M, \quad \frac{\sqrt{6}}{2a} \int_0^D \frac{dr}{\sqrt{\mu_B(r) - E_B}} = M \quad (30)$$

Здесь  $\mu_A$  и  $\mu_B$  – молекулярные поля для звеньев А и В,  $\mu_A = v_{AA}c_A + v_{AB}c_B$ ,  $\mu_B = v_{BB}c_B + v_{AB}c_A$ . Уравнения для функций  $\mu_A(r)$  и  $\mu_B(r)$  с учетом самосогласования находятся из условия экстремума свободной энергии:

$$\frac{1}{\sqrt{\mu_A - E_A}} = \frac{4\sqrt{6}\pi bar}{3} \frac{v_{BB}\mu_A - v_{AB}\mu_B}{v_{AA}v_{BB} - v_{AB}^2} \\ \frac{1}{\sqrt{\mu_B - E_B}} = \frac{4\sqrt{6}\pi bar}{3} \frac{v_{AA}\mu_B - v_{AB}\mu_A}{v_{AA}v_{BB} - v_{AB}^2} \quad (31)$$

Используя введенные выше малые параметры, из уравнений (31) находим потенциалы  $\mu_A(r)$  и  $\mu_B(r)$ , а из уравнений (30) – значения параметров  $E_A$  и  $E_B$ .

После соответствующих вычислений выражение для свободной энергии принимает вид

$$F = \frac{1.172}{b} \left( \frac{w(1-2\chi)M}{a^2 b} \right)^{1/2} \times \\ \times \left( 1 + \frac{\Delta\chi}{2(1-2\chi)} + \frac{1}{4} \frac{\chi_{AB}}{1-2\chi} \right) + \frac{1}{b} \ln \frac{1}{2\pi} \quad (32)$$

Другой случай соответствует полному разделению боковых цепей вдоль угла  $\phi$ . Пусть доля углового сектора, занимаемая полимером А, составляет  $\psi_A = \psi$ , а доля сектора полимера В –  $\psi_B = 1 - \psi$ . Свободная энергия в этом случае равна

$$F = \frac{1}{2b}M(E_A + E_B) + \frac{\sqrt{6}}{2ab} \sum_{i=A, B}^{D_i} \int_0^{D_i} dr \sqrt{\mu_i(r) - E_i} + \\ + 2\pi \sum_{i=A, B}^{D_i} \psi_i \int_0^{D_i} r dr \left( -\mu_i(r)c_i(r) + \frac{v_{ii}}{2}c_i^2(r) \right) + \\ + \frac{1}{b} \ln \frac{1}{2\pi} + \frac{1}{2b} \ln \frac{1}{\psi_A \psi_B} + F_b, \quad (33)$$

где  $F_b$  – энергия границы между секторами, которую приближенно можно записать как

$$F_b \approx 2 \int_0^D dr \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[ \frac{a^2}{24} \frac{(\nabla_x c_A(r, x))^2}{c_A(r, x)} + \right. \\ \left. + \frac{a^2}{24} \frac{(\nabla_x c_B(r, x))^2}{c_B(r, x)} + w\chi_{AB}c_A(r, x)c_B(r, x) \right] \quad (34)$$

Здесь  $dx = rd\phi$ ,  $x$  обозначает локальную координату, направленную перпендикулярно границе между секторами, которая предполагается плоской. Кроме того,  $c_A(r, x) \rightarrow c_A(r)$ ,  $c_B(r, x) \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow \infty$  и  $c_B(r, x) \rightarrow c_B(r)$ ,  $c_A(r, x) \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow -\infty$ . В первом приближении можно положить  $c_A(r, x) + c_B(r, x) \approx \frac{\mu(r)}{w(1-2\chi)}$ , где поле  $\mu(r)$  определяется уравнением (15). Энергия границы после минимизации равна

$$F_b \approx \frac{a}{w(1-2\chi)} \left( \frac{\chi_{AB}}{6(1-2\chi)} \right)^{1/2} \int_0^D \mu^{3/2}(r) dr \approx \\ \approx \frac{0.93}{b} \left( \frac{w(1-2\chi)}{a^3 b M} \right)^{1/4} \left( \frac{\chi_{AB}}{(1-2\chi)} \right)^{1/2} \quad (35)$$

Из условия экстремума свободной энергии (33) получаем уравнения для  $\mu_A(r)$  и  $\mu_B(r)$

$$\frac{1}{\sqrt{\mu_i - E_i}} = \frac{4\sqrt{6\pi}bar\psi_i}{3} v_{ii}\mu_i, \quad i = A, B \quad (36)$$

Решая эту систему уравнений и используя далее уравнения (30), находим потенциалы  $\mu_A(r)$ ,  $\mu_B(r)$  и параметры  $E_A$  и  $E_B$ . Подстановка значений последних в уравнение (33) с учетом энергии границы (35) приводит к следующему выражению для свободной энергии:

$$F = \frac{0.414}{b} \left( \frac{M}{a^2 b} \right)^{1/2} \left( \frac{\sqrt{V_{AA}}}{\sqrt{\Psi_A}} + \frac{\sqrt{V_{BB}}}{\sqrt{\Psi_B}} \right) + \\ + \frac{1}{b} \ln \frac{1}{2\pi} + \frac{1}{2b} \ln \frac{1}{\Psi_A \Psi_B} \frac{1}{2} + \\ + \frac{0.93}{b} \left( \frac{w(1-2\chi)}{a^2 b M} \right)^{1/4} \left( \frac{\chi_{AB}}{1-2\chi} \right)^{1/2} \quad (37)$$

После минимизации (37) по  $\Psi_A$  и  $\Psi_B$  окончательно получаем свободную энергию

$$F = \frac{1.172}{b} \left( \frac{w(1-2\chi)M}{a^2 b} \right)^{1/2} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta\chi}{1-2\chi} + \right. \\ \left. + 0.794 \left( \frac{a^2 b}{w(1-2\chi)M^3} \right)^{1/4} \left( \frac{\chi_{AB}}{(1-2\chi)} \right)^{1/2} \right) + \\ + \frac{1}{b} \ln \frac{1}{2\pi} + \frac{1}{b} \ln 2 \quad (38)$$

Сравнивая выражения для свободной энергии в случае перемешанных (32) и разделенных (38) боковых цепей, приходим к условию внутримолекулярного разделения между цепями при  $M \gg 1$

$$\chi_{AB} > \chi_{AB}^* = 2.366 \sqrt{\frac{a^2 b (1-2\chi)}{w M}} \quad (39)$$

Основной вклад в смешение вносит трансляционная энергия свободных концов. Если остав достаточно длинный, то в силу одномерности системы могут существовать участки вдоль цепи, которые имеют различную ориентацию угловых секторов  $\Psi_A$  и  $\Psi_B$  вдоль угла  $\phi$ . Такое поведение, в частно-

сти, наблюдалось при численном моделировании [21].

Рассмотрим более детально равновесную пространственную конформацию участка щетки, в которой имеет место разделение между боковыми цепями разных типов. Очевидно, что из-за нарушения симметрии такой участок может иметь спонтанную кривизну. Свободная энергия щетки с учетом кривизны равна

$$F = \int_{-\pi\psi}^{\pi\psi} d\phi g_A(\phi) \left( 1 + \frac{D_A}{R} \cos \phi \right) \times \\ \times [ME_A(\phi) + S_A(r, \phi) + \ln g_A(\phi)] + \\ + \int_{\pi\psi}^{\pi(\psi+1)} d\phi g_B(\phi) \left( 1 + \frac{D_B}{R} \cos \phi \right) \times \\ \times [ME_B(\phi) + S_B(r, \phi) + \ln g_B(\phi)] - \\ - \frac{1}{2w} \int_{-\pi\psi}^{\pi\psi} d\phi \int_0^{D_A} r dr \left( 1 + \frac{r}{R} \cos \phi \right) \frac{\mu_A^2(r, \phi)}{1-2\chi} - \\ - \frac{1}{2w} \int_{-\pi\psi}^{\pi\psi} d\phi \int_0^{D_A} r dr \left( 1 + \frac{r}{R} \cos \phi \right) \frac{\mu_B^2(r, \phi)}{1-2\chi} \quad (40)$$

Энергия границ при этом не учитывается. Функции распределения свободных концов имеют следующую нормировку:

$$\int_{-\pi\psi}^{\pi\psi} d\phi g_A(\phi) \left( 1 + \frac{D_A}{R} \cos \phi \right) = \frac{1}{2b}, \\ \int_{\pi\psi}^{\pi(\psi+1)} d\phi g_B(\phi) \left( 1 + \frac{D_B}{R} \cos \phi \right) = \frac{1}{2b} \quad (41)$$

В результате процедуры минимизации, которая может быть выполнена рассмотренными выше методами, свободная энергия записывается в виде ряда по кривизне

$$F = F^{(0)} + \frac{F^{(1)}}{R} + \frac{F^{(2)}}{R^2} \quad (42)$$

Соответствующие параметры разложения равны

$$\begin{aligned} F^{(1)} &= 0.0033 \frac{a}{b} \left( \frac{w(1-2\chi)M^2}{a^2 b} \right)^{1/4} \frac{\Delta\chi}{(1-2\chi)}, \\ F^{(2)} &= 0.0014 \frac{w(1-2\chi)M^2}{ab} \end{aligned} \quad (43)$$

После минимизации свободной энергии (42) по  $R$  находим значение радиуса спонтанной кривизны

$$R^* = -0.848b \left( \frac{w(1-2\chi)}{a^2 b} \right)^{3/4} \frac{(1-2\chi)M^{5/4}}{\Delta\chi}, \quad (44)$$

т.е. щетка имеет тенденцию к изгибу, не связанному с тепловыми флуктуациями.

*Упругость цилиндрических щеток, содержащих стержнеобразные боковые цепи*

В данном разделе мы рассмотрим цилиндрическую щетку, у которой боковые привески являются стержнями длины  $L$  и диаметра  $d$ . Будем предполагать, что стержни прикреплены шарнирно к основной цепи с плотностью  $1/b$ , причем  $d < b \ll L$ . В рамках приближения среднего поля свободная энергия стержня равна сумме ориентационной энергии и энергии стерического взаимодействия,  $F = F_{\text{orient}} + F_{\text{ster}}$ . Обозначим функцию распределения стержня по ориентациям через  $f(\mathbf{n})$ , причем  $\int d\mathbf{n} f(\mathbf{n}) = 1$ . Здесь  $\mathbf{n}$  – единичный вектор, характеризующийся сферическими углами  $(\theta, \phi)$ , где  $\theta$  – полярный угол между стержнем и осью цепи, а  $\phi$  – азимутальный угол. Ориентационная энергия стержня равна

$$F_{\text{orient}} = \int f(\mathbf{n}) \ln f(\mathbf{n}) d\mathbf{n} \quad (45)$$

Для вычисления стерической части свободной энергии вначале рассмотрим два стержня с фиксированными полярными углами  $\theta_1$  и  $\theta_2$  и координатами точек подвески  $z_1$  и  $z_2$ . Пусть для определенности  $z = z_2 - z_1 > 0$ . Стержни могут пересечься, если  $\theta_1 < \theta_2$  и  $z < LB(\theta_1, \theta_2)$ , где

$$B(\theta_1, \theta_2) =$$

$$= \begin{cases} \cos\theta_1 - \sin\theta_1 \operatorname{ctg}\theta_2, & 0 \leq \theta_1 < \theta_2 \leq \pi - \theta_1 \\ \sin\theta_2 \operatorname{ctg}\theta_1 - \cos\theta_2, & \pi - \theta_2 \leq \theta_1 < \theta_2 < \pi \end{cases} \quad (46)$$

В этом случае исключенный азимутальный угол, создаваемый одним из стержней для другого стержня, может быть найден из простых геометрических соображений:

$$\psi_z(\theta_1, \theta_2) = \frac{2d}{z} |\operatorname{ctg}\theta_1 - \operatorname{ctg}\theta_2| \quad (47)$$

Вероятность того, что стержни не пересекаются, приближенно равна

$$p(z) \approx 1 - \int f(\mathbf{n}_1) f(\mathbf{n}_2) \delta(\phi_1 - \phi_2) \psi_z(\theta_1, \theta_2) d\mathbf{n}_1 d\mathbf{n}_2 \quad (48)$$

Полная свободная энергия стерического взаимодействия имеет вид

$$F_{\text{ster}}^{\text{tot}} \equiv -\ln \prod_{\{z_1, z_2\}} p(|z_1 - z_2|) \quad (49)$$

Здесь произведение берется по всем парам стержней, между которыми возможно взаимодействие. Последующее разложение логарифмической функции в ряд позволяет записать стерическую энергию в расчете на один стержень:

$$\begin{aligned} F_{\text{ster}} &= \frac{1}{2} \sum_{\{z\}} \int f(\mathbf{n}_1) f(\mathbf{n}_2) \times \\ &\times \delta(\phi_1 - \phi_2) \psi_z(\theta_1, \theta_2) d\mathbf{n}_1 d\mathbf{n}_2 \end{aligned} \quad (50)$$

Суммирование в формуле (50) распространяется только на те стержни, с которыми взаимодействует данный.

Далее ограничимся щетками с высокой плотностью прививки, когда стержни имеют тенденцию выстраиваться перпендикулярно основной цепи и слабо отклоняются от угла  $\theta = \pi/2$ . После использования замены  $\theta \rightarrow \pi/2 - \theta$  свободная энергия стерического взаимодействия приближенно записывается в виде (для функции распределения будем использовать то же обозначение  $f$ )

$$F_{\text{ster}} \approx 2\pi \frac{d}{b} \ln \left( \frac{L\theta_0}{b} \right) \int f(\theta) f(\theta') |\theta - \theta'| d\theta d\theta' \quad (51)$$

Здесь  $\theta_0$  – характерный угол отклонения стержня от перпендикулярного направления. Он может быть найден самосогласованным образом:

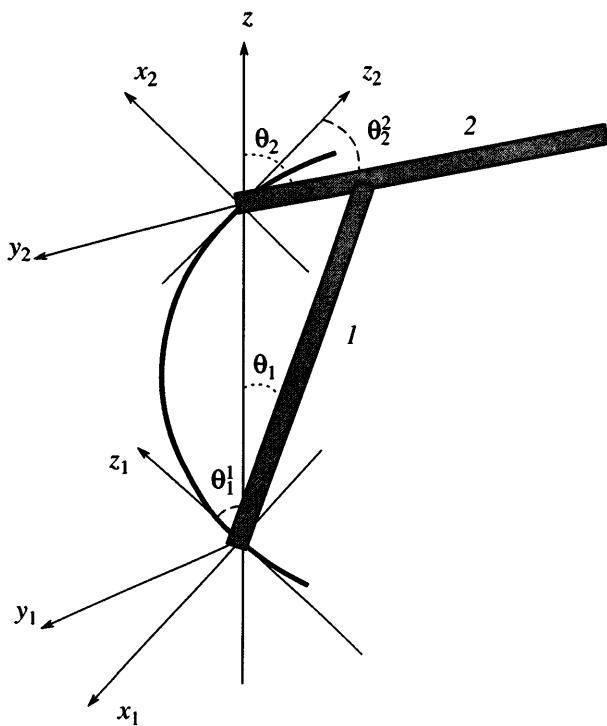


Рис. 3. Взаимодействие двух стержней в изогнутой щетке. Пояснения в тексте.

$$\theta_0 \approx 2\pi \int_0^\infty \theta f(\theta) d\theta$$

Полная свободная энергия стержня равна

$$F = 2\pi \int f(\theta) \ln f(\theta) d\theta + \frac{2\pi d}{b} \ln \left( \frac{L}{b} \right) \int f(\theta) f(\theta') |\theta - \theta'| d\theta d\theta' \quad (52)$$

В данном случае опущена зависимость свободной энергии от параметра  $\theta_0$ , который стоит под знаком логарифма. Минимизация свободной энергии приводит к уравнению

$$\ln \left( \frac{f(\theta)}{\Lambda} \right) + \frac{2d}{b} \ln \left( \frac{L}{b} \right) \int f(\theta') |\theta - \theta'| d\theta' = 0, \quad (53)$$

где  $\Lambda$  – множитель Лагранжа. Дважды дифференцируя уравнение (53) по  $\theta$ , приходим к дифференциальному уравнению

$$\left( \frac{f'}{f} \right)' + \frac{4d}{b} \ln \left( \frac{L}{b} \right) f = 0 \quad (54)$$

Умножая последнее уравнение на  $f'/f$  и интегрируя его, получаем функцию распределения

$$f(\theta) = \frac{1}{8\pi^2} \frac{\frac{d}{b} \ln \left( \frac{L}{b} \right)}{\operatorname{ch}^2 \left( \frac{d}{2\pi b} \ln \left( \frac{L}{b} \right) \theta \right)} \quad (55)$$

Параметр ориентационного порядка стержней в этом случае является отрицательным и близким к  $-1/2$ , если стержни достаточно длинные,

$$\eta \approx -\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \langle \theta^2 \rangle = -0.5 + 48.7 \frac{b^2}{d^2 \ln^2(L/b)} \quad (56)$$

Такой результат подтверждает правильность используемого предположения относительно предпочтительной ориентации стержней перпендикулярно главной цепи. Характерный угол отклонения стержней от перпендикулярного направления  $\theta_0 \approx 2.178 \frac{b}{d \ln(L/b)}$ . Свободная энергия стержня (уравнение (52)) в логарифмическом приближении равна

$$F \approx \ln \left[ \frac{d}{b} \ln \left( \frac{L}{b} \right) \right] \quad (57)$$

Отсюда находим натяжение основной цепи

$$\tau \approx \frac{1}{b} \left( 1 + \frac{1}{\ln(L/b)} \right)$$

В случае длинных стержней оно стремится к не зависящему от  $L$  пределу. Такое поведение согласуется с результатами численного моделирования [18].

Перейдем к вычислению персистентной длины щетки. Предположим, что она изогнута с радиусом кривизны  $R \gg L$ . Рассмотрим два взаимодействующих стержня и введем три системы координат, которые связаны с этими стержнями (рис. 3). Одна из систем координат, которую обозначим  $Z_0$ , определяется таким образом, что ось  $z$  совпадает с линией, соединяющей точки прикрепления стержней к основной цепи. Ось  $x$  направлена вдоль радиуса кривизны и пересекает ось  $z$  по центру отрезка, соединяющего точки прикрепления стержней к основной цепи. Наконец, ось  $y$  перпендикулярна плоскости  $(xz)$ . Две другие си-

стемы координат  $Z_i$ ,  $i = 1, 2$ , связаны с каждым из стержней отдельно. Оси  $z_i$  в этих системах направлены по касательной к оси изогнутого цилиндра, оси  $x_i$  – вдоль радиуса кривизны, а оси  $y_i$  перпендикулярны плоскости ( $x_i z_i$ ).

Зная связь между базисными векторами ( $e_x$ ,  $e_y$ ,  $e_z$ ) системы  $Z_0$ , базисными векторами ( $e_x^1$ ,  $e_y^1$ ,  $e_z^1$ ) системы  $Z_1$  и базисными векторами ( $e_x^2$ ,  $e_y^2$ ,  $e_z^2$ ) системы  $Z_2$ , можно выразить сферические углы ( $\theta_1$ ,  $\phi_1$ ) стержня 1 и углы ( $\theta_2$ ,  $\phi_2$ ) стержня 2 в системе  $Z_0$  через соответствующие углы ( $\theta_1^1$ ,  $\phi_1^1$ ) стержня 1 в системе  $Z_1$  и углы ( $\theta_2^2$ ,  $\phi_2^2$ ) стержня 2 в системе  $Z_2$ . Если обозначить угол между осями  $z_1$  и  $z_2$  через  $\Theta \approx z/R$ , где  $z$  – расстояние между стержнями по цепи, то преобразование между базисными векторами имеет вид

$$\begin{aligned} e_z^1 &= \cos(\Theta/2)e_z + \sin(\Theta/2)e_x \\ e_x^1 &= -\sin(\Theta/2)e_z + \cos(\Theta/2)e_x \\ e_y^1 &= e_y \\ e_z^2 &= \cos(\Theta/2)e_z - \sin(\Theta/2)e_x \\ e_x^2 &= \sin(\Theta/2)e_z + \cos(\Theta/2)e_x \\ e_y^2 &= e_y \end{aligned} \quad (58)$$

Единичные векторы ориентации  $n_1$  и  $n_2$  первого и второго стержня соответственно записываются через базисные векторы:

$$\begin{aligned} n_1 &= \cos\theta_1^1 e_z^1 + \sin\theta_1^1 \cos\phi_1^1 e_x^1 + \sin\theta_1^1 \sin\phi_1^1 e_y^1 = \\ &= \cos\theta_1 e_z + \sin\theta_1 \cos\phi_1 e_x + \sin\theta_1 \sin\phi_1 e_y \\ n_2 &= \cos\theta_2^2 e_z^2 + \sin\theta_2^2 \cos\phi_2^2 e_x^2 + \sin\theta_2^2 \sin\phi_2^2 e_y^2 = \\ &= \cos\theta_2 e_z + \sin\theta_2 \cos\phi_2 e_x + \sin\theta_2 \sin\phi_2 e_y \end{aligned} \quad (59)$$

Далее используя уравнения (58), (59) и малость параметра  $\Theta$ , получаем соотношения между углами

$$\begin{aligned} \theta_1 &= \theta_1^1 + \frac{\Theta}{2} \cos\phi_1^1 + \frac{\Theta^2}{8} \operatorname{ctg}\theta_1^1 \sin^2\phi_1^1, \\ \phi_1 &= \phi_1^1 - \frac{\Theta}{2} \operatorname{ctg}\theta_1^1 \sin\phi_1^1 \\ \theta_2 &= \theta_2^2 - \frac{\Theta}{2} \cos\phi_2^2 + \frac{\Theta^2}{8} \operatorname{ctg}\theta_2^2 \sin^2\phi_2^2, \\ \phi_2 &= \phi_2^2 + \frac{\Theta}{2} \operatorname{ctg}\theta_2^2 \sin\phi_2^2 \end{aligned} \quad (60)$$

Исключенный азимут  $\psi_z(\theta_1^1, \phi_1^1)$ , создаваемый для первого стержня расположенным на расстоянии  $z$  по цепи вторым стержнем, приближенно равен

$$\psi_z(\theta_1^1, \theta_2^2, \phi_1^1) = \frac{2d}{z} \left| \theta_1^1 - \theta_2^2 + \frac{z}{R} \cos\phi_1^1 \right| \quad (61)$$

Свободная энергия в расчете на стержень имеет вид

$$\begin{aligned} F &= \int f(\theta_1^1, \phi_1^1) \ln f(\theta_1^1, \phi_1^1) d\theta_1^1 d\phi_1^1 + \\ &+ \frac{d}{b} \sum_{\{z\}} \frac{1}{z} \int f(\theta_1^1, \phi_1^1) f(\theta_2^2, \phi_1^1) \times \\ &\times \left| \theta_1^1 - \theta_2^2 + \frac{z}{R} \cos\phi_1^1 \right| d\theta_1^1 d\theta_2^2 d\phi_1^1 \end{aligned} \quad (62)$$

Здесь суммирование распространяется на те стержни, с которыми взаимодействует данный стержень. Минимизация энергии (62) приводит к следующему уравнению:

$$\begin{aligned} \left( \frac{f'_\theta}{f} \right)' + \frac{2d}{b} \sum_{\{z\}} \frac{1}{z} \left[ f \left( \theta + \frac{z}{R} \cos\phi, \phi \right) + \right. \\ \left. + f \left( \theta - \frac{z}{R} \cos\phi, \phi \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (63)$$

Для вычисления квадратичной поправки к свободной энергии по кривизне  $1/R$  нам достаточно знать разложение функции  $f(\theta, \phi)$  с точностью до линейного по  $\cos\phi/R$  члена, который в силу симметрии уравнения (63) оказывается равным нулю. Таким образом, для нахождения поправки достаточно использовать функцию распределения прямолинейной щетки (55). После соответствующих вычислений находим поправку к свободной энергии за счет изгиба щетки:

$$\Delta F \approx \frac{\pi}{2} \left( \frac{L\theta_0}{R} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} f^2(\theta) d\theta \approx \frac{0.01}{\ln(L/b)} \left( \frac{L}{R} \right)^2 \quad (64)$$

Отсюда определяем персистентную длину

$$\lambda = 0.02 \frac{L^2}{b \ln(L/b)}, \quad (65)$$

где  $L/b \gg 1$ . С точностью до логарифмических членов она зависит от длины бокового фрагмента

квадратичным образом. Если сравнить персистентную длину цилиндрических щеток с жесткими и гибкими боковыми фрагментами, длина которых совпадает, т.е.  $L = aM$ , то, согласно формулам (26) и (65), более жесткими являются щетки со стержнеобразными боковыми группами, что согласуется с результатами численного моделирования [18, 19].

### ТЕОРИЯ БЕЛКОВОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ГЛОБУЛ

Теория полимерных глобул является одним из классических разделов статистической физики макромолекул. Значительный прогресс был достигнут в изучении глобул, сформированных гомополимерными цепями [38–40]. Однако такие глобулы легко выпадают в осадок и не представляют большого практического интереса. Вместе с тем теория гетерополимерных глобул находится еще в зачаточном состоянии [41]. Для получения функциональных глобул, к которым можно отнести и большинство белков, необходимым условием функционирования является растворимость, т.е. поверхность глобулы должна быть покрыта гидрофильной оболочкой. Растворимые глобулы, таким образом, имеют структуру типа ядро–оболочка. Образовываться они могут только амфи菲尔ными макромолекулами, содержащими как растворимые (полярные Р), так и нерас растворимые (гидрофобные Н) блоки. Простейшим примером таких макромолекул являются цепи, первичная структура которых состоит из регулярной или случайной нескоррелированной последовательности Н- и Р-блоков.

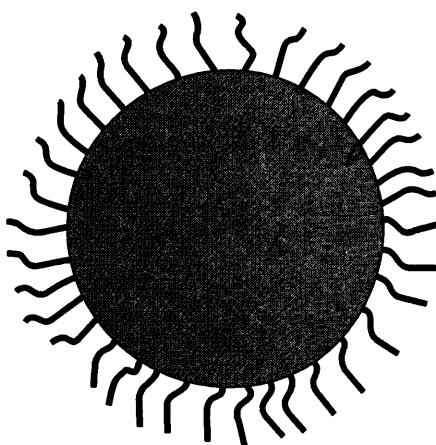
Для создания устойчивых растворимых глобул в работах [42, 43] была высказана идея дизайна последовательностей полимерных цепей путем химической модификации или “раскраски” поверхностных мономерных звеньев гомополимерной глобулы, в результате чего эти звенья становятся растворимыми. Полученные последовательности были названы белковоподобными. С помощью компьютерных методов, а также аналитических расчетов показано, что распределение полярных и гидрофобных звеньев в белковоподобных последовательностях подчиняется статистике Лэви [44]. Оказалось, что белковоподобные последовательности образуют более стабильные глобулы, чем регулярные и случайные нескоррелированные последовательности, по-

скольку энергия их основного состояния ниже. Кроме того, температура перехода клубок–глобула для этих глобул выше, чем для глобул, сформированных нескоррелированными случайными последовательностями, а сам переход является более резким [42–45].

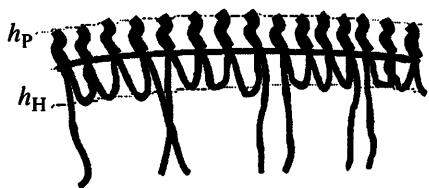
В последнее время наблюдается возрастающий интерес к растворимым глобулам [46–53] и близким к ним по свойствам конечным агрегатам, формируемых амфи菲尔ными макромолекулами [54–62]. Влияние водородных связей на переход клубок–глобула в НР-сополимерах рассматривалось в работе [46]. Используя методы динамики Ланжевена, авторы показали, что эти связи приводят к более стабильным глобулам. Вопросы статистики НР-сополимеров, получающихся в результате химической реакции типа  $H + Z \longrightarrow P$  между Н-глобулой и находящимся в растворе реагентом Z с учетом кинетики протекания реакции, проанализированы в работе [47]. В работах [48, 49] методами компьютерного моделирования изучались гибкие амфи菲尔ные цепи, где каждое мономерное звено включало гидрофильную и полярную группы. Авторы показали, что в зависимости от силы взаимодействия между Н- и Р-блоками возможно образование стабильных конформаций цепи в виде ожерелья из мицелл, состоящих из гидрофобного ядра и полярной оболочки, а также конформаций в виде цилиндров. Стабильность ожерелей из мицелл для гибких амфи菲尔ных цепей была подтверждена аналитическими расчетами в работе [50]. Глобулы, формируемые случайными амфи菲尔ными макромолекулами с размороженным беспорядком, при котором между звеньями типа Н и Р могут существовать переходы, рассмотрены в работе [53]. Для таких цепей переход клубок–глобула оказался более резким, а его ширина уменьшалась с длиной цепи  $N$  как  $1/N$  (для случая гомополимерной глобулы ширина соответствующего перехода порядка  $1/\sqrt{N}$ ). Подобно растворам конечных агрегатов [60–62], растворимые глобулы со структурой типа ядро–оболочка могут иметь достаточно сложную и отличную от сферической форму. Далее такие глобулы будем называть белковоподобными.

В этой части работы мы остановимся на изучении глобул, которые формируются гребнеобразными амфи菲尔ными макромолекулами, состоя-

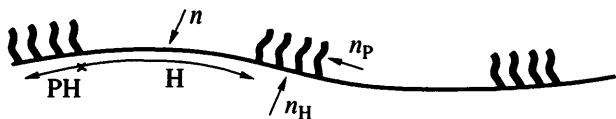
щими из длинной гидрофобной основной цепи и гидрофильных боковых фрагментов. Будем рассматривать блочную модель макромолекулы, у которой имеет место чередование длинных линейных гидрофобных Н-блоков, содержащих  $n \geq 1$  звеньев, и гребнеобразных РН-участков, содержащих  $v$  коротких гидрофильных Р-блоков и  $v - 1$  коротких Н-блоков, как показано на рис. 4. Предполагается, что число звеньев в Р-блоках равно  $n_p$ , а в Н-блоках –  $n_H$ , причем  $v n_H \ll n$ . Число длинных линейных Н-блоков и число гребнеобразных участков равно  $N$ . Образуемая такой цепью глобула имеет структуру типа ядро–оболочка:



Ядро глобулы формируется гидрофобным скелетом макромолекулы, а внешний слой – гидрофильными цепями, находящимися в контакте с растворителем и практически не проникающими в ее ядро. Гидрофильный слой, имеющий толщину  $h_P$ , можно рассматривать как полимерную щетку, концентрация звеньев в которой предполагается малой. Кроме того, оболочка глобулы включает в себя тонкий поверхностный гидрофобный слой толщиной  $h_H$ , состоящий из коротких петель, которые соединяют соседние по цепи гидрофильные группы. Предполагается, что  $h_P$  и  $h_H$  много меньше радиуса глобулы  $R_0$ :



Поверхность глобулы представляет собой границу толщины порядка размера статистического сегмента цепи  $a$  между растворителем и гидро-



**Рис. 4.** Структура мультиблок-сополимера, состоящего из последовательности гидрофильных (Н) и гребнеобразных амфифильных (РН) блоков. Блок Н содержит  $n$  звеньев, гидрофильные боковые привески блока РН содержат  $n_p$  звеньев, а участок основной цепи между двумя последовательными боковыми привесками содержит  $n_H$  звеньев.

фобным слоем. Предполагается, что поверхность глобулы характеризуется поверхностным натяжением  $\gamma_0$ .

Наличие у глобулы оболочки приводит к уменьшению эффективного натяжения ее поверхности, которая в общем случае определяется согласно формуле  $\gamma = \gamma_0 - \Pi(\sigma)$ , где  $\Pi(\sigma)$  – поверхностное осмотическое давление,  $\sigma$  – поверхностная плотность цепей в гидрофильном слое.  $\Pi(\sigma)$  выражается через свободную энергию (на единицу площади) гидрофильного  $f_P$  и поверхностного гидрофобного  $f_H$  слоев и равно

$$\Pi(\sigma) = \sigma \left( \frac{\partial f_P}{\partial \sigma} + \frac{\partial f_H}{\partial \sigma} \right) - f_P - f_H$$

Вычисление  $f_P$  и  $f_H$  для случая хорошего растворителя приведено в Приложении А. Эффективное поверхностное натяжение может быть достаточно малой величиной и принимать отрицательные значения, что в конечном итоге приводит к неустойчивости сферической глобулы.

#### *Анализ устойчивости сферической глобулы, состоящей из гидрофобного ядра и гидрофильной оболочки*

Рассмотрим сферическую глобулу радиуса  $R_0$  и вычислим упругую энергию ее ядра. Для этой цели воспользуемся электростатической аналогией (см. Приложение Б) и уравнением (Б.20) для поля  $\Phi$ , которое характеризует натяжение цепей. Решение относительно функции  $\Phi(r)$  в сферических координатах имеет вид

$$\Phi(r) = \frac{r^2}{6} - \frac{R_0^2}{10} \quad (66)$$

Далее, используя общее выражение для упругой энергии ядра (Б.23), находим соответствующую энергию

$$F_{\text{el}} \approx F_0 = \frac{18\sigma^* V}{5a^2 c^*} = \frac{2}{5} N \frac{R_0^2}{na^2} \quad (67)$$

( $V = \frac{4\pi}{3} R_0^3$  – объем глобулы).

Перейдем к рассмотрению слабо деформированной глобулы. Будем считать, что уравнение ее поверхности в сферических координатах записывается в виде

$$\mathbf{r}(\mathbf{u}) = R(\mathbf{u})\mathbf{u} = R_0(1 + \zeta(\mathbf{u}))\mathbf{u}, \quad (68)$$

где  $\zeta(\mathbf{u}) = \sum_{ls} \zeta_{ls} Y_l^s(\theta, \phi)$ , а  $Y_l^s(\theta, \phi)$  – нормированные на единицу сферические функции,  $l = 0, 1, 2, \dots, s = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ , причем  $(\theta, \phi)$  – сферические углы единичного вектора  $\mathbf{u}$ . Условие сохранения объема глобулы при ее деформировании приводит к дополнительному ограничению на функцию  $\zeta$

$$\int d\mathbf{u} [\zeta + \zeta^2 + \zeta^3/3] = 0 \quad (69)$$

Площадь поверхности глобулы в сферических координатах равна

$$A = \int d\mathbf{u} R^2(\mathbf{u}) \sqrt{1 + (\nabla R/R)^2} = A_0 + \Delta A \quad (70)$$

Здесь

$$A_0 = 4\pi R_0^2, \quad \Delta A = \frac{A_0}{8\pi} \sum_{ls} [l(l+1) - 2] \zeta_{ls}^2, \quad (71)$$

а  $\nabla R$  – градиент функции  $R(\mathbf{u})$  по угловым переменным. Выше мы ограничились разложением с точностью до квадратичных членов.

Для нахождения энергии ядра положим  $\Phi = r^2/6 + \Psi$ , где  $\Psi$  удовлетворяет уравнению

$$\nabla^2 \Psi = 0 \quad (72)$$

с граничным условием

$$\nabla_{\perp} \Psi = \frac{V}{A} - \frac{R(\mathbf{u})}{3\sqrt{1 + (\nabla R/R)^2}} \quad (73)$$

Изменение упругой энергии ядра при деформировании глобулы можно выразить через функцию  $\Psi$ :

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{el}} &= \frac{9F_0}{\int r^2 d\mathbf{r} V} \int d\mathbf{r} \left[ \frac{1}{3} \nabla r^2 \nabla \Psi + (\nabla \Psi)^2 \right] = \\ &= \frac{9F_0}{\int r^2 d\mathbf{r} V} \left[ \frac{1}{3} \oint_A dA \nabla_{\perp} \Psi + \right. \\ &\quad \left. + \oint_A dA_1 dA_2 G^*(1, 2) \nabla_{\perp} \Psi(1) \nabla_{\perp} \Psi(2) \right] \end{aligned} \quad (74)$$

Здесь функция Грина  $G^*$  удовлетворяет условиям

$$\nabla^2 G^*(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{1}{V} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}), \quad \nabla_{\perp} G^*(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0 \quad (75)$$

Для вычисления упругой энергии с точностью до квадратичных членов достаточно знать функцию Грина для сферы радиуса  $R_0$ . С точностью до константы эта функция имеет вид

$$\begin{aligned} G^*(\mathbf{x}, \mathbf{y}) &= \frac{1}{4\pi} \left( \frac{x^2 + y^2}{2R^3} + \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \right) + \\ &+ \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{s=-l}^l \frac{4\pi(l+1)}{l(2l+1)} \frac{(xy)^l}{R^{2l+1}} Y_l^s(\theta_1 \phi_1) Y_l^s(\theta_2 \phi_2) \end{aligned} \quad (76)$$

После проведения соответствующих вычислений находим

$$\Delta F_{\text{el}} = \frac{5F_0}{4\pi} \sum_{ls} \left( \frac{1}{l} - 1 \right) \zeta_{ls}^2 \quad (77)$$

Для дальнейшего анализа потребуется выражение для упругой энергии эллипсоидальной глобулы объема  $V$  с точностью до третьего порядка, поверхность которой задана уравнением

$$\begin{aligned} R(\mathbf{u}) &= R_0 \left( 1 - \left( \zeta_1^2 + \zeta_2^2 + \frac{\sqrt{5}}{21\sqrt{\pi}} (\zeta_1^3 - 3\zeta_1\zeta_2^2) \right) \times \right. \\ &\quad \left. \times Y_0^0(\mathbf{u}) + \zeta_1 Y_2^0(\mathbf{u}) + \zeta_2 Y_2^2(\mathbf{u}) \right), \end{aligned} \quad (78)$$

где

$$\begin{aligned} Y_0^0(\mathbf{u}) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}}, \quad Y_2^0(\mathbf{u}) = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}}(3\cos^2\theta - 1), \\ Y_2^2(\mathbf{u}) &= \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\sin^2\theta\cos 2\phi \end{aligned}$$

Увеличение площади поверхности такой глобулы по отношению к сферической равно

$$\Delta A = A_0 \left( \frac{1}{2\pi}(\zeta_1^2 + \zeta_2^2) - \frac{\sqrt{5}}{42\pi\sqrt{\pi}}(\zeta_1^3 - 3\zeta_1\zeta_2^2) \right) \quad (79)$$

Используя уравнение (72) для функции  $\Psi$  с граничным условием (73), можно вычислить соответствующие поправки к упругой энергии ядра:

$$F_{\text{el}} = F_0 \left( 1 - \frac{5\Delta A}{4A_0} + \frac{5\sqrt{5}}{112\pi\sqrt{\pi}}(\zeta_1^3 - 3\zeta_1\zeta_2^2) \right) \quad (80)$$

Теперь рассмотрим выражение для энергии оболочки глобулы, которая в общем случае зависит от кривизны поверхности глобулы и может быть представлена в виде суммы двух слагаемых

$$F_{\text{shell}} = F_{\text{surf}}[A] + F_{\text{bend}}[C_1, C_2] \quad (81)$$

Здесь первый член зависит только от площади поверхности, а второй связан с изгибом поверхности и зависит от главных значений ее кривизны  $C_1, C_2$ .

Поверхностное натяжение глобулы определяется через изменение ее поверхностной энергии при увеличении площади при нулевой кривизне

$$\gamma = \frac{\partial F_{\text{surf}}[A]}{\partial A} \quad (82)$$

и в общем случае зависит от площади глобулы. Рассмотрим слабо деформированную сферическую глобулу, для которой разложение энергии  $F_{\text{surf}}[A]$  записывается так:

$$F_{\text{surf}}[A_0 + \Delta A] = F_{\text{surf}}[A_0] + \gamma_{\text{ref}}\Delta A + \frac{1}{2}\mu \frac{(\Delta A)^2}{A_0}, \quad (83)$$

где  $\gamma_{\text{ref}}$  – поверхностное натяжение сферической глобулы.

Предполагая, что радиусы кривизны поверхности глобулы больше толщины ее поверхности

ногого слоя, энергию изгиба можно разложить в ряд по кривизне [63–65]:

$$\begin{aligned} F_{\text{bend}}[C_1, C_2] &= \\ &= -\kappa \int C dA + \frac{1}{2}K \int C^2 dA + K_G \int C_1 C_2 dA \end{aligned} \quad (84)$$

Здесь  $C = C_1 + C_2$  – средняя кривизна поверхности, которая в сферических координатах для поверхности, заданной уравнением (68), имеет вид

$$\begin{aligned} C &= \frac{1}{R(1 + (\nabla R/R)^2)^{3/2}} \left[ 2 + 3 \left( \frac{\nabla R}{R} \right)^2 - \left( \frac{\nabla^2 R}{R} \right) - \right. \\ &\quad - \frac{1}{R^3 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 R}{\partial \theta^2} \left( \frac{\partial R}{\partial \phi} \right)^2 - \frac{\cos \theta}{R^3 \sin \theta} \left( \frac{\partial R}{\partial \theta} \right)^3 - \\ &\quad - \frac{1}{R^3 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 R}{\partial \phi^2} \left( \frac{\partial R}{\partial \theta} \right)^2 - \frac{2 \cos \theta}{R^3 \sin^3 \theta} \frac{\partial R}{\partial \theta} \left( \frac{\partial R}{\partial \phi} \right)^2 + \\ &\quad \left. + \frac{2}{R^3 \sin^2 \theta} \frac{\partial R}{\partial \theta} \frac{\partial^2 R}{\partial \theta \partial \phi \partial \theta \partial \phi} \right], \end{aligned} \quad (85)$$

$\kappa, K$  и  $K_G$  обозначают соответствующие модули изгиба. Их значения для хорошего растворителя приведены в Приложении А. Спонтанная кривизна поверхности определяется как  $C_0 = \kappa/K$ . Заметим, что последний член в разложении свободной энергии связан с топологией поверхности (теорема Гаусса–Бонне) и не изменяется при ее деформировании. В дальнейшем будем предполагать, что глобула имеет сферическую топологию,  $\int C_1 C_2 dA = 4\pi$ , поэтому последний член в разложении (84) будет опускаться, так что энергия изгиба записывается следующим образом:

$$F_{\text{bend}}[C] = K \left[ -C_0 \int C dA + \frac{1}{2} \int C^2 dA \right] \quad (86)$$

Обратимся к случаю слабо деформированной сферической глобулы, поверхность которой задана уравнением (68). После подстановки  $R(\mathbf{u})$  в выражение для средней кривизны (85) и использования формулы (86) получаем выражение для

энергии изгиба в виде разложения по амплитудам  $\zeta_{ls}$ . В квадратичном приближении оно имеет вид

$$F_{\text{bend}} = 8\pi K(1 - C_0 R_0) +$$

$$+ \frac{K}{2} \sum_{ls} (l(l+1) - 2)(l(l+1) - 2C_0 R_0) \zeta_{ls}^2 \quad (87)$$

Здесь первый член соответствует энергии сферической глобулы. Теперь можно определить изменение полной свободной энергии глобулы при ее деформировании. Оно включает изменение энергии поверхностного натяжения, энергии изгиба поверхности, а также упругой энергии ядра:

$$\Delta F = \frac{K}{2} \sum_{ls} \left[ (l(l+1) - 2) \left( \frac{\gamma A_0}{4\pi K} + l(l+1) - 2C_0 R_0 \right) + \frac{5F_0}{2\pi K} \left( \frac{1}{l} - 1 \right) \right] \zeta_{ls}^2 \quad (88)$$

Анализ этого выражения позволяет заключить, что сферическая глобула становится неустойчивой при  $\gamma < \gamma_c$ , где

$$\gamma_c = \frac{5}{4A_0} \left[ F_0 + \frac{32\pi K}{5} (C_0 R_0 - 3) \right], \quad (89)$$

причем неустойчивость возникает по отношению к переходу в эллипсоидальную глобулу. Для определения формы эллипса необходимо знать разложение энергии эллипсоидальной глобулы с точностью до кубического члена по амплитудам  $\zeta_1, \zeta_2$ . После вычисления соответствующей энергии изгиба поверхности, а также используя выражения для энергии натяжения поверхности (83) и упругой энергии ядра (80), окончательно получаем

$$\Delta F = (\gamma_{\text{ref}} - \gamma_c) \Delta A + \frac{\mu(\Delta A)^2}{2 A_0} + \frac{5\sqrt{5}K}{14\sqrt{\pi}} \left( \frac{F_0}{8\pi K} - \frac{16}{5} - \frac{8C_0 R_0}{3} \right) (\zeta_1^3 - 3\zeta_1 \zeta_2^2) \quad (90)$$

Минимизация этой функции показывает, что превращение сферической глобулы в эллипсоидальную происходит как слабый переход первого рода при

$$\gamma_{\text{tr}} = \gamma_c + \frac{125\pi^2 K^2}{49\mu A_0^2} \left( \frac{F_0}{8\pi K} - \frac{16}{5} - \frac{8C_0 R_0}{3} \right)^2 \quad (91)$$

Если  $\gamma_{\text{ref}}$  немного меньше  $\gamma_{\text{tr}}$ , то стабилизируется одноосная эллипсоидальная глобула, которая характеризуется параметром  $\zeta_1$  ( $\zeta_2 = 0$ )

$$\zeta_1 = -\frac{10\pi\sqrt{5\pi}K}{7\mu A_0} \left( \frac{F_0}{8\pi K} - \frac{16}{5} - \frac{8C_0 R_0}{3} \right) \quad (92)$$

Эллипсоид является сплюснутым, если упругая энергия ядра сферической глобулы доминирует над энергией изгиба ее оболочки

$$|F_{\text{bend}}| \approx KC_0 CA_0 = 8\pi K C_0 R_0,$$

т.е. если

$$\frac{F_0}{|F_{\text{bend}}|} > \frac{8}{3} + \frac{16}{5C_0 R_0} \quad (93)$$

В противном случае эллипсоид является вытянутым.

#### *Численный анализ изменения формы глобулы при увеличении площади ее поверхности*

Перейдем к изучению изменения формы глобулы при больших деформациях ее поверхности. На первом этапе пренебрежем упругой энергией ядра и будем исходить только из минимизации энергии изгиба поверхности, считая при этом площадь самой поверхности фиксированной. Заметим, что задачи минимизации энергии изгиба рассматривались при изучении везикул [66–71]. Полагая модуль изгиба и спонтанную кривизну постоянными, запишем энергию изгиба в перенормированном виде

$$\tilde{F}_{\text{bend}} = - \int \tilde{C} d\tilde{A} + \frac{1}{2} \int \tilde{C}^2 d\tilde{A} + \tilde{\gamma} \left( \int d\tilde{A} - \tilde{A} \right) + \tilde{P} \left( \int d\tilde{V} - \tilde{V} \right), \quad (94)$$

где  $\tilde{\gamma}$  и  $\tilde{P}$  – множители Лагранжа,  $\tilde{F}_{\text{bend}} = F_{\text{bend}}/K$ ,  $\tilde{C} = C/C_0$ ,  $\tilde{A} = A C_0^2$ ,  $\tilde{V} = V C_0^3$ . В общем случае задача минимизации достаточно сложная, поэтому мы ограничимся рассмотрением глобулы, поверхность которой задается вращением кривой  $r = r(z)$  вокруг оси  $z$ . Для такого тела вращения

элемент площади и элемент объема соответственно имеют вид  $d\tilde{A} = 2\pi r\sqrt{1 + r_z'^2}$ ,  $d\tilde{V} = \pi r^2 dz$ , а средняя кривизна поверхности равна

$$\tilde{C} = \frac{1}{r(1 + r_z'^2)^{1/2}} - \frac{r_{zz}''}{(1 + r_z'^2)^{3/2}} \quad (95)$$

Устойчивые формы глобулы определяются из уравнения экстремума  $\delta\tilde{F}_{\text{bend}}/\delta r(z) = 0$ , которое записывается в явном виде

$$\begin{aligned} r_{zzz}''' + \frac{r_z' r_{zz}''}{r} + \frac{(1 + r_z'^2)(1 + 2r_z'^2)}{2r^2 r_z'} - \frac{r_{zz}''^2(1 + 6r_z'^2)}{2r_z'^2(1 + r_z'^2)} - \\ - \frac{(1 + r_z'^2)^{3/2}}{rr_z'} + \tilde{\gamma} \frac{(1 + r_z'^2)^2}{r_z'} + \frac{r\tilde{P}(1 + r_z'^2)^{5/2}}{2} = 0 \end{aligned} \quad (96)$$

Сферическая глобула радиуса  $\tilde{R}_0$  находится из решения уравнения (96) и задается соотношением  $r = \sqrt{\tilde{R}_0^2 - z^2}$ , причем радиус  $\tilde{R}_0$  связан с параметрами  $\tilde{\gamma}$  и  $\tilde{P}$  как

$$\tilde{R}_0 = \frac{2}{\tilde{\gamma} + \sqrt{\tilde{\gamma}^2 + 2\tilde{P}}} \quad (97)$$

Энергия изгиба поверхности сферической глобулы равна  $\tilde{F}_{\text{bend}0} = 8\pi(1 - \tilde{R}_0)$ .

Рассмотрим вначале достаточно большие глобулы, радиус которых удовлетворяет условию  $\tilde{R}_0 \gg 1$ . Для численного изучения эволюции формы глобулы при увеличении ее поверхности выберем радиус сферы, равный  $\tilde{R}_0 = 8$  (соответственно площадь равна  $\tilde{A}_0 = 4\pi\tilde{R}_0^2 \approx 804$ ). Далее будем искать несферические решения уравнения (96) путем изменения параметров  $\tilde{\gamma}$  и  $\tilde{P}$  таким образом, чтобы объем глобулы оставался постоянным. Два нетривиальных решения появляются в точке бифуркации при  $\tilde{\gamma} = \frac{5}{32} \approx 0.156$  (см. уравнение (89)), причем одно из решений соответствует вытянутому эллипсоиду (рис. 5, кривая 1 и рис. 6), а другое – сплюснутому (рис. 5, кривая 2 и рис. 7). Заметим, что вытянутый эллипсоид имеет более низкую энергию. По мере увеличения площади поверхности вытянутый эллипсоид плавно пере-

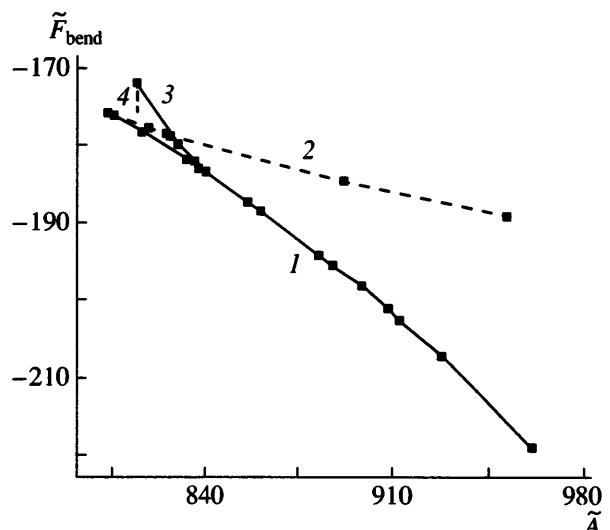
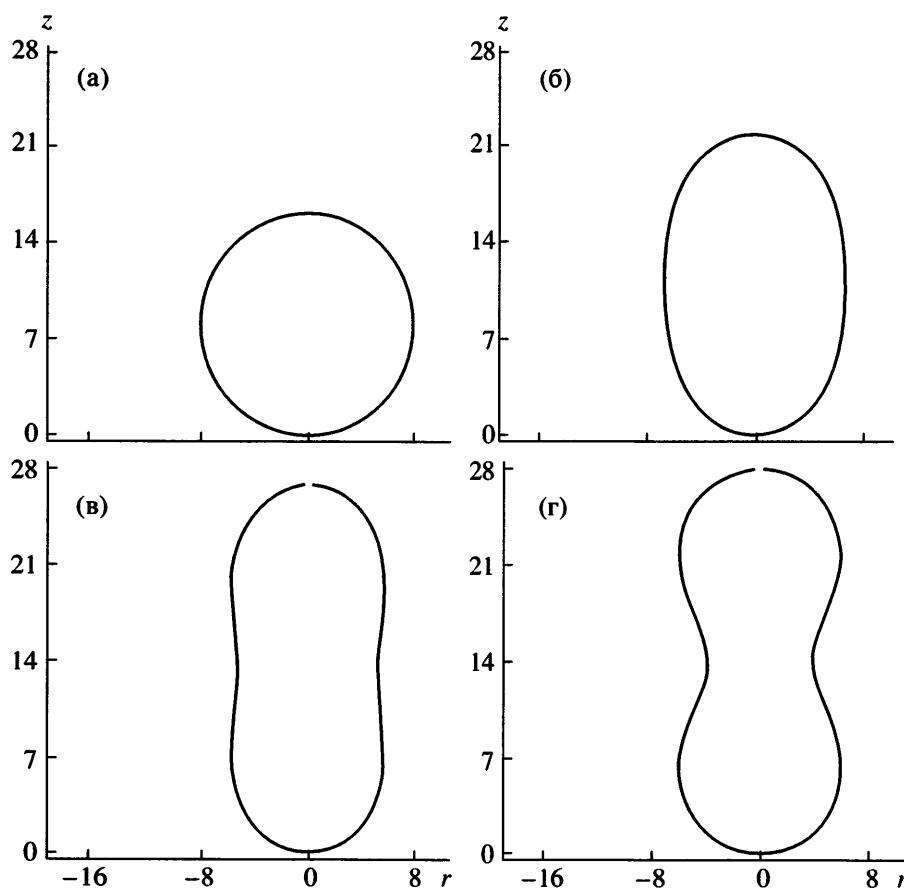


Рис. 5. Зависимость энергии изгиба поверхности большой глобулы от площади ее поверхности: 1 – вытянутый эллипсоид, переходящий в гантелейобразную форму; 2 – сплюснутый эллипсоид, переходящий в дискообразную форму; 3 – неустойчивая грушевидная форма; 4 – глобула с почкой.

ходит в гантелейобразную форму, а затем распадается на две сферические глобулы (упругая энергия ядра здесь не учитывается). Энергия изгиба поверхности при таком переходе монотонно уменьшается. Что касается сплюснутого эллипсоида, то он сначала принимает дискообразную форму, а затем форму двояковогнутого диска.

Численные расчеты также показывают существование второй бифуркационной точки и еще одной ветви решений в виде грушевидной формы, которая в итоге переходит в глобулу с почкой (рис. 5, кривые 3, 4 и рис. 8). Эта ветвь отщепляется от вытянутого эллипсоида. При равных значениях площади поверхности энергия изгиба грушевидной глобулы оказывается выше энергии вытянутой эллипсоидальной глобулы.

Для более детального изучения формы почки при различных значениях площади рассмотрим глобулу очень большого размера, когда ее радиус  $\tilde{R}_0 \rightarrow \infty$ . Почки будем характеризовать дополнительной площадью поверхности (по отношению к сферической глобуле)  $\Delta\tilde{A} = \tilde{A} - \tilde{A}_0$  и дополнительной энергией изгиба  $\Delta\tilde{F}_{\text{bend}} = \tilde{F}_{\text{bend}} - \tilde{F}_{\text{bend}0}$ . Результаты численных расчетов формы почки и зависимость энергии от избытка площади

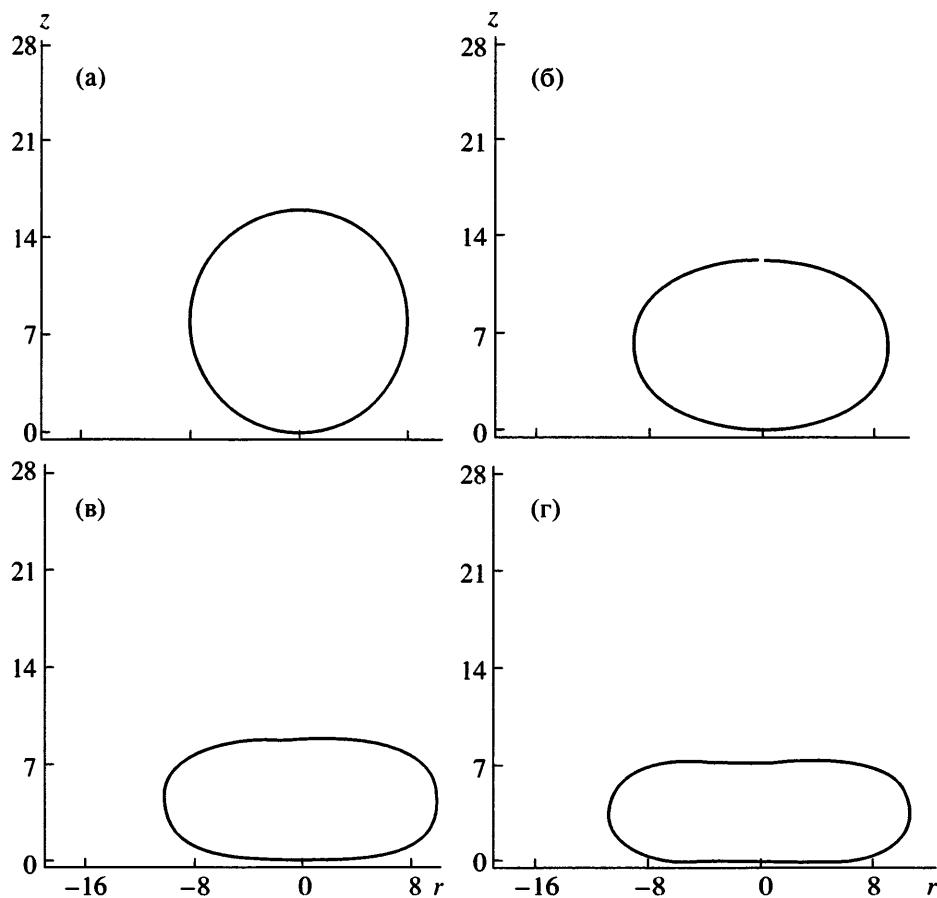


**Рис. 6.** Изменение формы глобулы при увеличении ее поверхности, происходящее на кривой *I* на рис. 5.  
 $\tilde{A} = 804$  (а),  $838$  (б),  $909$  (в) и  $961$  (г).

$\Delta\tilde{F}_{\text{bend}}(\Delta\tilde{A})$  представлены соответственно на рис. 9 и 10. Почка появляется в виде решения уравнения (96), где  $\tilde{\gamma} = 0$  и  $\tilde{P} = 0$ , причем в момент появления ее площадь равна  $\Delta\tilde{A} = \Delta\tilde{A}^* \approx 65$  и  $\Delta\tilde{F}_{\text{bend}}(\Delta\tilde{A}^*) = 0$ . При конечном размере глобулы это решение можно ассоциировать со слабо вытянутым эллипсоидом в точке бифуркации, в которой появляется семейство грушевидных форм. Затем почка немного сжимается, ее площадь уменьшается, а энергия увеличивается. Две промежуточные формы почки показаны на рис. 9а и 9б. Так, при значении площади  $\Delta\tilde{A} \approx 10.3$  энергия почки равна  $\Delta\tilde{F}_{\text{bend}} \approx 5.7$ , а при  $\Delta\tilde{A} \approx 6$   $\Delta\tilde{F}_{\text{bend}} \approx 8$ . Энергия изгиба достигает своего максимального значения  $\Delta\tilde{F}_{\text{bend}} = 9.5$  для почки с минимальной площадью  $\Delta\tilde{A} \approx 4.7$ . Эта точка является еще одной точкой бифуркации, в которой воз-

никает ветвь решений, соответствующая почкам с меньшей энергией. Две промежуточные формы почки, принадлежащих новой ветви решений, показаны на рис. 9в ( $\Delta\tilde{A} \approx 6.6$ ,  $\Delta\tilde{F}_{\text{bend}} \approx 6.8$ ) и рис. 9г ( $\Delta\tilde{A} \approx 12.3$ ,  $\Delta\tilde{F}_{\text{bend}} \approx 0.3$ ). Оканчивается данная ветвь на сферической почке с радиусом  $\tilde{R} = 1$  ( $\Delta\tilde{A} = 4\pi$ ) и энергией  $\Delta\tilde{F}_{\text{bend}} = 0$ , которая имеет единственную точку касания с поверхностью. Почки, близкие по форме к сферам, мы будем называть дочерними глобулами.

При увеличении избытка площади поверхности глобулы  $\Delta\tilde{A} > 4\pi$  решения появляются только в форме замкнутых поверхностей и, таким образом, имеют только одну точку касания с поверхностью материнской глобулы. Энергия изгиба таких поверхностей становится отрицательной. Если избыток площади слегка превышает  $4\pi$ , то минимум энергии соответствует сферической до-



**Рис. 7.** Изменение формы глобулы при увеличении ее поверхности, происходящее на кривой 2 на рис. 5.  $\tilde{A} = 804$  (а), 826 (б), 893 (в) и 952 (г).

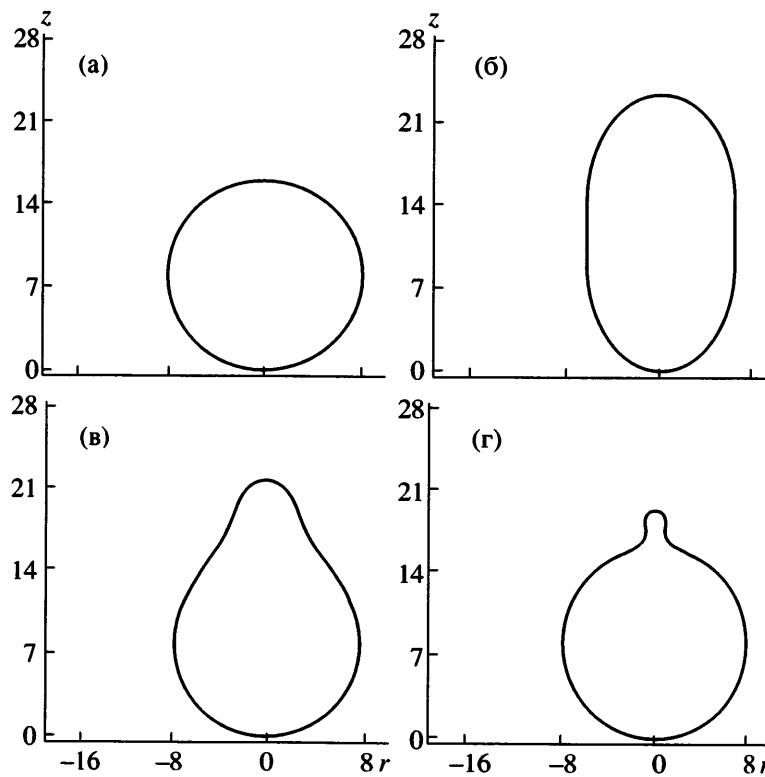
черной глобуле радиуса  $\tilde{R} > 1$  с площадью поверхности  $\Delta\tilde{A} = 4\pi\tilde{R}$  и энергией  $\Delta\tilde{F}_{\text{bend}} = 8\pi(1 - \tilde{R})$ . Однако, когда  $\Delta\tilde{A} \approx 72$ , энергетически выгодной становится гантелеобразная форма (рис. 11б). Далее гантель распадается на две сферы радиуса  $\tilde{R} = 2$  ( $\Delta\tilde{A} = 32\pi \approx 101$ , рис. 11в), а при значении  $\Delta\tilde{A} \approx 125$  происходит переход в три связанных между собою сферических глобулы (рис. 11г). Дальнейшее увеличение  $\Delta\tilde{A}$  приводит к серии переходов между ожерельями, состоящими из связанных между собой сфер радиуса  $\tilde{R} \approx 2$ .

Обратимся к глобулам с малым радиусом  $\tilde{R}_0$ . Численные расчеты показывают, что при значении  $\tilde{R}_0 = \tilde{R}_0^* \approx 3.8$  исчезает ветвь решений, приводящих к образованию почки на поверхности глобулы. Для количественного анализа ситуации с

$\tilde{R}_0 < \tilde{R}_0^*$ , рассмотрим эволюцию глобулы радиуса  $\tilde{R}_0 = 1$ . Результаты расчета энергии изгиба поверхности глобулы в зависимости от площади показаны на рис. 12. Как и в случае больших глобул, меньшую энергию имеют вытянутые формы. Однако в отличие от больших глобул энергия изгиба малых глобул возрастает с увеличением их поверхности. Таким образом, для глобулы малого размера существует только одна ветвь решений, соответствующая ее распаду на более мелкие глобулы, причем этот распад возможен только при отрицательных значениях поверхностного натяжения.

#### *Структура поверхности глобулы при избытке гидрофильных групп*

Далее мы остановимся только на глобулах большого радиуса,  $R_0 \geq 1/C_0$ , воспользовавшись для их рассмотрения аналитическими методами



**Рис. 8.** Переход вытянутой эллипсоидальной формы в грушевидную. Форма “б” соответствует кривой 1, формы “в”, “г” соответствуют кривой 3 на рис. 5.  $\tilde{A} = 804$  (а), 857 (б), 837 (в) и 815 (г).

анализа. Согласно результатам численных расчетов, увеличение площади поверхности глобулы на величину  $\Delta A$  приводит к образованию на ней дочерних глобул, близких по форме к сферам радиуса  $r_0 = 2/C_0$ . Этот результат вытекает из того факта, что энергия изгиба поверхности с площадью  $\Delta A$ , которая определяется согласно формуле

$$K \left( -C_0 C + \frac{1}{2} C^2 \right) \Delta A,$$

достигает минимума на множестве сфер радиуса  $2/C_0$  и равна  $-0.5KC_0^2\Delta A$ . Как будет показано ниже, энергия шеек, связывающих дочерние глобулы с материнской, а также упругая энергия ядра дочерних глобул значительно меньше  $KC_0^2\Delta A$ . Последнее обстоятельство позволяет записать энергию одной дочерней глобулы радиуса  $r$  в виде

$$\Delta F = \gamma \Delta A + \frac{\mu}{2A} (\Delta A)^2 + 8\pi K(1 - C_0 r) \quad (98)$$

( $\Delta A = 4\pi r^2$ ). Минимизация этой энергии по  $r$  приводит к уравнению для равновесного размера глобулы

$$-1 + \frac{\gamma r}{KC_0} + \frac{\mu r^3}{KC_0 R_0^2} = 0 \quad (99)$$

Из этого уравнения, а также неравенства  $\Delta F \leq 0$  можно получить условие для образования дочерних глобул

$$\gamma < \gamma_{tr} = \gamma^* \left( \frac{3r_0}{r^*} - \frac{2r_0^2}{r^{*2}} \right), \quad (100)$$

где  $\gamma^* = 0.5KC_0^2$ . Критический радиус дочерней глобулы  $r^*$  определяется из уравнения

$$\frac{r_0^4}{r^{*4}} - \frac{r_0^3}{r^{*3}} = \frac{\mu r_0^4}{4KR_0^2} \quad (101)$$

Условие положительности значения поверхностного натяжения в критической точке  $\gamma_{tr} > 0$  приво-

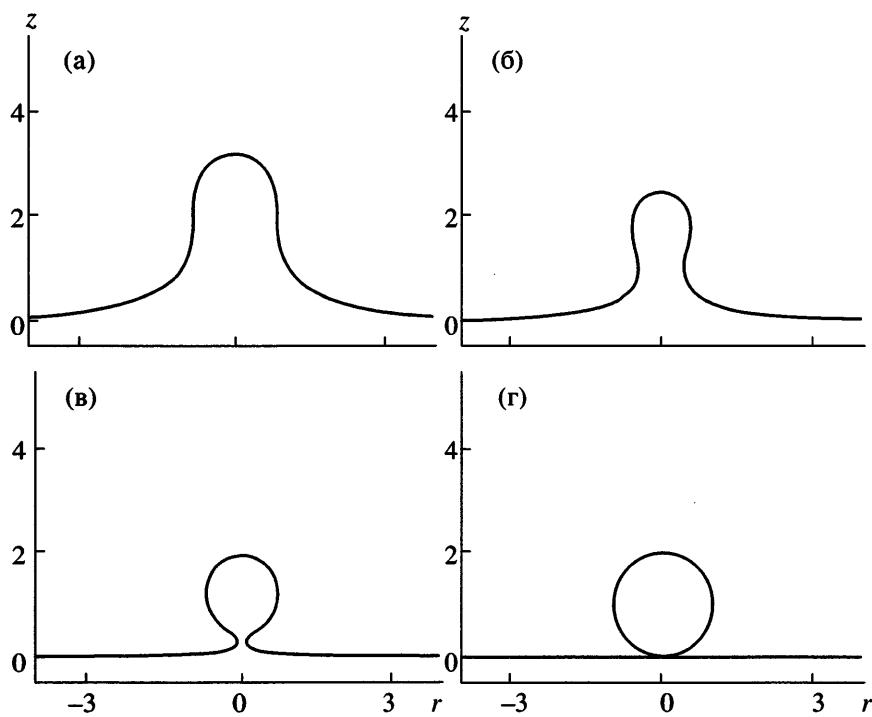


Рис. 9. Формирование и эволюция почки на плоской поверхности.  $\Delta\tilde{A} = 10.3$  (а), 6.0 (б), 6.6 (в) и 12.3 (г).

дит к следующему условию для радиуса материнской глобулы:

$$R_0 \geq r_0 \sqrt{\mu \gamma^*} \quad (102)$$

Формирование дочерней глобулы в данном случае происходит при  $\gamma_{tr} \approx \gamma^*$ , причем ее радиус равен  $r^* = r_0$ .

Другим условием формирования дочерних глобул является требование устойчивости материнской глобулы относительно малых деформаций, т.е. должно выполняться неравенство  $\gamma_c < \gamma_{tr}$ . Отсюда находим, что для образования дочерних глобул необходимо, чтобы  $R_0 < (n^2 a^2 K C_0^2 / c^*)^{1/3}$ . Последнее условие совместимо с неравенством (102) только в том случае, если размер длинного гидрофобного блока удовлетворяет неравенству

$$n \geq \frac{r_0^4 (c^*)^{1/2}}{a K^{5/4} \mu^{3/4}}$$

Таким образом, мы приходим к следующей картине образования дочерних глобул. При значении  $\gamma$  немного меньше  $\gamma^*$  возникает дочерняя глобула радиуса  $r \approx r_0$ . Если  $\gamma$  немного уменьшит-

ся, то сначала радиус дочерней глобулы слегка увеличится, а затем появится вторая дочерняя глобула и так далее. При формировании дочерних глобул поверхностное натяжение  $\gamma$  должно оставаться примерно постоянным и близким к

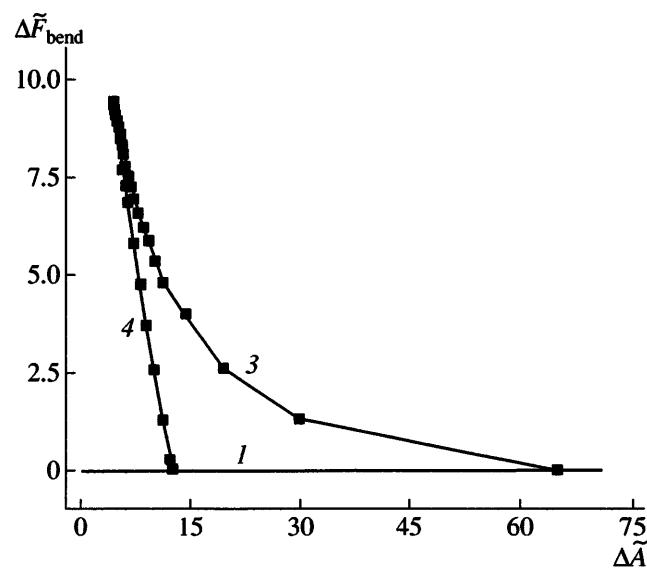
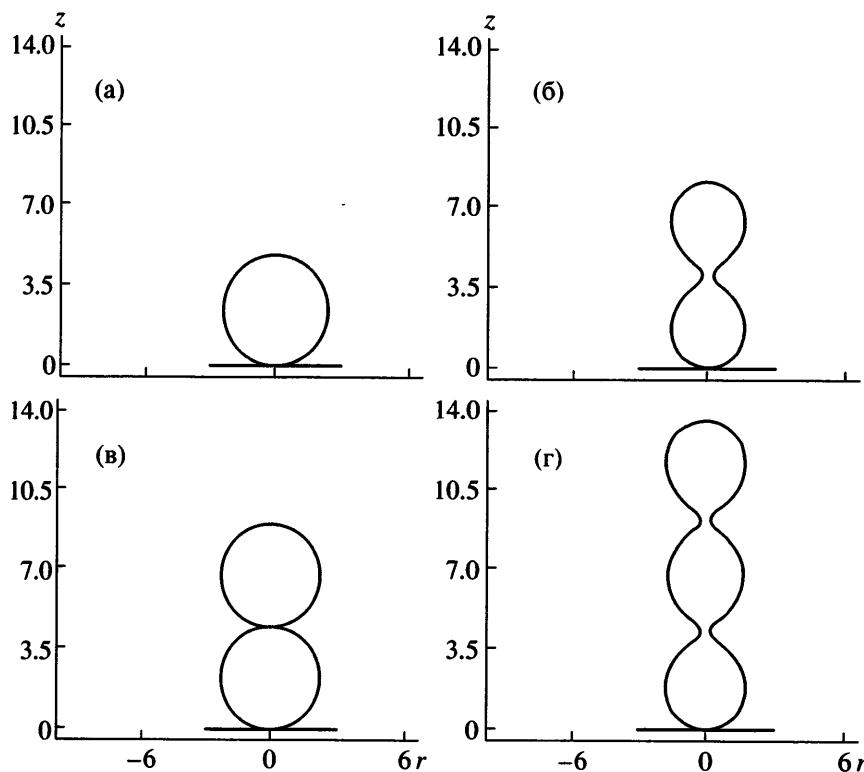


Рис. 10. Зависимость энергии изгиба почки от площади ее поверхности. Номера кривых соответствуют номерам кривых на рис. 5.



**Рис. 11.** Формирование и эволюция ожерелья на плоской поверхности при увеличении избытка площади.  $\Delta\tilde{A} = 72$  (а, б),  $\Delta\tilde{F} = -35$  (а, б) и  $\Delta\tilde{A} = 125$  (в, г),  $\Delta\tilde{F} = -62$  (в, г). Пояснения в тексте.

значению  $\gamma^*$ . Учитывая тот факт, что  $\gamma = \gamma(N/A)$  – это функция поверхностной плотности Р-блоков, условие  $\gamma = \gamma^*$  определяет полную поверхность глобулы  $A$  (включая поверхность дочерних глобул). В связи с этим можно ввести избыток площади  $\Delta A = A - 4\pi R_0^2$ , который связан с полным числом дочерних глобул  $n_g$ , формирующихся на поверхности материнской глобулы,

$$n_g \approx \frac{\Delta A}{4\pi r_0^2} \quad (103)$$

Рассмотрим более детально структуру глобулы, содержащей на поверхности несколько дочерних глобул. Для этого вычислим вклад в свободную энергию, связанный с энергией шеек  $\Delta F_{\text{neck}}$  и упругой энергией ядра  $\Delta F_{\text{el}}$  дочерних глобул. Сначала рассмотрим одну дочернюю глобулу (рис. 13). Если аппроксимировать поверхность материнской глобулы плоскостью, то энергия дочерней глобулы записывается в виде

$$\Delta F \approx (\gamma - \gamma^*)\Delta A + \Delta F_{\text{bend}}^* + \Delta F_{\text{el}} \quad (104)$$

Здесь для удобства энергия  $\gamma^*\Delta A$  вычтена из первого члена и добавлена ко второму:  $\Delta F_{\text{bend}}^* = \Delta F_{\text{bend}} + \gamma^*\Delta A$ . Рассмотрим изгибную упругую энергию шейки. Если обозначить минимальный радиус поперечного сечения шейки через  $b$  ( $b \ll r_0$ ), то локально шейку можно аппроксимировать поверхностью нулевой кривизны. Эта поверхность задается вращением кривой

$$r(z) = b \operatorname{ch}(z/b) \quad (105)$$

вокруг оси  $z$ . При  $z < 0$  шейка сопрягается с поверхностью материнской глобулы (рис. 13, область I), а при  $z > 0$  с дочерней глобулой (область II). Вычислим вклад этих областей в энергию  $\Delta F_{\text{bend}}^* = F_I + F_{II}$ .

Если область I получается вращением кривой  $z = z(r)$  вокруг  $z$ , то ее энергия равна

$$F_I \approx K \int_I \left( \frac{1}{2} C^2 - CC_0 \right) 2\pi r dr + \\ + \gamma^* \int_I \pi \left( \frac{dz}{dr} \right)^2 r dr \quad (106)$$

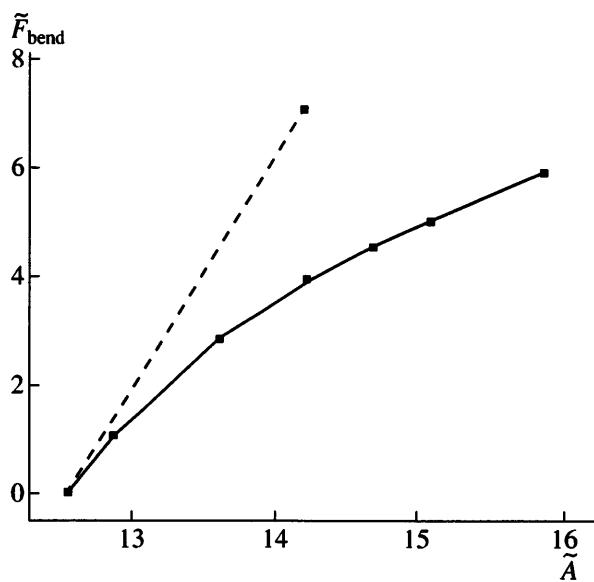


Рис. 12. Зависимость энергии изгиба поверхности малой глобулы от площади ее поверхности. Сплошная линия соответствует вытянутому эллипсоиду, переходящему в гантелеобразную форму, штриховая – сплюснутому эллипсоиду, переходящему в дискообразную форму.  $R_0 = 1$ .

Здесь первый член связан с кривизной поверхности, а второй – с увеличением площади поверхности относительно плоскости, причем кривизна равна

$$C(r) = \frac{d^2 z}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dz}{dr} \quad (107)$$

После подстановки  $C(r)$  в формулу (106) и последующей минимизации приходим к уравнению

$$-\frac{d}{dr} \left( r \frac{d^2 z}{dr^2} \right) + \frac{1}{r} \frac{dz}{dr} + \frac{C_0^2 r}{2} \frac{dz}{dr} = 0 \quad (108)$$

Его следует дополнить граничным условием  $r \frac{dz}{dr} \rightarrow 0$  на бесконечности  $r \rightarrow \infty$ , а также условием сопряжения с поверхностью (105) в некоторой точке  $r = b_1$ , которое означает непрерывность уравнений кривых, определяющих соответствующие поверхности вращения, и их первых производных в этой точке

$$b \operatorname{ch}(z(b_1)/b) = b_1, \quad z'(b_1) \operatorname{sh}(z(b_1)/b) = 1$$

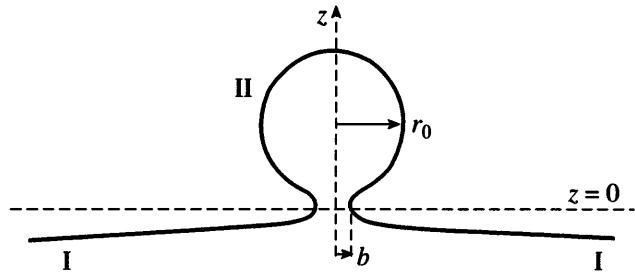


Рис. 13. Структура дочерней глобулы, которая присоединена к материнской глобуле с помощью шейки радиуса  $b$ .

Асимптотическое решение уравнения (108) имеет вид

$$z(r) \approx z_0 + z_1 e^{-\frac{1}{\sqrt{2}} C_0 r} \quad (109)$$

Вычислив  $z_0$ ,  $z_1$  и подставив выражение (109) в уравнение (106) для свободной энергии, после минимизации по  $b_1$  получаем

$$F_I \approx 2\pi K C_0 b (1 + O(C_0 b)) \quad (110)$$

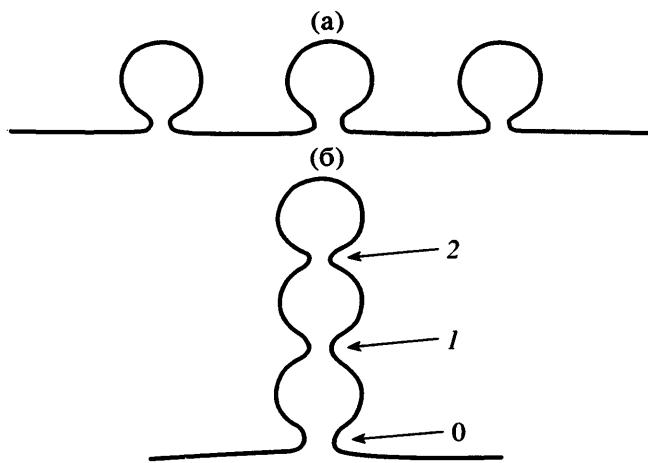
Рассмотрим область II и предположим, что поверхность дочерней глобулы задается вращением кривой  $r = r(z)$  вокруг оси  $z$ . Будем считать, что эта кривая близка к кривой  $r(z) = \sqrt{z(4C_0^{-1} - z)}$ , которая определяет сферу радиуса  $r_0$ , а сопряжение поверхности глобулы с поверхностью шейки (105) происходит при  $z = 0$ ,  $r(z) = b$ . Для оценки вклада в энергию от области II необходимо найти минимум энергии изгиба

$$F_{\text{II}} = \frac{K}{2} \int_0^{4C_0^{-1}} (C - C_0)^2 2\pi r \sqrt{1 + r_z'^2} dz - \pi b^2 \gamma^*, \quad (111)$$

где область интегрирования определяется условием  $0 \leq z \leq 4C_0^{-1}$ . Полагая  $C = C_0 + \zeta$ , где  $\zeta$  мало, после минимизации энергии (111) (см. уравнение (96)) и последующей линеаризации полученного выражения по  $\zeta$  приходим к следующему уравнению:

$$rr_z' \zeta_z' \approx \zeta (1 - C_0 r \sqrt{1 + r_z'^2}) \quad (112)$$

Далее, используя приближение  $r(z) \approx \sqrt{z(4C_0^{-1} - z)}$ , находим



**Рис. 14.** Структура трех изолированных дочерних глобул (а) и ожерелья, сформированного тремя дочерними глобулами (б). Пояснения в тексте.

$$\zeta \approx B(z - 2C_0^{-1}) \quad (113)$$

Параметр  $B$  можно найти из граничных условий для кривой  $r(z)$ , которые имеют вид  $r(4C_0^{-1}) = 0$ ,  $r_z'(4C_0^{-1}) = \infty$ ,  $r(0) = b$ ,  $r_z'(0) = 0$ . Рассмотрим уравнение для кривизны

$$\frac{1}{r(1+r_z^2)^{1/2}} - \frac{r_{zz}''}{(1+r_z^2)^{3/2}} - C_0 - \zeta = 0 \quad (114)$$

и умножим его на  $rr_z'$ . Последующее интегрирование полученного выражения дает

$$\frac{r}{\sqrt{1+(r_z')^2}} - \frac{C_0 r^2}{2} + \int_z^{4C_0^{-1}} \zeta r r_z' dz = 0 \quad (115)$$

В частности, при  $z = 0$

$$b - C_0 b^2/2 + \int_0^{2r_0} \zeta r r_z' dz = 0 \quad (116)$$

Подставляя в формулу (116) выражение для функции  $\zeta(z)$  из уравнения (113) и функцию  $r(z) \approx \sqrt{z(4C_0^{-1}-z)}$ , получаем, что  $B \approx \frac{3}{16} b C_0^3$ . Таким образом, окончательно из уравнения (111) находим

$$F_{II} \approx -\frac{\pi}{8} K C_0^2 b^2 \quad (117)$$

Поскольку  $|F_{II}| \ll F_I$ , энергия изгиба равна

$$\Delta F_{\text{bend}}^* \approx F_I \approx 2\pi K C_0 b \quad (118)$$

Перейдем к вычислению упругого вклада гидрофобных цепей, проходящих через шейку. Для этого воспользуемся электростатической аналогией и формулой (Б.23). Согласно граничному условию (Б.20), на поверхности глобулы индуцируется поле  $E = V/A$ . Это означает, что полный “заряд” поверхности дочерней глобулы равен  $Q \approx V(\Delta A/A)$ . Поле через поперечное сечение шейки будем считать приближенно постоянным вдоль сечения шейки

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = \frac{Q}{\pi b^2 \operatorname{ch}^2(z/b)}$$

После подстановки последнего выражения в формулу (Б.23) и интегрирования по объему шейки получаем

$$\Delta F_{\text{el}} \approx 16 \frac{NR_0^3}{na^2 b} \left( \frac{\Delta A}{A} \right)^2 \quad (119)$$

Таким образом, полная энергия шейки равна

$$\Delta F_{\text{neck}} \approx 2\pi K C_0 b + 16 \frac{NR_0^3}{na^2 b} \left( \frac{\Delta A}{A} \right)^2 \quad (120)$$

Минимизируя эту энергию по радиусу шейки  $b$ , находим

$$b \approx 8r_0 \left( \frac{\gamma_{\text{el}} r_0}{\gamma^* R_0} \right)^{1/2}, \quad \Delta F_{\text{neck}} \approx 4 \left( \frac{\gamma_{\text{el}} r_0}{\gamma^* R_0} \right)^{1/2} \gamma^* \Delta A \quad (121)$$

( $\Delta A = 4\pi r_0^2$ ). Полная энергия дочерней глобулы записывается в виде

$$\Delta F \approx (\gamma - \gamma^*) \Delta A + \Delta F_{\text{neck}} \quad (122)$$

Она становится отрицательной, если

$$\gamma < \gamma_{\text{tr}} \approx \gamma^* - \Delta \gamma = \gamma^* - 4\gamma^* \left( \frac{\gamma_{\text{el}} r_0}{\gamma^* R_0} \right)^{1/2} \quad (123)$$

При уменьшении  $\gamma$  происходит серия переходов с образованием сначала одной дочерней глобулы при  $\gamma = \gamma_{\text{tr}}$ , затем двух дочерних глобул при

$\gamma = \gamma_{tr} - \mu \frac{\Delta A}{A_0}$  ( $\Delta A = 4\pi r_0^2$ ) и так далее. Появляющиеся глобулы могут располагаться как независимо на поверхности материнской глобулы, так и образовывать структуру в виде ожерелья (рис. 14). Для предсказания реальной картины вычислим свободную энергию для каждого случая в отдельности. Если имеется  $n_g$  независимых глобул, то их энергия имеет вид

$$\Delta F_g \approx (\gamma - \gamma^*)\Delta A + n_g \Delta F_{neck}, \quad (124)$$

где  $\Delta F_{neck}$  определяется уравнением (120),  $\Delta A = 4\pi r_0^2 n_g$ . Для ожерелья, состоящего из  $n_g$  связанных между собою глобул, энергия запишется так:

$$\Delta F'_g = (\gamma - \gamma^*)\Delta A + \Delta F'_{neck} + \Delta F'_{el} + \Delta F'_{bend} \quad (125)$$

Здесь вклад  $\Delta F'_{neck}$  соответствует энергии шейки радиуса  $b_0$ , соединяющей ожерелье с материнской глобулой, а  $\Delta F'_{el}$  – упругая энергия растянутых фрагментов цепей, проходящих через оставшиеся шейки, радиусы которых соответственно равны  $b_1, b_2, \dots, b_{n_g-1}$  (заметим,  $b_m C_0 \ll 1$ , где  $0 \leq m \leq n_g-1$ ). Энергия

$$\Delta F'_{bend} = \frac{K}{2} \int (C - C_0)^2 dA$$

связана с увеличением энергии поверхности ожерелья по отношению к поверхности постоянной кривизны  $C_0$ . Величину  $\Delta F'_{bend}$  можно вычислить по аналогии с расчетом энергии одной дочерней глобулы. Пусть радиусы двух последовательных шеек в ожерелье соответственно равны  $b_m$  и  $b_{m+1}$  (рис. 15). Обозначим уравнение кривой, определяющей заключенную между ними в интервале  $z_m \leq z \leq z_{m+1} \approx z_m + 4C_0^{-1}$  поверхность, как  $r(z)$ , причем  $r(z)$  слабо отличается от сферы, для которой  $r(z) \approx \sqrt{(z_{m+1}-z)(z-z_m)}$ . Используя граничные условия  $r(z_m) = b_m, r'(z_m) = 0, r(z_{m+1}) = b_{m+1}, r'(z_{m+1}) = 0$ , а также уравнения (112), (114) и (115), находим выражение для кривизны

$$C \approx C_0 - \frac{3}{32} (b_{m+1} - b_m) (2z - z_m - z_{m+1}) C_0^3 \quad (126)$$

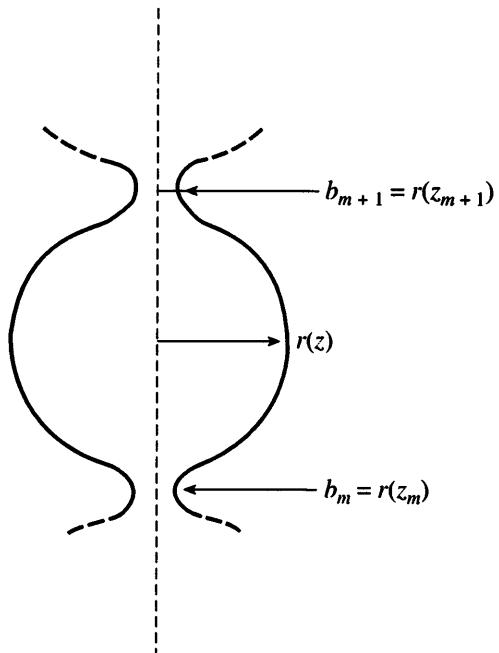


Рис. 15. Дочерняя глобула, входящая в состав ожерелья и разделенная шейками радиусов  $b_m$  и  $b_{m+1}$ .

Подставив это уравнение в энергию изгиба, после суммирования по  $m$  находим

$$\Delta F'_{bend} \approx \frac{3\pi}{8} K C_0^2 \sum_{m=1}^{n_g} (b_m - b_{m-1})^2 \quad (127)$$

Здесь  $b_{n_g} = 0$ . Упругая энергия гидрофобных фрагментов, проходящих через шейки, может быть получена по аналогии с формулой (119) и имеет вид

$$\Delta F'_{el} \approx 16 \frac{N R_0^{2n_g-1}}{na^2} \sum_{m=1}^{n_g} \frac{R_0}{b_m} (n_g - m)^2 \left( \frac{r_0}{R_0} \right)^4 \quad (128)$$

Полная энергия шейки, соединяющей ожерелье с материнской глобулой, равна

$$\Delta F'_{neck} \approx 2\pi K C_0 b_0 + 16 \frac{N R_0^3}{na^2 b_0} \left( \frac{4\pi n_g r_0^2}{A_0} \right)^2 \quad (129)$$

Минимизируя эту энергию по  $b_0$ , находим, что

$$\Delta F'_{neck} \approx 16\pi r_0^2 \gamma^* n_g \left( \frac{\gamma_{el} r_0}{\gamma^* R_0} \right)^{1/2} \quad (130)$$

Учитывая положительность энергии  $\Delta F'_{\text{el}}$  и  $\Delta F'_{\text{bend}}$ , можно заключить, что  $\Delta F'_g > \Delta F_g$  и образование одиночных дочерних глобул оказывается энергетически более выгодным по сравнению с формированием ожерелья из глобул.

Итак, увеличение избытка площади  $\Delta A$  ведет к появлению на поверхности материнской глобулы новых дочерних глобул, которые в итоге полностью ее заполняют при  $\Delta A = \Delta A_s = 4\pi \frac{\sqrt{3}}{6} A_0$ . Дальнейший рост площади  $\Delta A > \Delta A_s$  создает условия для возникновения ожерелий из связанных между собою дочерних глобул. Рассмотрим материнскую глобулу, покрытую ожерельями, каждое из которых состоит из  $n_g \geq 1$  дочерних глобул. Полная поверхность глобулы с ожерельями равна

$$A = A_0(1 + \Delta A/A_0) \approx A_0 \left(1 + \frac{2\pi}{\sqrt{3}} n_g\right),$$

причем объем ядра материнской глобулы

$$V_{\text{core}} \approx V_0 - \frac{2\pi R_0^2}{\sqrt{3} r_0^2} V_f,$$

где  $V_f$  – объем, приходящийся на одно ожерелье. Полную энергию глобулы можно записать в виде

$$\begin{aligned} F \approx & \int_{A_0}^A \gamma(A) dA + K \int_A \left( \frac{1}{2} C^2 - CC_0 \right) dA + \\ & + (F_{\text{el}}^{\text{core}} - F_0) + N_f F_f \end{aligned} \quad (131)$$

Здесь первые два члена соответствуют поверхностной энергии и энергии изгиба,  $F_{\text{el}}^{\text{core}}$  – упругая энергия ядра материнской глобулы,  $N_f = \frac{A_0}{A_1}$  – полное число ожерелий на поверхности глобулы ( $A_1 \approx 2\sqrt{3}r_0^2$  – площадь на одно ожерелье), а  $F_f$  – дополнительная свободная энергия, приходящаяся на одно ожерелье,

$$\begin{aligned} F_f \approx & 2\pi K C_0 b_0 + \frac{3\pi}{8} K C_0^2 \sum_{m=1}^{n_g} (b_m - b_{m-1})^2 + \\ & + 16 \frac{NR_0^{2n_g-1}}{na^2} \sum_{m=0} R_0 (n_g - m)^2 \left( \frac{\sqrt{3}r_0^2}{2\pi n_g R_0^2} \right)^2 \end{aligned} \quad (132)$$

После минимизации  $F_f$  по  $b_0$  получаем значение для радиуса шейки  $b_0 \approx (4/\pi)\sqrt{3}s r_0$ , где  $s = ((\gamma_{\text{el}}/\gamma^*)(r_0/R_0))^{1/2}$ . Далее, минимизируя  $F_f$  по  $b_1, b_2, \dots, b_{n_g-1}$ , приходим к системе уравнений, которую можно аппроксимировать дифференциальным уравнением для функции  $b(m) = b_m$ ,

$$b''(m) + \frac{64}{\pi^2 s^2} \frac{r_0^3 (n_g - m)^2}{n_g^2 b^2(m)} = 0 \quad (133)$$

с граничными условиями  $b(0) = b(n_g) = 0$  на концах.

Предположим, что  $n_g \ll 1/s$ . Тогда решение уравнения (133) в области  $1 \ll m \ll n_g$  имеет вид  $b_m \sim (sm)^{2/3} r_0$ , в средней части ожерелья получаем, что  $b_m \sim (sn_g)^{2/3} r_0$ , и, наконец, при  $1 \ll n_g - m \ll n_g$  оно выглядит так:  $b_m \sim s^{2/3} n_g^{-1/3} (n_g - m) r_0$ . Учитывая, что для всех  $m$   $b_m \ll r_0$ , ожерелье можно аппроксимировать цепочкой из сферических глобул радиуса  $\approx r_0$ .

Другой режим соответствует  $n_g \gg 1/s$ . В этом случае упругая энергия цепей становится доминирующей и ожерелье в центральной части приобретает форму цилиндра радиуса  $\approx r_0/2$  и длины  $H \approx r_0 n_g \gg r_0/s$ . В окрестности концов цилиндр переходит в сферы, соединенные шейками (рис. 16). Радиусы шеек можно получить из уравнения (133). Так, в окрестности прикрепления ожерелья к материнской глобуле  $b_m \sim (sm)^{2/3} r_0$ , где  $m < 1/s$ , а в окрестности свободного конца  $b_m \sim m(s/n_g)^{1/2} r_0$ , причем  $m < (n_g/s)^{1/2}$  (заметим, что в обоих случаях величина  $m$  отсчитывается от ближайшего конца). Основной вклад в энергию ожерелья вносит упругость цепей, проходящих через его центральную часть. Эта энергия может быть получена из электростатической аналогии на основе формулы (Б.23). Плотность потока через поперечное сечение цилиндра равна

$$E = \nabla_z \phi \approx \frac{4(H-z)V_0}{r_0 A} \quad (134)$$

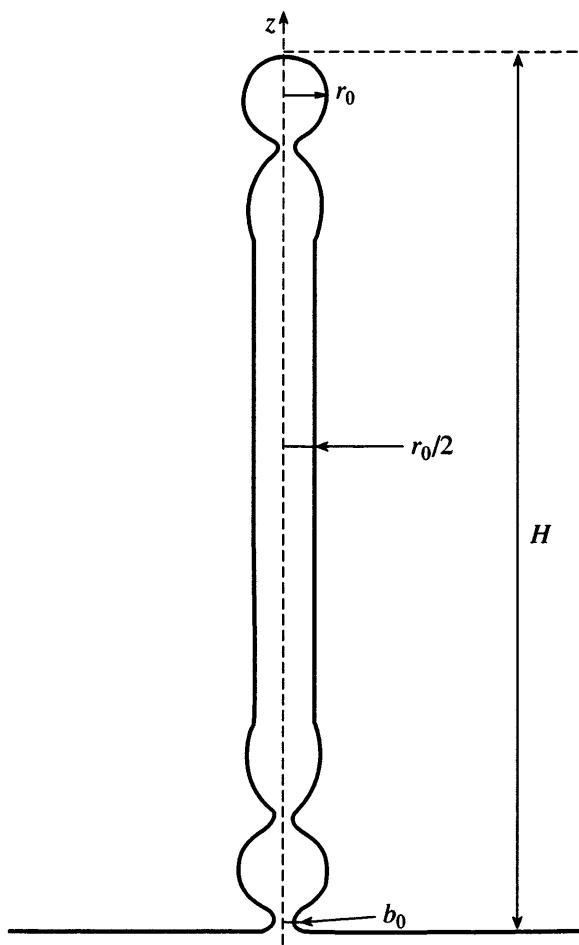


Рис. 16. Ожерелье с внутренней частью в виде цилиндра.

После подстановки этого значения в уравнение (Б.23) находим

$$F_f \approx \frac{5}{3} F_0 \left( \frac{A_0}{A} \right)^2 \left( \frac{H}{R_0} \right)^3 \quad (135)$$

Если  $H$  становится достаточно большой, дальнейший рост длины ожерелья с увеличением полной площади поверхности глобулы  $A$  может оказаться менее выгодным, чем образование новых ожерелей. Изменение энергии глобулы при появлении одного нового ожерелья длины  $H$ , согласно формуле (131), имеет вид  $\delta F_1 = (\gamma - \tilde{\gamma}_{el}) A_1 + F_f$ , где  $\gamma = \gamma^*$ ,  $\tilde{\gamma}_{el} = -\delta F_{el}^{core}/\delta A_m \approx \gamma_{el}$  (здесь производная берется по поверхности материинской глобулы  $A_m$ ). Изменение энергии глобулы при увеличении длины всех ожерелей на величину  $H/N_f$  равно  $\delta F_2 \approx H(\partial F_f/\partial H)$ . Условие положительности раз-

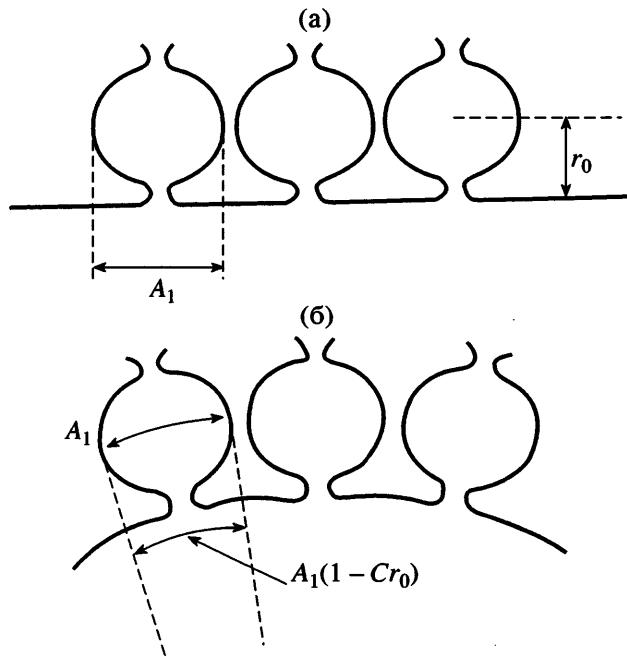


Рис. 17. Структура плотно упакованного ожерелья, расположенного на материинской глобуле: а – случай плоской поверхности, б – случай искривленной поверхности.

ности этих двух энергий  $\delta F = \delta F_1 - \delta F_2 > 0$ , которое можно записать также в виде  $H < H^*$ , где

$$H^* \approx 0.09 R_0 \left( \frac{\gamma^*}{\gamma_{el}} - 1 \right), \quad (136)$$

определяет область устойчивости материинской глобулы.

Если  $H > H^*$ , т.е. когда полная поверхность глобулы

$$A > A_c \approx A_0 \left( 1 + \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{H^*}{r_0} \right),$$

форма материинской глобулы перестает быть сферической. Она находится из баланса между упругой энергией ядра, которая в данном случае приближенно определяется формулой (80), и изгибной энергией поверхности. В энергии изгиба доминирующим является член  $-k \int C dA$ , где модуль  $k$  необходимо перенормировать с учетом ожерелей. Как видно из рис. 17, изгиб поверхности материинской глобулы приводит к уменьше-

нию энергии на величину  $-\gamma^* r_0 \int C dA$ . Следовательно, энергия изгиба равна

$$F_{\text{bend}}^* = -\kappa \int C dA - \gamma^* r_0 \int C dA \approx -2K C_0 \int C dA \quad (137)$$

Таким образом, используя условие (93), получаем, что при  $\gamma_{\text{el}} < \frac{40}{3} \frac{r_0}{R_0} \gamma^*$  образуется вытянутая эллипсоидальная глобула с ожерельями, а в противном случае – сплюснутая эллипсоидальная глобула. Заметим, что формирование вторичных структур типа ожерелья невозможно в силу стерических ограничений, накладываемых первичными ожерельями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрено поведение одиночных гребнеобразных макромолекул в растворе. Вопросы, связанные со свойствами и структурой ансамбля макромолекул, остались за рамками данной статьи. Первую группу исследованных систем составляют гребнеобразные цепи с большой плотностью боковых групп, которые в растворе образуют цилиндрические щетки. Используя методы среднего поля, проанализированы упругие свойства различных типов щеток, имеющих как гибкие, так и стержнеобразные боковые группы. Показано, что стержнеобразные боковые цепи обеспечивают щеткам большую жесткость, нежели гибкие боковые цепи с той же самой длиной цепи. Этот вывод хорошо согласуется с результатами численного моделирования [18, 19]. Еще одно отличие щеток с гибкими и жесткими боковыми привесками состоит в натяжение их основной цепи. Если у щеток с гибкими боковыми цепями натяжение основной цепи растет с увеличением длины боковых фрагментов, то в случае стержнеобразных боковых фрагментов это натяжение практически не зависит от длины стержня, что также подтверждается численным моделированием [18].

Другим объектом нашего анализа были гребнеобразные полимеры, состоящие из длинной гидрофобной основной цепи и сравнительно коротких боковых гидрофильных групп, образующие растворимые глобулы со структурой типа ядро-оболочка. Такие глобулы способны принимать сложные пространственные формы. Показано, что

при избытке поверхностной плотности гидрофильных групп на поверхности достаточно больших глобул образуются дочерние глобулы, которые могут полностью покрывать поверхность, образуя на ней структуры в виде ожерелья.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### А. УПРУГИЕ СВОЙСТВА ОБОЛОЧКИ ПОЛИМЕРНОЙ ГЛОБУЛЫ

В настоящем Приложении рассмотрим свойства оболочки глобулы, найдем эффективное натяжение ее поверхности и вычислим модули упругости гидрофобного и гидрофильного слоев, формирующих оболочку. Вначале проанализируем гидрофильный слой, который представляет собой полимерную щетку, находящуюся в контакте с хорошим растворителем (см. также работы [29, 52, 72, 73]). Полярные цепи будем моделировать бусинками, соединенными пружинками с модулем упругости  $3/a^2$ , объем бусинки  $v \approx a^3$ . Число бусин в цепи равно  $n_p$ . Поверхность глобулы будем считать изогнутой и характеризующейся двумя главными значениями кривизны  $C_1$  и  $C_2$ . Толщина изогнутого гидрофильного слоя предполагается равной  $h_p$ , причем  $a n_p^{1/2} \ll h_p \ll a n_p$  и  $h_p C_1 \ll 1$ ,  $h_p C_2 \ll 1$ . В этом случае положение бусинок можно описывать с помощью траектории  $z = z(n)$ , где  $z(0)$  принадлежит поверхности. Свободная энергия слоя включает в себя энергию натяжения цепей и энергию взаимодействия бусин и может быть записана в виде (на единицу площади поверхности)

$$F_p = \frac{3}{2a^2} \int_0^{h_p} dz_1 (1 + C_1 z_1)(1 + C_2 z_1) g(z_1) \times \\ \times \int_{z_1}^{z_1} dz E(z, z_1) \phi^\alpha(z) + \frac{1}{a^3} \int_0^R dz (1 + C_1 z)(1 + C_2 z) \phi^\beta(z) \quad (A.1)$$

Здесь  $\phi(z)$  – объемная доля полимера в слое, функция  $E(z, z_1) = \frac{dz}{dn}$  характеризует локальное натяжение цепи при фиксированном положении свободного конца в точке  $z_1$ ,

$$\alpha = \frac{2v - 1}{dv - 1} = \frac{1}{4}, \quad \beta = \frac{dv}{dv - 1} = \frac{9}{4}, \quad (A.2)$$

где показатель Флори  $\nu = 3/5$  в размерности  $d = 3$ . Свободную энергию следует дополнить двумя дополнительными условиями

$$\int_z^R dz_1 (1 + C_1 z_1) (1 + C_2 z_1) \frac{g(z_1) a^2}{E(z, z_1)} = (A.3)$$

$$= (1 + C_1 z) (1 + C_2 z) \phi(z)$$

$$\int_0^{z_1} \frac{dz}{E(z, z_1)} = n_p \quad (A.4)$$

Минимизация свободной энергии по функции  $E(z, z_1)$  с учетом дополнительных условий дает

$$E(z, z_1) = a \phi^{\alpha/2}(z) \sqrt{\mu(z) - \mu(z_1)} \quad (A.5)$$

Здесь  $\mu(z)$  – некоторая функция, которую можно определить, используя уравнение (A.4),

$$\mu(z) = \mu(0) - \frac{\pi^2}{4n_p^2 a^2} \left( \int_0^z dz' \phi^{\alpha/2}(z') \right)^2 \quad (A.6)$$

Из выражения (A.3) находим функцию распределения свободных концов

$$g(z) = \frac{1}{\pi a (1 + C_1 z) (1 + C_2 z)} \frac{d}{dz} \times \\ \times \left[ \int_z^R dx \frac{(1 + C_1 x) (1 + C_2 x) \phi^{1-\alpha/2}(x) d\mu(x)}{\sqrt{\mu(z) - \mu(x)}} \right] \quad (A.7)$$

Если ввести новую переменную  $y = \int_0^z dz' \phi^{\alpha/2}(z')$  и обозначить  $r = \int_0^{n_p} dz' \phi^{\alpha/2}(z')$  и  $\phi(z) = \psi(y)$ , то свободная энергия с учетом уравнений (A.6) и (A.7) запишется в виде

$$F_p = \frac{3\pi^2}{8a^5 n_p^2} \int_0^r dy (1 + C_1 z(y)) (1 + C_2 z(y)) y^2 \psi^{1-\alpha/2}(y) + \\ + \frac{1}{a^3} \int_0^y dy (1 + C_1 z(y)) (1 + C_2 z(y)) \psi^{\beta-\alpha/2}(y) \quad (A.8)$$

После минимизации энергии (A.8) по  $\psi(y)$  с учетом условия нормировки

$$\int_0^r dy (1 + C_1 z(y)) (1 + C_2 z(y)) \psi^{1-\alpha/2}(y) = n_p a^3 \sigma \quad (A.9)$$

получаем

$$\psi(y) = \left[ \frac{3\pi^2 (1 - \alpha/2) (r^2 - y^2)}{8a^2 n_p^2 (\beta - \alpha/2)} \right]^{\frac{1}{\beta-1}} \quad (A.10)$$

Далее, используя замену  $y = r \sin \varphi$  и подставляя значение функции  $\psi(y)$  из уравнения (A.10) в формулу (A.9), приходим к уравнению на  $r$ ,

$$0.731 \left( \frac{21\pi^2}{136a^2 n_p^2} \right)^{7/10} r^{12/5} + \\ + 0.299(C_1 + C_2) \left( \frac{21\pi^2}{136a^2 n_p^2} \right)^{3/5} r^{16/5} + \\ + 0.173(C_1 C_2) \left( \frac{21\pi^2}{136a^2 n_p^2} \right)^{1/2} r^4 = n_p a^3 \sigma \quad (A.11)$$

Последнее уравнение можно решить по теории возмущений. Подстановка функции  $\psi(y)$  из уравнения (A.10) в выражение для свободной энергии (A.8) и последующее использование решения уравнения (A.11) для  $r$  позволяют найти свободную энергию в виде разложения

$$F_p = 2.05 \frac{n_p}{a^2} (a^2 \sigma)^{11/6} - 0.463 \frac{n_p^2}{a} (a^2 \sigma)^{13/6} (C_1 + C_2) + \\ + 0.154 n_p^3 (a^2 \sigma)^{5/2} (C_1 + C_2)^2 - 0.152 n_p^3 (a^2 \sigma)^{5/2} (C_1 C_2) \quad (A.12)$$

Учитывая определение модулей упругости

$$F = f - \kappa(C_1 + C_2) + \frac{K}{2} (C_1 + C_2)^2 + K_G C_1 C_2, \quad (A.13)$$

получаем их соответствующие значения и плотность свободной энергии:

$$f_p = 2.05 \frac{n_p}{a^2} (a^2 \sigma)^{11/6}$$

$$\kappa_p = 0.463 \frac{n_p^2}{a} (a^2 \sigma)^{13/6} \quad (A.14)$$

$$K_p = 0.308 n_p^3 (a^2 \sigma)^{5/2}$$

$$K_{GP} = -0.152 n_p^3 (a^2 \sigma)^{5/2}$$

Далее рассмотрим гидрофобный слой. Будем считать, что длина петли равна  $n_H$ , а толщина гидрофобного слоя  $h_H$ . Как и в случае гидрофильтрального слоя, будем полагать  $a n_H^{1/2} \ll h_H \ll a n_H$ . Учитывая тот факт, что плотность полимера в ядре глобулы постоянна и соответствующая объемная доля равна  $\phi^*$ , свободная энергия гидрофобного слоя включает только энергию натяжения петель и по аналогии с формулой (A.8) составляет

$$F_H = \frac{3\pi^2}{2a^2 v n_H^2} \int_0^{h_H} dz (1 + C_1 z)(1 + C_2 z) z^2 \quad (A.15)$$

Эта энергия может быть минимизирована с учетом условия нормировки

$$\int_0^{h_H} dz (1 + C_1 z)(1 + C_2 z) \phi^* = \frac{n_H a^3 \sigma}{2} \quad (A.16)$$

В результате получаем выражения для плотности энергии и модулей:

$$f_H = \frac{\pi^2 n_H v^2 \sigma^3}{2 a^2 \phi^{*2}}$$

$$\kappa_H = \frac{3\pi^2 n_H^2 v^3 \sigma^4}{8 a^2 \phi^{*3}} \quad (A.17)$$

$$K_H = \frac{3\pi^2 n_H^3 v^4 \sigma^5}{4 a^2 \phi^{*4}}$$

$$K_{GH} = -\frac{\pi^2 n_H^3 v^4 \sigma^5}{5 a^2 \phi^{*4}}$$

Модули упругости оболочки определяются согласно формулам:  $\kappa = \kappa_p - \kappa_H$ ,  $K = K_p + K_H$ ,  $K_G = K_{GP} + K_{GH}$ . Как было отмечено выше, формула разложения свободной энергии (A.13) справедлива, если внутренняя кривизна  $C_0 = \kappa/K \ll 1/(h_p + h_H)$ , т.е. при  $\kappa_p \approx \kappa_H$ .

## Б. КОНФОРМАЦИОННАЯ ЭНЕРГИЯ ЯДРА ПОЛИМЕРНОЙ ГЛОБУЛЫ

Рассмотрим упругую энергию ядра глобулы, которое сформировано  $N$  гидрофобными блоками длины  $n$ , концы которых расположены вблизи поверхности глобулы. Предполагается, что гауссов размер блока  $a\sqrt{n}$  значительно превышает размер глобулы  $R_0$ . Ядро глобулы представляет собой систему слабо растянутых петель, энергия которых меньше  $k_B T$ . Этую энергию можно найти следующим образом.

Разобьем цепь на участки длины  $Q < n$ , так что гауссов размер каждого участка превышает размер глобулы  $R_0$ . При этом число участков, на которые разбивается цепь, равно  $Nn/Q$ , из них  $N$  участков содержат боковые полярные цепи. Обозначим среднюю концентрацию гидрофобных звеньев в глобуле через  $c^*$ ,  $c^* = nN/V$ , а концентрацию точек стыка между полярным блоком и основной цепью через  $\rho^*$ ,  $\rho^* = N/V$ . Рассмотрим раздельно вклад от участков, не содержащих полярных блоков, и участков, содержащих полярный блок.

Если отклонение концентрации звеньев, принадлежащих участкам, не содержащим полярного блока, от их среднего значения, равного  $c_0 = c^* - Q\rho^*$ , обозначить через  $\delta c$ , то конформационная энергия этих цепей может быть записана в виде

$$F_{conf1} = -V \frac{c_0}{Q} \ln Z[U] - \frac{1}{2} \int_V (c_0 + \delta c(\mathbf{x})) U(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (B.1)$$

Здесь  $Z[U] = \int_V Z_Q(\mathbf{x}, \mathbf{y}|U) dx dy$  – статистическая сумма цепи в поле  $U(\mathbf{x})$ , удовлетворяющая уравнению

$$\frac{\partial Z_k(\mathbf{x}, \mathbf{y}|U)}{\partial k} = \frac{a^2}{6} \nabla^2 Z_k(\mathbf{x}, \mathbf{y}) - U(\mathbf{x}) Z_k(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \quad (B.2)$$

а поле  $U(\mathbf{x})$  связано с профилем концентрации через условие самосогласования

$$c_0 + \delta c(\mathbf{x}) = -V \frac{c_0}{Q \delta U} \ln Z[U] \quad (B.3)$$

Из уравнения (Б.3) находим выражение для свободной энергии в первом порядке разложения по концентрации

$$F_{\text{conf}1} = -V \frac{c_0}{Q} \ln Z[U=0] - \frac{1}{2} \int_V \delta c(\mathbf{x}) U(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (\text{Б.4})$$

где  $\delta c(\mathbf{x})$  связано с полем  $U(\mathbf{x})$  через функцию

Грина  $G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{a^2}{6} \int_0^Q Z_k(\mathbf{x}, \mathbf{y}|U=0) dk$  соотношением

$$\delta c(\mathbf{x}) = -\frac{12}{a^2} c_0 \int_V G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) U(\mathbf{y}) d\mathbf{y} \quad (\text{Б.5})$$

Используя уравнение (Б.2) с  $U=0$  и начальным условием

$$Z_{k=0}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}), \quad (\text{Б.6})$$

а также экспоненциальную малость функции  $Z_Q(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ , которая вытекает из условия  $Qa^2 \gg R_0$ , после интегрирования приходим к уравнению для функции  $G(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ ,

$$\nabla^2 G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = -\delta(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \quad (\text{Б.7})$$

Границное условие может быть получено из уравнения (Б.7) после использования формулы Остроградского–Гаусса:

$$\nabla_{\perp} G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = -\frac{1}{A} \quad (\text{Б.8})$$

Здесь  $A$  – площадь поверхности глобулы, а оператор  $\nabla_{\perp}$  обозначает дифференцирование вдоль нормали к поверхности. Учитывая, что функция Грина определена с точностью до константы, полагаем

$$\int_V G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) d\mathbf{x} d\mathbf{y} = 0 \quad (\text{Б.9})$$

После применения оператора Лапласа к уравнению (Б.5) можно выразить поле  $U(\mathbf{x})$  через

$\nabla^2 \delta c(\mathbf{x})$ , а после подстановки полученного выражения в формулу (Б.4) находим

$$\begin{aligned} F_{\text{conf}1} = & -V \frac{c_0}{Q} \ln Z[U=0] - \\ & - \frac{a^2}{24c_0} \int_V \delta c(\mathbf{x}) \nabla^2 \delta c(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (\text{Б.10})$$

Аналогично можно вычислить энергию цепей, содержащих боковые группы. Обозначим отклонение концентрации точек стыка между боковыми блоками и основной цепью от среднего значения через  $\delta\rho(\mathbf{x})$ . Отклонение концентрации сегментов цепей в силу условия несжимаемости равно  $-\delta c(\mathbf{x})$ . Свободная энергия в квадратичном приближении записывается в виде

$$\begin{aligned} F_{\text{conf}2} = & -V \rho^* \ln Z[U=0] + \\ & + \frac{1}{2} \int_V \delta c(\mathbf{x}) W(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \frac{1}{2} \int_V \delta\rho(\mathbf{x}) \phi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (\text{Б.11})$$

Здесь поля  $W(\mathbf{x})$  и  $\phi(\mathbf{x})$ , действующие соответственно на сегменты и точки стыка, связаны с концентрациями  $\delta c(\mathbf{x})$  и  $\delta\rho(\mathbf{x})$  через соотношения

$$-\delta c(\mathbf{x}) = -\rho^* \phi(\mathbf{x}) - 2\rho^* \int_V G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) W(\mathbf{y}) d\mathbf{y}$$

$$\begin{aligned} \delta\rho(\mathbf{x}) = & -2\rho^* \int_V G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \phi(\mathbf{y}) d\mathbf{y} - \\ & - 2Q\rho^* \int_V G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) W(\mathbf{y}) d\mathbf{y} \end{aligned} \quad (\text{Б.12})$$

Из последней системы уравнений можно получить уравнение для поля  $\phi$

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi(\mathbf{x}) + \frac{12}{a^2 Q} \phi(\mathbf{x}) = & \\ = & -\frac{1}{\rho^* Q} \nabla^2 (\delta c(\mathbf{x}) + Q\delta\rho(\mathbf{x})) \end{aligned} \quad (\text{Б.13})$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} \nabla_{\perp} \phi(\mathbf{x}) = & -\frac{1}{\rho^*} \nabla_{\perp} \delta\rho(\mathbf{x}) + \text{const}_1, \\ \nabla_{\perp} \delta c(\mathbf{x}) = & \text{const}_2 \end{aligned} \quad (\text{Б.14})$$

Далее, используя схему теории возмущений, находим поле  $\phi$  с точностью до константы

$$\begin{aligned}\phi(\mathbf{x}) = & -\frac{1}{\rho^* Q} (\delta c(\mathbf{x}) + Q \delta \rho(\mathbf{x})) - \\ & - \frac{6}{a^2 \rho^* Q} \int_V G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \delta \rho(\mathbf{y}) d\mathbf{y}\end{aligned}\quad (\text{Б.15})$$

Аналогично определяется поле  $W(\mathbf{x})$ :

$$W(\mathbf{x}) = \frac{1}{2\rho^* Q} \left( 2\delta \rho(\mathbf{x}) - \frac{a^2}{6} \nabla^2 \delta c(\mathbf{x}) \right) \quad (\text{Б.16})$$

Таким образом, конформационная энергия равна

$$\begin{aligned}F_{\text{conf}2} = & -V \rho^* \ln Z[U=0] + \\ & + \frac{6}{a^2 \rho^* Q} \int_V G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \delta \rho(\mathbf{x}) \delta \rho(\mathbf{y}) d\mathbf{x} d\mathbf{y} + \\ & + \int_V \left[ \frac{\delta \rho^2(\mathbf{x})}{2\rho^*} + \frac{\delta \rho(\mathbf{x}) \delta c(\mathbf{x})}{\rho^* Q} - \frac{a^2}{24\rho^* Q} \delta c(\mathbf{x}) \nabla^2 \delta c(\mathbf{x}) \right] d\mathbf{x}\end{aligned}\quad (\text{Б.17})$$

После минимизации общей энергии  $F_{\text{conf}} = F_{\text{conf}1} + F_{\text{conf}2}$  по  $\delta c(\mathbf{x})$  получаем

$$\begin{aligned}F_{\text{conf}} = & -V \frac{c^*}{Q} \ln Z[U=0] + \\ & + \int_V \frac{\delta \rho^2(\mathbf{x})}{2\rho^*} d\mathbf{x} + \frac{6}{a^2 c^*} \int_V G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \delta \rho(\mathbf{x}) \delta \rho(\mathbf{y}) d\mathbf{x} d\mathbf{y}\end{aligned}\quad (\text{Б.18})$$

Здесь последний член обозначает упругую энергию цепей. Учитывая тот факт, что полярные группы равномерно распределены по поверхности глобулы с поверхностной плотностью  $\sigma^* = N/A$ , упругую часть энергии можно записать в виде

$$\begin{aligned}F_{\text{el}} = & \frac{6}{a^2 c^*} \left[ \sigma^{*2} \int_A dA_1 \int_A dA_2 G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) - \right. \\ & \left. - 2\rho^{*2} \int_A dA_1 \int_V dy G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \right]\end{aligned}\quad (\text{Б.19})$$

Введем вспомогательное поле  $\Phi(\mathbf{x}) = - \int_V G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) dy$ , которое удовлетворяет условиям

$$\begin{aligned}\nabla^2 \Phi = 1, \quad \nabla_\perp \Phi = \frac{V}{A} \text{ (на границе)}, \\ \int_V \Phi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 0\end{aligned}\quad (\text{Б.20})$$

Применяя формулу Грина

$$\int_V dV (\Phi \nabla^2 G - G \nabla^2 \Phi) = \oint_A dA (\Phi \nabla_\perp G - G \nabla_\perp \Phi), \quad (\text{Б.21})$$

находим

$$\int_V dV G = \frac{V}{A} \int_A dA_1 \int_A dA_2 G = - \oint_A dA \quad (\text{Б.22})$$

Следовательно, упругая энергия записывается в виде

$$F_{\text{el}} = \frac{6\sigma^{*2} A}{a^2 c^* V} \oint_A dA \Phi(\mathbf{x}) = \frac{6}{a^2 c^*} \left( \frac{N}{V} \right)^2 \int_V (\nabla \Phi)^2 d\mathbf{x} \quad (\text{Б.23})$$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные жидкокристаллические полимеры. М.: Химия, 1980.
- Шибаев В.П. // Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
- Tsukahara Y., Mizono K., Segawa A., Yamashita Y. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 4. P. 1546.
- Tsukahara Y., Tsutsumi K., Yamashita Y. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 6. P. 2869.
- Tsukahara Y., Tsutsumi K., Yamashita Y. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 25. P. 5201.
- Wintermantel M., Fischer K., Gerle M., Ries R., Schmidt V., Kajiwara K., Urakawa H., Wataoka I. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. № 11. P. 1472.
- Wintermantel M., Gerle M., Fischer K., Schmidt V., Wataoka I., Urakawa H., Kajiwara K., Tsukahara Y. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 3. P. 978.
- Dziezok P., Sheiko S., Fischer K., Schmidt V., Möller M. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1997. V. 36. № 20. P. 2812.
- Sheiko S., Möller M. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 4099.

10. Lecommandoux S., Chécot F., Borsali R., Schappacher M., Deffieux A., Brulet A., Cotton J.P. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 23. P. 8878.
11. Stephan T., Muth S., Schmidt M. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 27. P. 9857.
12. Бирштейн Т.М., Борисов О.В., Жулина Е.Б., Хохлов А.Р., Юрлова Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1169.
13. Fredrickson G. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 2825.
14. Семенов А.Н., Хохлов А.Р. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 156. № 3. С. 427.
15. Rouault Y., Borisov O.V. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 7. P. 2605.
16. Saariaho M., Ikkala O., Szleifer I., Erukhimovich I., ten Brinke G. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 8. P. 3267.
17. Saariaho M., Szleifer I., Ikkala O., ten Brinke G. // Macromol. Theory Simul. 1998. V. 7. № 2. P. 211.
18. Saariaho M., Subbotin A., Szleifer I., Ikkala O., ten Brinke G. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 13. P. 4439.
19. Saariaho M., Subbotin A., Ikkala O., ten Brinke G. // Macromol. Rapid Commun. 1999. V. 21. № 3. P. 110.
20. Connolly R., Bellesia G., Timoshenko E. G., Kuznetsov Y.A., Elli S., F. Ganazzoli F. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 12. P. 5288.
21. De Jong J., ten Brinke G. // Macromol. Theory Simul. 2004. V. 13. № 4. P. 318.
22. Feuz L., Leermakers F.A.M., Textor M., Borisov O. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 21. P. 8891.
23. Subbotin A., Saariaho M., Ikkala O., ten Brinke G. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 9. P. 3447.
24. Potemkin I.I. // Eur. Phys. J. E. 2003. V. 12. P. 207.
25. Potemkin I.I., Khokhlov A.R., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Moller M., Beers K.L., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 15. P. 3918.
26. Subbotin A., de Jong J., ten Brinke G. // Eur. Phys. J. E. 2006. V. 20. P. 99.
27. De Jong J.R., Subbotin A.V., ten Brinke G. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 15. P. 6718.
28. Семенов А. Н. // Журн. эксперим. теорет. физики. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
29. Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2610.
30. Zhulina E.B., Borisov O.V., Priamitsin V.A. // J. Colloid Interface Sci. 1989. V. 137. № 2. P. 495.
31. Ball R.S., Marco J.F., Milner S.T., Witten T.A. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 3. P. 693.
32. Li H., Witten T.A. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 2. P. 449.
33. Subbotin A., Saariaho M., Stepanyan R., Ikkala O., ten Brinke G. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 16. P. 6168.
34. Stepanyan R., Subbotin A., ten Brinke G. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 14. P. 5640.
35. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
36. Ландау Л.Д., Лишинец И.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1989.
37. Де Броиль Л. Соотношения неопределенностей Гейзенберга и вероятностная интерпретация волновой механики. М.: Мир, 1986.
38. Лишинец И. М. // Журн. эксперим. теорет. физики. 1969. Т. 55. № 6. С. 2408.
39. Lifshitz I.M., Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. P. 1280.
40. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
41. Гросберг А.Ю. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 2. С. 129.
42. Khokhlov A.R., Khalatur P.G. // Physica A. 1998. V. 249. № 1–4. P. 253.
43. Khokhlov A.R., Khalatur P.G. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. № 17. P. 3456.
44. Govorun E.N., Ivanov V.A., Khokhlov A.R., Khalatur P.G., Borovinsky A.L., Grosberg A.Yu. // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. № 4. P. R40903.
45. Govorun E.N., Khokhlov A.R., Semenov A.N. // Eur. Phys. E. 2003. V. 12. P. 255.
46. Kriksin Y., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Macromol. Symp. 2003. V. 201. № 1. P. 29.
47. Kuchanov S.I., Khokhlov A.R. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 10. P. 4672.
48. Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 26. P. 10103.
49. Vasilevskaya V.V., Klochkov A.A., Lazutin A.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 14. P. 5444.

50. Ushakova A.S., Govorun E.N., Khokhlov A.R. // *J. Phys., Condens. Matt.* 2006. V. 18. P. 915.
51. Abramchuk S.S., Semenov A.N., Khokhlov A.R. // *Macromol. Theory Simul.* 2004. V. 13. P. 64.
52. Khokhlov A.R., Semenov A.N., Subbotin A.V. // *Eur. Phys. J. E.* 2005. V. 17. P. 283.
53. Jarkova E., Johner A., Maresov E.A., Semenov A.N. // *Eur. Phys. J. E.* 2006. V. 21. P. 371.
54. Zhang L.F., Eisenberg A. // *Science*. 1995. V. 268. P. 1728.
55. Yu K., Eisenberg A. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 19. P. 6359.
56. Yu K., Zhang L., Eisenberg A. // *Langmuir*. 1996. V. 12. № 25. P. 5980.
57. Yu K., Eisenberg A. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 11. P. 3509.
58. Yu K., Bartels C., Eisenberg A. // *Langmuir*. 1999. V. 15. № 21. P. 7157.
59. Shen H.W., Zhang L.F., Eisenberg A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. P. 2728.
60. Semenov A.N. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 1. P. 226.
61. Borisov O. V., Zhulina E.B. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 3. P. 2506.
62. Zhulina E.B., Adam M., LaRue I., Sheiko S.S., Rubinstein M. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 10. P. 5330.
63. Helfrich W.Z. // *Z. Naturforsch. C*. 1973. V. 28. № 9–10. P. 693.
64. Lipowsky R. // *Nature*. 1991. V. 349. № 6309. P. 475.
65. Ландау Л.Д., Лишинец И.М. *Теория упругости*. М.: Наука, 1987.
66. Deuling H.J., Helfrich W.Z. // *J. phys. France*. 1976. V. 37. P. 1335.
67. Seifert U., Berndl K., Lipowsky R. // *Phys. Rev. A*. 1991. V. 44. № 2. P. 1182.
68. Seifert U. // *Adv. Phys.* 1997. V. 46. P. 13.
69. Dobereiner H.-G., Evans E., Kraus M., Seifert U., Wortsis M. // *Phys. Rev. E*. 1997. V. 55. № 4. P. 4458.
70. Evance E., Rawicz W. // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 64. № 17. P. 2094.
71. Berndl K., Kaes J., Lipowsky R., Sackmann E., Seifert U. // *Europhys. Lett.* 1990. V. 13. P. 659.
72. Milner S.T., Witten T.A. // *J. phys. France*. 1988. V. 49. P. 1951.
73. Birshtein T.M., Zhulina E.B. // *Macromol. Theory Simul.* 1997. V. 6. № 12. P. 1169.

## Spatial Self-organization of Comb Macromolecules

A. V. Subbotin<sup>a</sup> and A. N. Semenov<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> Institut Charle Sadron,  
6 rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex, France  
e-mail: Subbotin@ips.ac.ru

**Abstract**—The properties and the self-assembly of single comb macromolecules in solution were studied. The elastic properties of a polymer chain with a high density of side chains forming a cylindrical brush were discussed, in particular, its persistence length was calculated. The cases of brushes with flexible and rigid side chains, as well as brushes with two types of incompatible side segments, were considered. It was shown that brushes with rodlike dangling chains have a higher rigidity. In addition, a comb macromolecule with the hydrophobic main chain and hydrophilic side chains was considered. Such a macromolecules in a selective solvent forms a globule with the hydrophobic core and a soluble shell. The specific feature of the globule is its ability to acquire nonspherical spatial forms. Problems related to the stability and transformation of globule shape are discussed in detail.