

СОВЕЩАНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ

{544.6+57K048}

**НАУЧНАЯ СЕССИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ
И АСТРОНОМИИ
И ОТДЕЛЕНИЯ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
АКАДЕМИИ НАУК СССР****(19 декабря 1985 г.)**

19 декабря 1985 г. в Институте физических проблем им. С. И. Вавилова АН СССР состоялась совместная научная сессия Отделения общей физики и астрономии и Отделения ядерной физики АН СССР. На сессии были заслушаны доклады:

1. А. Ю. Гроссберг, А. Р. Хохлов. Фазовые переходы в полимерных и биополимерных системах.
2. М. В. Волькенштейн. Эволюция биополимеров и биологическая эволюция.
3. М. Д. Франк-Каменецкий. Топология и структурные переходы в ДНК.

Краткое содержание докладов приводится ниже.

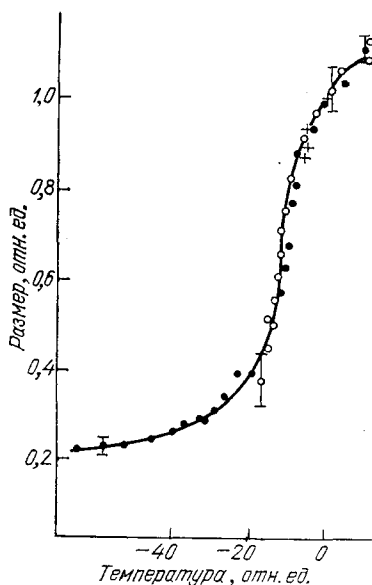
{544.6+57} (048)

А. Ю. Гроссберг, А. Р. Хохлов. Фазовые переходы в полимерных и биополимерных системах. Специфика полимерных систем заключается в том, что они состоят из длинных цепных молекул и поэтому: а) существует возможность дальнедействующих корреляций вдоль цепей и, соответственно, развитых («критических») флуктуаций и аномально высоких восприимчивостей; б) для таких систем характерна долговременная «топологическая» (обусловленная запретом на взаимопересечение участков цепей) и «линейная» (обусловленная фиксацией последовательности звеньев вдоль цепи) память об условиях приготовления и предыстории движения. Эти обстоятельства приводят к большому своеобразию происходящих в полимерах фазовых превращений; наиболее изучены среди них переходы типа клубок — глобула ¹⁻³, на которых мы остановимся в настоящем сообщении, а также переходы, связанные с жидкокристаллическим упорядочением ^{4,5} (см. также ⁶).

Переходы типа клубок — глобула часто встречаются в системах обычных синтетических полимеров и играют особую роль в биополимерах, где они во многих случаях приводят к самоорганизации, т. е. к структурной реализации генетической информации. Современная теория переходов клубок — глобула восходит к работе И. М. Лифшица ¹; она подробно изложена в обзорных статьях ²⁻³ (см. также ⁷).

Простейшим для экспериментального наблюдения среди переходов типа клубок — глобула является коллапс цепочек, соединенных химическими связями в сетку (гель), поскольку он проявляется как резкое (часто в десятки

раз) скачкообразное изменение размеров макроскопического образца сетки. Этот фазовый переход можно вызывать как изменением температуры или состава растворителя, так и внешним давлением или нагрузкой. Согласно существующим теоретическим представлениям, равновесные размеры полимерного геля (т. е. его набухание или коллапс) определяются балансом специфически полимерной энтропийной упругости сетки и объемных взаимодействий звеньев. Если цепи сетки содержат ионизованные группы и, соответственно, в растворителе находятся в должном количестве подвижные противоионы, то существенные вклады в свободную энергию сетки вносят также кулоновское взаимодействие флуктуаций плотности заряда и осмотическое давление газа противоионов. Основанная на указанных соображениях теория⁸ успешно объяснила многие наблюдаемые⁹ особенности, например резкое увеличение величины скачка размеров с ростом доли заряженных звеньев



в сетке и с уменьшением ионной силы раствора. Теория предсказала также ряд новых эффектов, которые впоследствии были обнаружены экспериментально¹⁰: возможность двух последовательных фазовых переходов — коллапса и деколлапса при монотонном изменении состава растворителя; тот факт, что фазовый переход в сетке можно вызвать внешним растягивающим напряжением; обострение коллапса при введении в нейтральный гель заряженных макромолекул. Дальнейшее изучение явления коллапса полимерных сеток интересно с точки зрения механохимических приложений, оно может быть использовано в гель-хроматографии полимеров и для тонкого регулирования активности ферментов¹¹.

Из всех переходов типа клубок — глобула наибольший фундаментальный интерес в связи с биологическими проблемами представляет коллапс одиночной длинной полимерной цепи в разбавленном растворе, про-

исходящий при понижении температуры раствора и ухудшении качества растворителя. В последние годы это явление интенсивно исследовалось экспериментально¹², и это стимулировало развитие до количественного уровня (в работах¹³) существовавшей (см. 1-3) качественной теории таких переходов. Согласно теории в простейшем случае переход клубок — глобула для гибких полимерных цепей является фазовым переходом второго рода, для цепей повышенной жесткости — переходом первого рода, близким по многим свойствам к переходу второго рода. Количественная теория этого явления объясняет, например, такой факт, как независимость картины перехода от длины полимера: изменение длины в x раз сводится только к изменению в $x^{1/2}$ раза масштаба по оси температур. Демонстрируемое на рисунке, где сведены вместе данные о цепях различающихся по длине более чем в тысячу раз, совпадение вычисленной и измеренной зависимостей радиуса инерции макромолекулы от температуры подтверждает применимость лежащего в основе теории приближения самосогласованного поля для данного фазового перехода. Более точно можно сказать, что для случая, изображенного на рисунке (полистирол в циклогексане), параметр Гинзбурга, контролирующий применимость этого приближения для фазовых переходов второго рода или близких к ним, оказался порядка 10^{-2} .

Свойства сформировавшихся полимерных глобул также весьма интересны. По локальной структуре ядро полимерной глобулы может быть аналогом любого конденсированного состояния обычного вещества — жидкости или

жидкого кристалла, аморфного или кристаллического твердого тела, твердого или жидкого раствора; состояние может быть метастабильным («застеклованным»); даже в пределах одной макромолекулы возможно фазовое расщепление и т. д. Соответственно, теоретически предсказываются и экспериментально наблюдаются, во-первых, альтернативный к описанному выше механизм перехода клубок — глобула по типу фазового перехода первого рода с одновременным образованием жидкокристаллической, кристаллической или микрорасщепленной структуры и, во-вторых, фазовые переходы типа глобула — глобула, связанные с перестройками локальной структуры глобулярных ядер^{2-4,14}.

Особый интерес представляют переходы типа клубок — глобула в макромолекулах биологических полимеров — ДНК и белков. Их основная особенность — в гетерогенной последовательности звеньев разных типов. Однако в ДНК нити сплетаются в двойную спираль так, что гетерогенные аминокислотные остатки оказываются внутри нее и, как целое, двойная спираль представляет собой эффективный гомополимер с очень высокой и равномерно распределенной вдоль контура изгибной жесткостью. Глобулизация двухспиральной ДНК наиболее эффективно осуществляется в растворе клубков другого гибкого полимера, где она имеет характер флуктуационной неустойчивости. Раствор клубков является сильно флуктуирующей системой, обмен его флуктуациями между сегментами ДНК и приводит к их эффективному притяжению. Соответствующая теория не только успешно объясняет механизм и характеристики коллапса ДНК, но и правильно предсказывает форму и размеры получающихся глобулярных частиц, которые могут иметь вид шаров или торов¹⁵.

Что же касается белков, то для них проблема гетерогенности линейной структуры оказывается чрезвычайно существенной. Сейчас стало известно, что наряду с глобулярным нативным (биологически действующим) и клубковым белковая молекула может еще находиться в состоянии так называемой расплавленной глобулы¹⁶. Переход между нативным и расплавленным состоянием является фазовым переходом первого рода. Построенная в работе¹⁷ теория объясняет такой характер плавления гетерогенной глобулы наличием дополнительных кинетических ограничений (помимо линейной памяти) в нативном глобулярном белке. Дальнейшие продвижения в этой области требуют построения последовательной теории равновесных свойств глобул для гетерополимеров со сложной последовательностью разных звеньев, а также анализа их кинетических свойств, определяемых топологическими ограничениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лифшиц И. М. // ЖЭТФ. 1968. Т. 55. С. 2408.
2. Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. // УФН. 1979. Т. 127. С. 353.
3. Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. // Problems in Solid State Physics // Eds A. M. Prokhorov, A. S. Prokhorov. — M.: Mir Publishers, 1984. — P. 330.
4. Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 41. P. 53.
5. Khokhlov A. R., Semenov A. N. // J. Stat. Phys. 1985. V. 38. Pp. 16, 161.
6. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. О нерешенных проблемах статистической физики макромолекул. — Пущино: НЦБИ, 1985.
7. Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985.
8. Khokhlov A. R. // Polymer. 1980. V. 21. P. 376.
Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Математические методы для исследования полимеров. — Пущино: НЦБИ, 1982. — С. 45.
Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Высокомолекуляр. соедин. Сер. А. 1986. Т. 28. С. 316.
9. Tanaka T. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. P. 820.
Tanaka T. et al. // Ibidem. 1980. V. 45. P. 1636.
Ohmine I., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 5725.
10. Katayama S., Hirokawa Y., Tanaka T. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 2641.

- Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р., Василевская В. В. // ДАН СССР. 1985. Т. 282. С. 392.
- Стародубцев С. Г., Павлова Н. Р., Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Высокотемпературные соединения. Сер. Б. 1985. Т. 27. С. 485, 500.
11. Хохлов А. Р. и др. // Процессы студнеобразования в полимерных системах. — Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1985. — С. 78.
12. Sun S. T., Nishio I., Swislow W., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 5971.
- Stepanek P., Konak C., Sedlacek B. // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 1214.
- Nierlich M., Cotton J. P., Farnoux B. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 1379.
13. Гросберг А. Ю., Кузнецов Д. В. // Высокотемпературные соединения. Сер. Б. 1984. Т. 26. С. 701, 706.
- Гросберг А. Ю., Жестков А. В., Кузнецов Д. В. // Ibidem. Сер. А. 1986. Т. 28.
14. Гросберг А. Ю. // Биофизика. 1984. Т. 29. С. 569.
15. Grosberg A. Yu., Erukhimovitch I. Ya., Shakhnovitch E. I. // Biopolymers. 1982. V. 21. P. 2413.
- Никомаров Е. С., Обухов С. П. // ЖЭТФ, 1981. Т. 80. С. 650.
- Гросберг А. Ю., Жестков А. В. // Биофизика. 1985. Т. 30. С. 233.
- Гросберг А. Ю., Жестков А. В. // Молек. биол. 1985. Т. 19. С. 1153.
16. Гильманшин Р. И., Долгих Д. А., Птицын О. Б., Финкельштейн А. В., Шахнович Е. И. // Биофизика. 1982. Т. 27. С. 1005.
17. Шахнович Е. И., Финкельштейн А. В. // ДАН СССР. 1982. Т. 267. С. 1247.