

А. В. Ломакин. Изучение внутренней динамики макромолекул методом лазерной корреляционной спектроскопии. В тех случаях, когда локальная оптическая плотность определяется не только положением, но и внутренним состоянием рассеивателей, корреляционная спектроскопия квазиупругого рассеянного света позволяет изучать динамику флуктуации этого состояния. Наличие внутренних степеней свободы сходным образом проявляется в спектре рассеянного света вне зависимости от того, идет ли речь об ориентационной динамике, химических превращениях или о наиболее интересном объекте таких исследований — конформационной динамике макромолекул. Во всех случаях в спектре кроме чисто диффузионной появляется набор внутренних релаксационных мод, и он оказывается суммой лоренцианов с дискретными значениями полуширин.

Поляризуемость химических связей макромолекулы обычно не зависит от ее конформации, и флуктуации рассеивающей способности обусловлены только изменениями формфактора. Поэтому для малых частиц эти флуктуации малы по параметру qR , где R — размер рассеивателя, а \mathbf{q} — переданный волновой вектор: $q = (4\pi n/\lambda) \sin (\theta/2)$, θ — угол рассеяния. При $qR \ll 1$ обычно мало и влияние флуктуации коэффициента диффузии D , поскольку

во многих случаях (полимеры, ориентационная динамика) время релаксации состояния порядка R^2/D , и эти флуктуации успевают усредниться за время фазовой корреляции рассеянной волны, равное $(Dq^2)^{-1}$.

Приведенные соображения объясняют, почему удобным модельным объектом изучения внутренней динамики являются полимерные клубки. Во-первых, их размер достаточно велик. Во-вторых, велики и флуктуации конформации полимера в растворе. В-третьих, свойства полимерных клубков хорошо известны и универсальны. С другой стороны, в теоретическом описании динамики полимеров имеются серьезные пробелы, связанные с трудностями учета запрета на самопересечения цепи, что придает экспериментальным исследованиям этой динамики большое самостоятельное значение. Отметим,

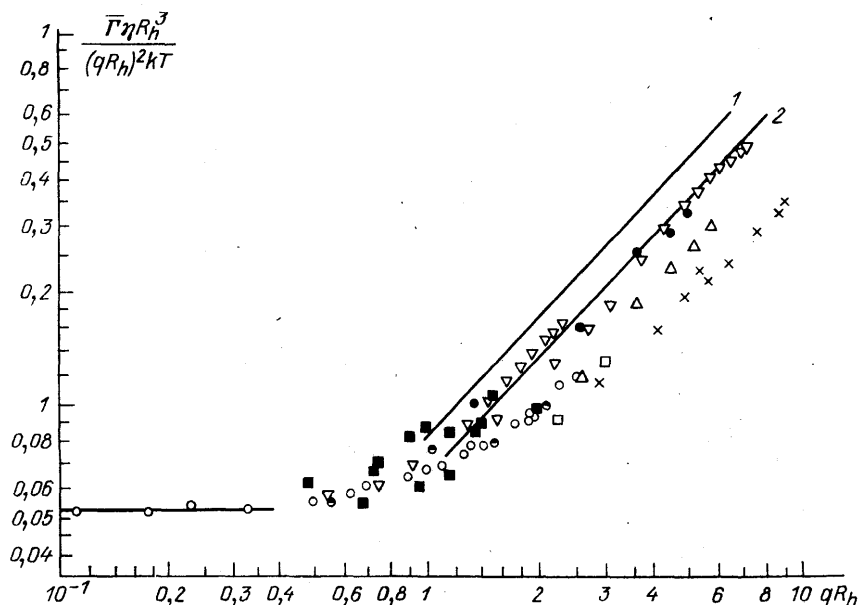


Рис. 1. Угловая зависимость средней полуширины спектра света, рассеянного полимерным клубком¹.

1—хороший растворитель; 2— θ -условия

что лазерная корреляционная спектроскопия является по существу единственным прямым способом изучения крупномасштабной, «глобальной» динамики макромолекул в растворе.

Наблюдение флуктуации конформации полимера само по себе не представляет большого труда. На рис. 1 приведены средние полуширины $\bar{\Gamma}$ Лоренцианов, составляющих спектр света, квазиупруго рассеянного рядом полимеров. Видно, что при $qR > 1$ чисто диффузионная зависимость $\bar{\Gamma} \sim q^2$ нарушается. Как было указано еще де Женом¹, в этой области характерная полуширина спектра определяется движением участков полимерного клубка с размером q^{-1} , а значит с коэффициентом диффузии порядка $(kT/\eta)q$ и, следовательно, $\bar{\Gamma} \sim (kT/\eta) q^3$. Коэффициент пропорциональности в этой зависимости может быть вычислен² и выражается только через индекс ν ⁸ в связи размера клубка с его молекулярной массой.

$\bar{\Gamma}$ является начальным наклоном корреляционной функции поля рассеянного света и легко может быть определена с помощью метода кумулянтов⁴. Однако эта величина настолько усредненно характеризует динамику клубка, что содержит информацию лишь о его статистических свойствах. Таким способом можно определять значение ν на разных пространственных масштабах в зависимости от свойств растворителя, да и то лишь найдя эффективный

способ учета систематической недооценки $\bar{\Gamma}^5$, хорошо видной на рис. 1. Информации о временах внутренней релаксации кумулянты реально не содержат.

Совершенно новые перспективы изучения внутренней динамики с помощью лазерной корреляционной спектроскопии открывает применение метода регуляризации⁶. При $qR \ll 1$ из всех внутренних релаксационных мод наибольший вклад в спектр дает самая крупномасштабная мода с наибольшим

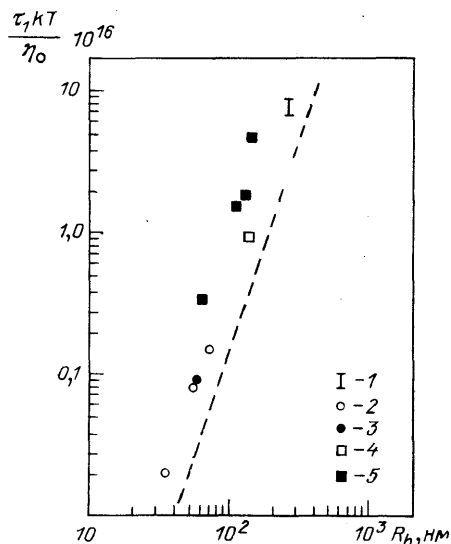


Рис. 2. Времена релаксации нижней моды полимерных клубков разного размера.

θ-условия: 1—ДНК⁹; 2, 3—полистирол¹⁰; 4—полиакриламид⁵; штриховая линия—теория⁷. Хороший растворитель: 5—поликриламид⁵.

временем релаксации, и хотя этот вклад мал по сравнению с вкладом чисто диффузионной моды по параметру $(qR)^2$, отношение их времен релаксации характеризуется этим же параметром. Это позволяет разделить с помощью метода регуляризации вклады диффузионной и нижней релаксационной мод и, экстраполируя обратную полуширину последней к $q=0$, определить наибольшее время релаксации рассеивающего объекта.

На рис. 2 представлены измеренные таким образом времена релаксации некоторых полимеров. Обращает на себя внимание прекрасное выполнение предсказываемой теорией⁷ зависимости $\tau \sim \eta R^3 / kT$, с одной стороны, и 2-х—3-х кратное численное расхождение — с другой. Последнее обстоятельство не удивительно, поскольку игнорирование теорией запрета на самопересечение полимерной цепи заведомо ведет к недооценке времени релаксации.

В заключение нельзя не упомянуть о перспективах использования для

изучения внутренней динамики негауссовой корреляционной спектроскопии⁸ и, в первую очередь, метода взаимной корреляции⁹. Эти методы позволяют выделить в спектре флуктуации интенсивности регистрируемого излучения вклад флуктуации интенсивности отдельных рассеивателей. Поскольку эти флуктуации никак не связаны с трансляционным движением рассеивателей как целого, негауссова корреляционная спектроскопия позволяет изучать внутреннюю динамику макромолекул в «чистом» виде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. — М.: Мир, 1982.
2. Аксасу А. З., Венгюна М., Ман С. С. // Polymer. 1980. V. 21. P. 866.
3. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. — М.: Мир, 1971.
4. Коррел Д. Е. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. P. 4814.
5. Balabanov S. M., Ivanova M. A., Klenin S. I., Lomakin A. V., Molotkov V. A., Moskin V. A. Preprint LNPI No. 1152. — Moscow, 1986.
6. Braginskaja T. G., Dobichin P. D., Ivanova M. A., Kapshin Yu. S., Klyubin V. V., Lomakin A. V., Noskin V. A., Shmelev G. E., Tolpina S. P. // Phys. Scripta. 1983. V. 28, P. 73.
7. Zimm B. H. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 269.
8. Александров Е. Б., Голубев Ю. М., Ломакин А. В., Носкин В. А. // УФН. 1983. Т. 140. С. 547.
9. Иванова М. А., Ломакин А. В., Носкин В. А. // Мол. биол. 1983. Т. 17. С. 653.
10. Tsunashima Y., Nemoto N., Kurata // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 584, 1184.