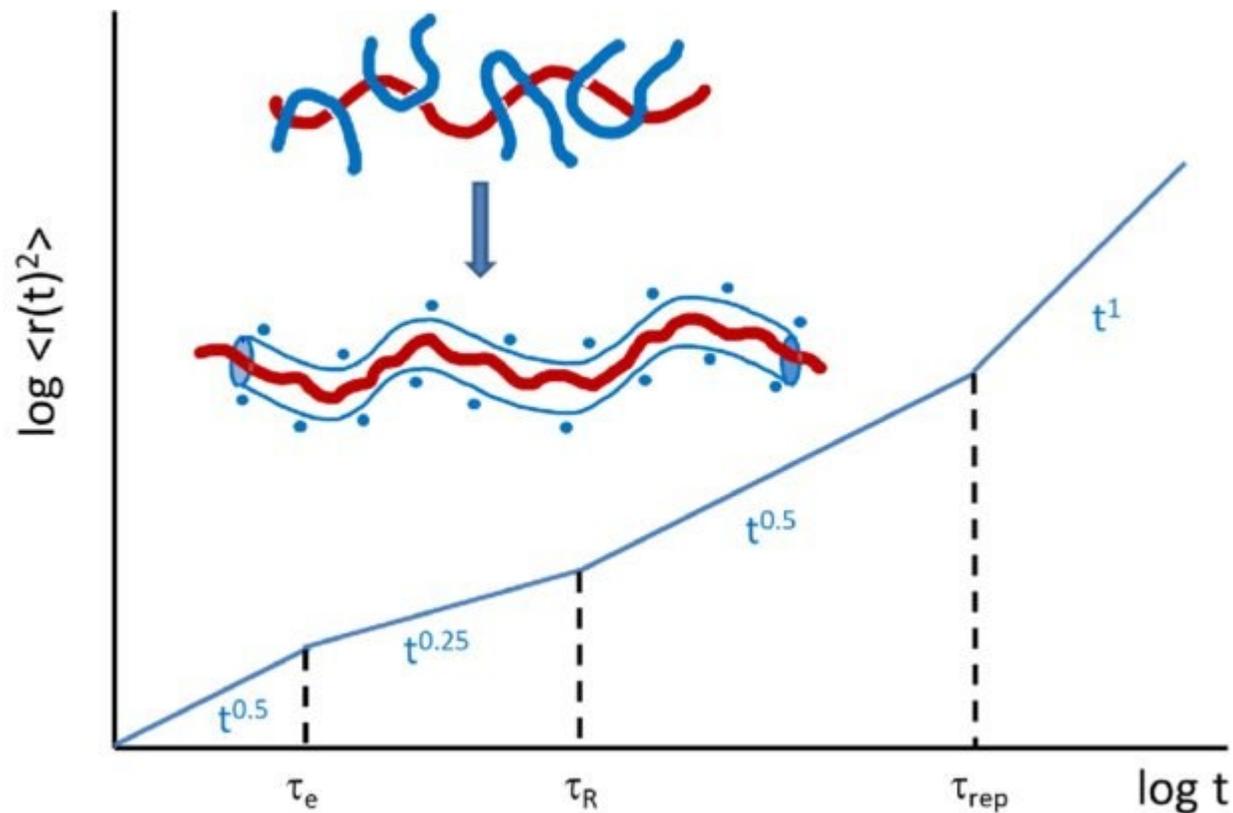


А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 1.



Динамика полимерных систем

Контрольные вопросы по предыдущей лекции.

1. Какие характерные длины цепей основных биополимеров?
2. Какие функции выполняют полисахариды? Примеры?
3. Как звучит догма Анфинсена?
4. Какие существуют основные виды белков?
5. Какие бывают уровни структурной организации белков?
6. Что такое парадокс Левинталя?
7. Какие функции выполняет РНК?
8. Что такое гипотеза «Мира РНК»?
9. Что такое CRISPR-Cas9?
10. Что такое Hi-C?

Разберем итоги контрольной

Вероятность цепочки длиной N иметь расстояние между концами R :

минус важен

$$P_N(R) = \left(\frac{2\pi\langle R^2 \rangle}{3} \right)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2\langle R^2 \rangle} \right)$$

$R = a N^{\frac{3}{5}}$ $R = a N^{\frac{1}{2}}$
 Набухшая Идеальная цепь

Принцип Больцмана:

$$S = k_B \ln W$$

энтропия число микросостояний $W \sim P_N(R)$

Свободная энергия:

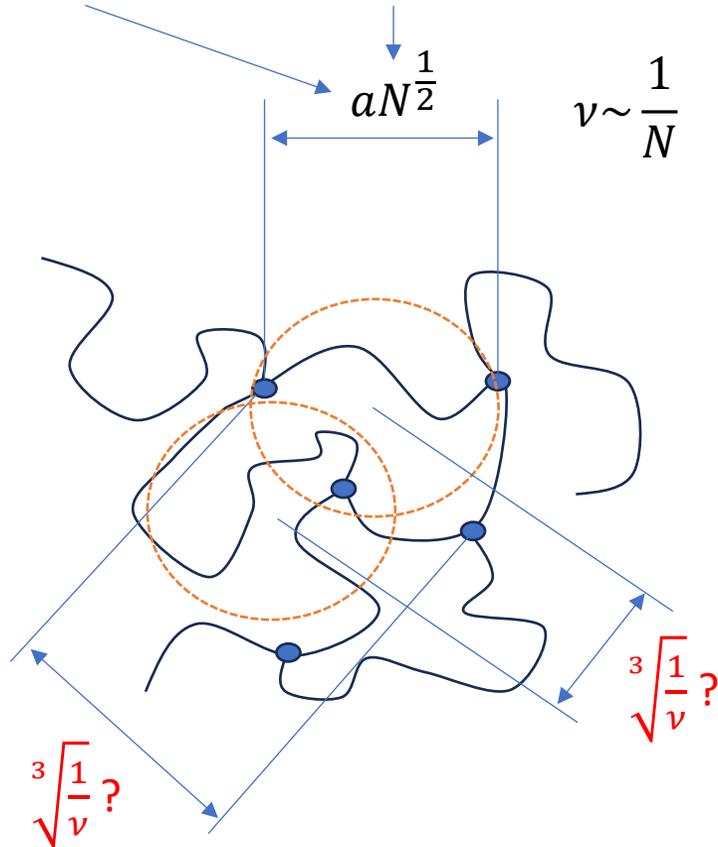
$$E = U - TS$$

энергия взаимодействий = 0 для идеальной цепи

$$E = k_B T \frac{3R^2}{2Na^2}$$

Характерные расстояния в эластомере

Из строения мономера Из модуля упругости



$$\sigma = 3k_B T \nu (\lambda - 1), \text{ модуль Юнга } E = 3k_B T \nu$$

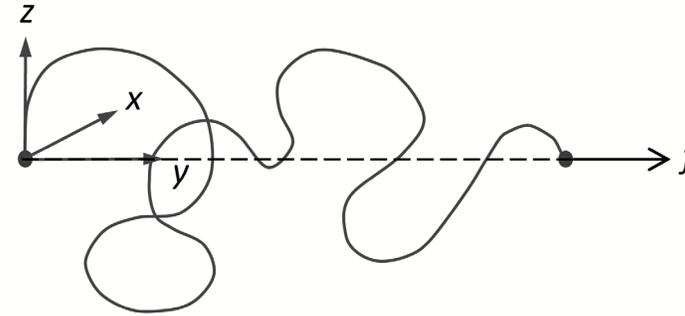
↑
Количество субцепей в единице объема

$\sqrt[3]{1/\nu}$ - расстояние между их центрами масс?
Нет. Потому что объекты не сплошные, есть перекрывание между клубками.

Расстояние между точками сшивки:

$$d = a \cdot \nu^{-\frac{1}{2}}$$

Еще раз об упругости



$$E = k_B T \frac{3R^2}{2Na^2}$$

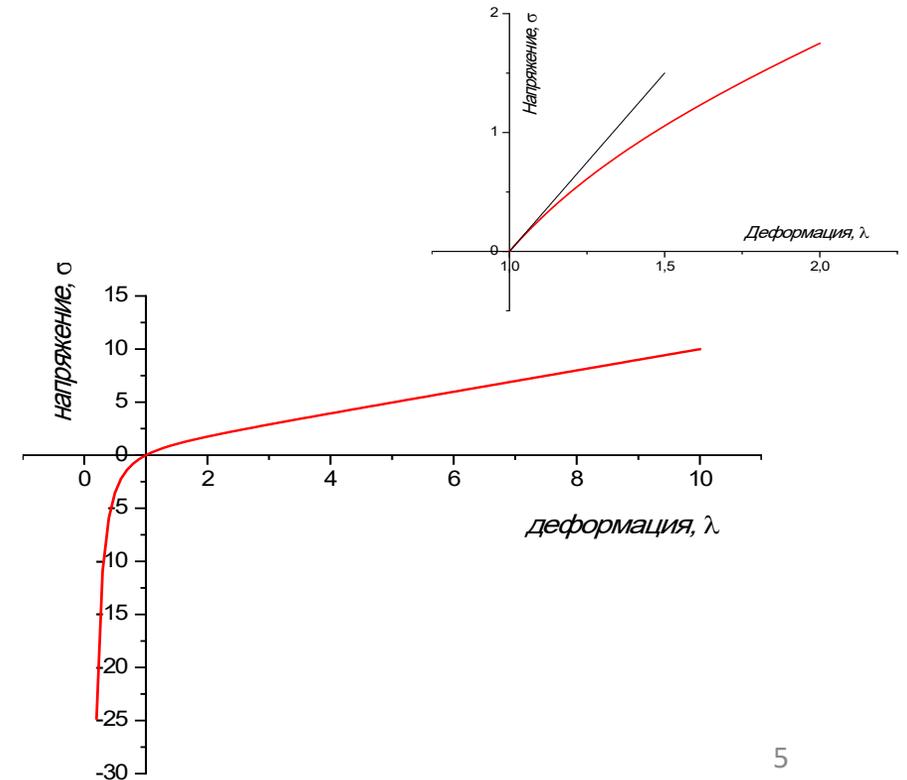
Закон Гука:

$$F = K \Delta x = \frac{\partial E}{\partial R} = \frac{3k_B T}{Na^2} R$$

Модуль упругости

Но для больших деформаций ($\lambda \neq 1$)
важна нелинейность:

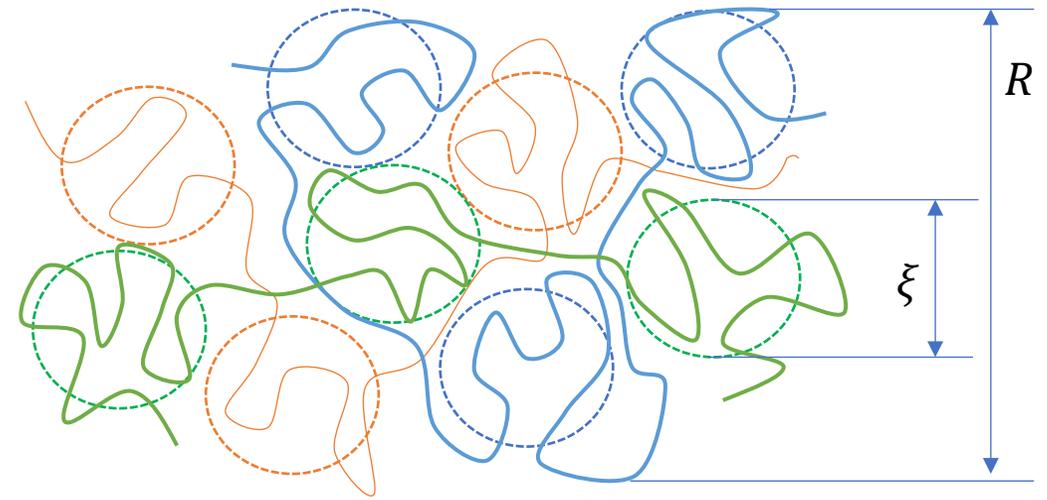
$$\sigma = k_B T \nu \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$



Концентрационный блок

Дано: раствор из цепей длиной N ,
с общей концентрацией φ .

Найти: размер цепи R .



Обозначим ξ – размер блока из g мономерных звеньев, n – количество таких блоков на цепи: $n = \frac{N}{g}$

- 1) Внутри блока цепь не чувствует других цепей, находится в режиме хорошего растворителя: $\xi = g^{\frac{3}{5}}$
- 2) Снаружи блока все цепи перемешаны, работает теорема Флори: $R = \xi n^{\frac{1}{2}}$
- 3) Эти блобы находятся в концентрации перекрывания, касаются друг друга: $\varphi = \frac{g}{\xi^3}$

Выразим ξ через φ : $g = \varphi \xi^3$, $\xi = g^{\frac{3}{5}} = \varphi^{\frac{3}{5}} \xi^{\frac{9}{5}}$, $\xi^{-\frac{4}{5}} = \varphi^{\frac{3}{5}}$, $\Rightarrow \xi = \varphi^{-\frac{3}{4}}$

Выразим g через φ : $g = \varphi \varphi^{-\frac{9}{4}}$, $g = \varphi^{-\frac{5}{4}}$

$$R = \varphi^{-\frac{3}{4}} \left(\frac{N}{\varphi^{-\frac{5}{4}}} \right)^{\frac{1}{2}} = N^{\frac{1}{2}} \varphi^{-\frac{3}{4} + \frac{5}{8}}, \quad R = N^{\frac{1}{2}} \varphi^{\frac{1}{8}}$$

При $\varphi \rightarrow 1.0$ $R = \sqrt{N}$

При $\varphi \rightarrow N^{-\frac{4}{5}}$ $R = N^{\frac{3}{5}}$

Еще раз о понятии блока на полимерной цепочке

Внутри блока – сегменты набухшей цепи
Сами блоки формируют идеальную цепь

Цепочка состоит из $\frac{N}{g}$ блоков.

На масштабах блока: $\xi = a g^{\frac{3}{5}}$ - набухшая цепь.

На масштабах всей цепи: $R = \xi \left(\frac{N}{g}\right)^{\frac{1}{2}}$ - гауссова цепь.

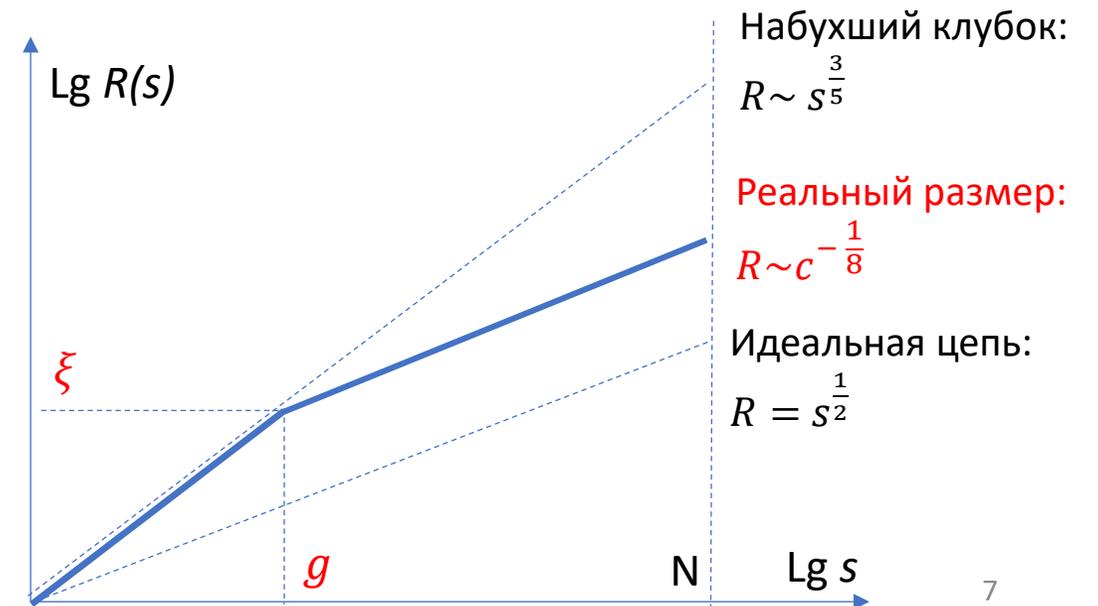
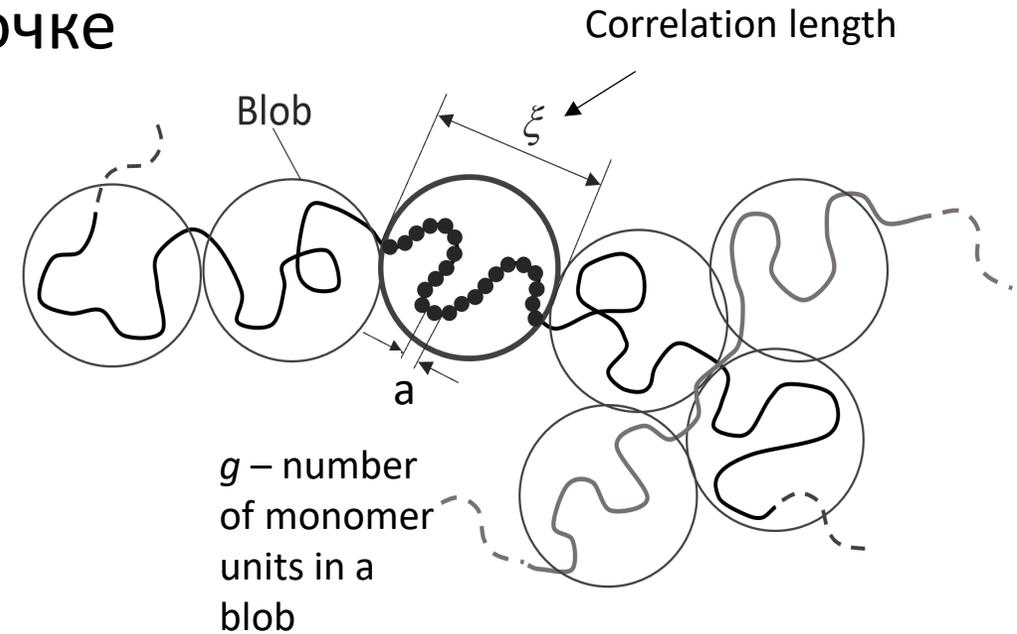
Разбавленный раствор: $\xi = R, g = N$

Концентрированный раствор: $\xi = a, g = a$

Полуразбавленный раствор

все зависит от концентрации c : $g^{-\frac{4}{5}} \sim c, g^{\frac{3}{5}} \sim \xi \Rightarrow$

$$g \sim c^{-\frac{5}{4}}, \quad \xi \sim c^{-\frac{3}{4}}, \quad R \sim c^{-\frac{1}{8}}$$

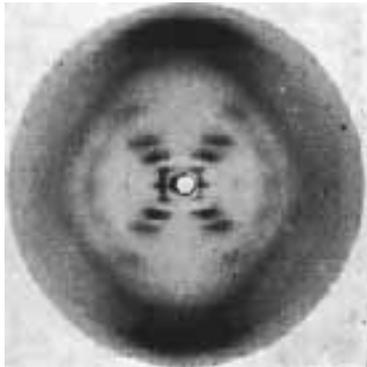


История открытия двойной спирали днк

Эрвином Чаргаффом в 1949—1951 гг. были сформулированы так называемые правила Чаргаффа.

1. Количество аденина равно количеству тимина, а гуанина — цитозину: $A=T$, $G=C$.
2. Количество пуринов равно количеству пиримидинов: $A+G=T+C$.

1952: Розалинд Франклин и Рэймондом Гослингом получили «фотографию 51» благодаря камере с контролируемой влажностью



Фотография 51

Френсис Крик и Джеймс Уотсон – связали правила Чаргафа и фотографию 51.

25 апреля 1953 года в журнале Nature вышло три статьи, посвящённые ДНК.

Нобелевская премия 1962

equipment, and to Dr. G. E. R. Deacon and the captain and officers of R.R.S. *Discovery II* for their part in making the observations.

¹ Young, F. B., Gerard, H., and Jevons, W., *Phil. Mag.*, **40**, 149 (1920).

² Longuet-Higgins, M. S., *Mon. Not. Roy. Astro. Soc., Geophys. Suppl.*, **5**, 285 (1949).

³ Von Arx, W. S., *Woods Hole Papers in Phys. Oceanogr. Meteor.*, **11** (3) (1950).

⁴ Ekman, V. W., *Arkiv. Mat. Astron. Fysik. (Stockholm)*, **2** (11) (1905).

MOLECULAR STRUCTURE OF NUCLEIC ACIDS

A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid

WE wish to suggest a structure for the salt of deoxyribose nucleic acid (D.N.A.). This structure has novel features which are of considerable biological interest.

A structure for nucleic acid has already been proposed by Pauling and Corey¹. They kindly made their manuscript available to us in advance of publication. Their model consists of three intertwined chains, with the phosphates near the fibre axis, and the bases on the outside. In our opinion, this structure is unsatisfactory for two reasons: (1) We believe that the material which gives the X-ray diagrams is the salt, not the free acid. Without the acidic hydrogen atoms it is not clear what forces would hold the structure together, especially as the negatively charged phosphates near the axis will repel each other. (2) Some of the van der Waals distances appear to be too small.

Another three-chain structure has also been suggested by Fraser (in the press). In his model the phosphates are on the outside and the bases on the inside, linked together by hydrogen bonds. This structure as described is rather ill-defined, and for this reason we shall not comment on it.

We wish to put forward a radically different structure for the salt of deoxyribose nucleic acid. This structure has two helical chains each coiled round the same axis (see diagram). We have made the usual chemical assumptions, namely, that each chain consists of phosphate diester groups joining β -D-deoxyribofuranose residues with 3',5' linkages. The two chains (but not their bases) are related by a dyad perpendicular to the fibre axis. Both chains follow right-handed helices, but owing to the dyad the sequences of the atoms in the two chains run in opposite directions. Each chain loosely resembles Furberg's² model No. 1; that is, the bases are on the inside of the helix and the phosphates on the outside. The configuration of the sugar and the atoms near it is close to Furberg's 'standard configuration', the sugar being roughly perpendicular to the attached base. There



This figure is purely diagrammatic. The two ribbons symbolise the two phosphate-sugar chains, and the horizontal rods the pairs of bases holding the chains together. The vertical line marks the fibre axis

is a residue on each chain every 3.4 Å. in the z-direction. We have assumed an angle of 36° between adjacent residues in the same chain, so that the structure repeats after 10 residues on each chain, that is, after 34 Å. The distance of a phosphorus atom from the fibre axis is 10 Å. As the phosphates are on the outside, cations have easy access to them.

The structure is an open one, and its water content is rather high. At lower water contents we would expect the bases to tilt so that the structure could become more compact.

The novel feature of the structure is the manner in which the two chains are held together by the purine and pyrimidine bases. The planes of the bases are perpendicular to the fibre axis. They are joined together in pairs, a single base from one chain being hydrogen-bonded to a single base from the other chain, so that the two lie side by side with identical z-coordinates. One of the pair must be a purine and the other a pyrimidine for bonding to occur. The hydrogen bonds are made as follows: purine position 1 to pyrimidine position 1; purine position 6 to pyrimidine position 6.

If it is assumed that the bases only occur in the structure in the most plausible tautomeric forms (that is, with the keto rather than the enol configurations) it is found that only specific pairs of bases can bond together. These pairs are: adenine (purine) with thymine (pyrimidine), and guanine (purine) with cytosine (pyrimidine).

In other words, if an adenine forms one member of a pair, on either chain, then on these assumptions the other member must be thymine; similarly for guanine and cytosine. The sequence of bases on a single chain does not appear to be restricted in any way. However, if only specific pairs of bases can be formed, it follows that if the sequence of bases on one chain is given, then the sequence on the other chain is automatically determined.

It has been found experimentally^{3,4} that the ratio of the amounts of adenine to thymine, and the ratio of guanine to cytosine, are always very close to unity for deoxyribose nucleic acid.

It is probably impossible to build this structure with a ribose sugar in place of the deoxyribose, as the extra oxygen atom would make too close a van der Waals contact.

The previously published X-ray data^{5,6} on deoxyribose nucleic acid are insufficient for a rigorous test of our structure. So far as we can tell, it is roughly compatible with the experimental data, but it must be regarded as unproved until it has been checked against more exact results. Some of these are given in the following communications. We were not aware of the details of the results presented there when we devised our structure, which rests mainly though not entirely on published experimental data and stereochemical arguments.

It has not escaped our notice that the specific pairing we have postulated immediately suggests a possible copying mechanism for the genetic material.

Full details of the structure, including the conditions assumed in building it, together with a set of co-ordinates for the atoms, will be published elsewhere.

We are much indebted to Dr. Jerry Donohue for constant advice and criticism, especially on interatomic distances. We have also been stimulated by a knowledge of the general nature of the unpublished experimental results and ideas of Dr. M. H. F. Wilkins, Dr. R. E. Franklin and their co-workers at

Диффузия маленькой коллоидной частицы

Эйнштейн 1905, Смолуховский 1906, Ланжевен 1908.

Теорема о равнораспределении (equipartition theorem):
на каждую степень свободы приходится $0.5kT$

$$\langle \Delta x^2(t) \rangle = 2Dt$$

Уравнение Ланжевена:

$$m\mathbf{a} = \mathbf{F}_{\text{friction}} + \mathbf{F}_{\text{random}}$$

Трение о растворитель

Случайная сила

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\gamma \frac{d \vec{r}}{dt} + B \xi$$

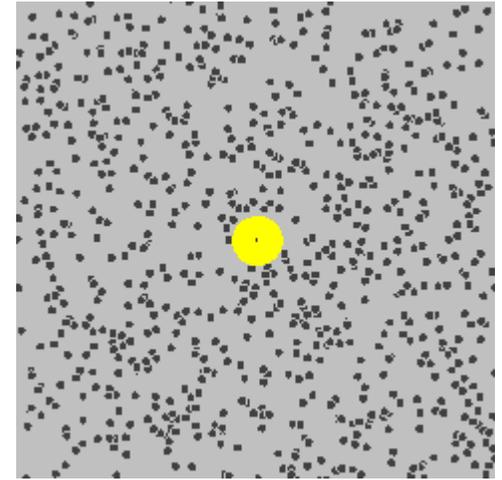
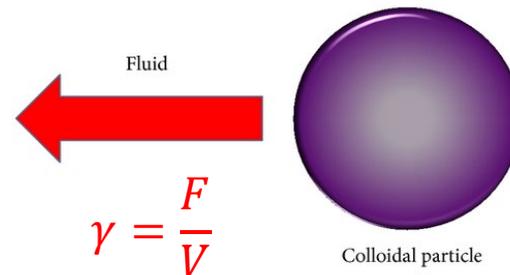
Коэф. трения

$$B = \sqrt{2\gamma k_B T}$$

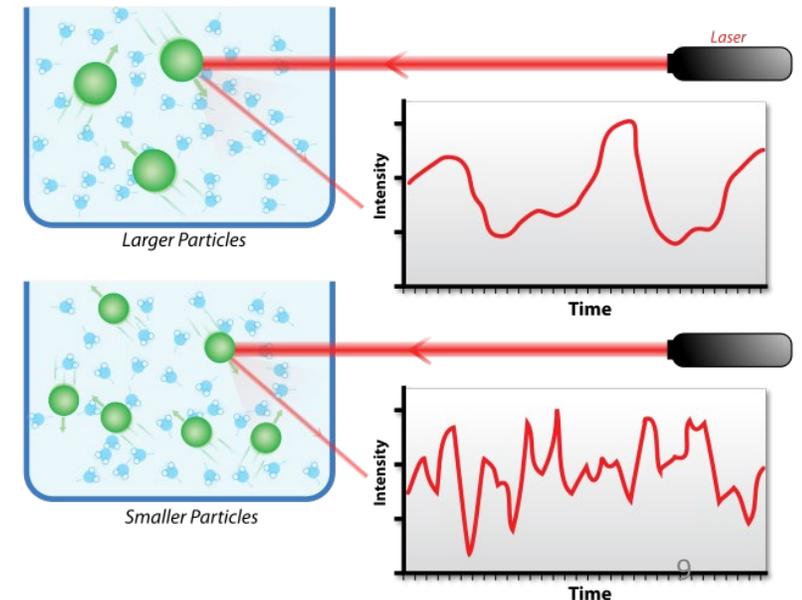
$$D = \frac{k_B T}{\gamma} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

Формула Стокса:

$$F = 6\pi\eta r V$$



Эксперименты по динамическому светорассеянию (DLS)



Полимеры: модель Рауза (1953)

- Идеальная полимерная цепочка (нет никаких взаимодействий).
- Неподвижный растворитель.

$$m\mathbf{a} = \mathbf{F}_{\text{friction}} + \mathbf{F}_{\text{elastic}} + \mathbf{F}_{\text{random}}$$

Трение о растворитель

Случайная сила

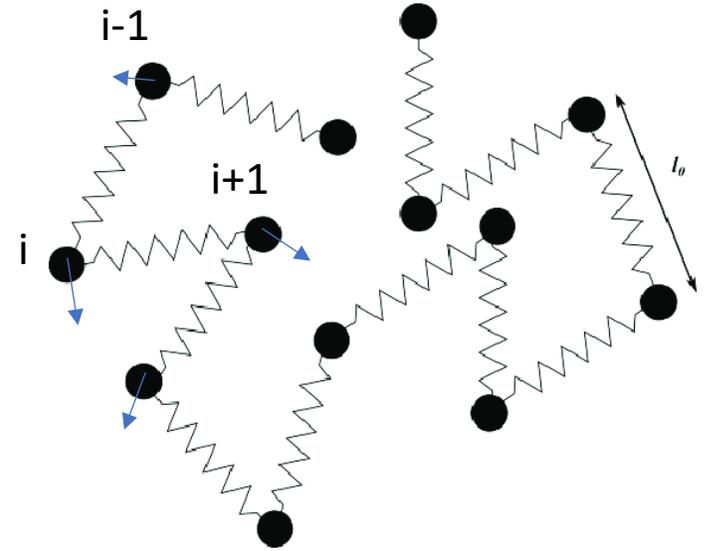
Соединение с соседними звеньями

$$m \frac{d^2 \bar{\mathbf{r}}}{dt^2} = -\gamma \frac{d \bar{\mathbf{r}}}{dt} + \kappa [(\bar{\mathbf{r}}_{i+1} - \bar{\mathbf{r}}_i) + (\bar{\mathbf{r}}_{i-1} - \bar{\mathbf{r}}_i)] + B\xi$$

↑
Масса и скорость малы

↑
Упругость пружинки зависит от температуры

Далее решаем систему из $3N$ уравнений, переходя в Фурье-пространство и выделяя нормальные моды с максимальным временем релаксации τ^* .



$$D_R = \frac{k_B T}{N\gamma} \sim N^{-1}$$

Коэф. диффузии в N раз меньше чем одного мономера

$$\langle \Delta x^2 \rangle \sim t^{\frac{1}{2}}$$

Смещение одного звена очень заторможено

$$\tau_R = \frac{N^2 a^2 \gamma}{k_B T} \sim N^2$$

Время релаксации цепочки как целого быстро растёт с N

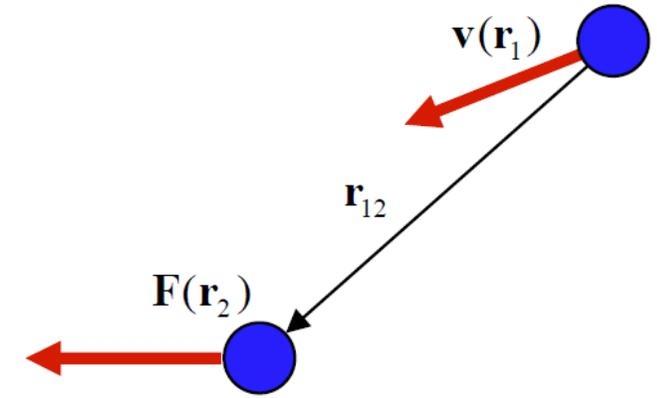
Полимеры: модель Зимма (1956)

Дополнительно учитывает вовлечение растворителя.

Весь растворитель движется внутри клубка вместе с ним.

$$\gamma \frac{d}{dt} \bar{r}(n, t) = \int_1^N dm \tilde{H}(\bar{r}(n, t) - \bar{r}(m, t)) \left[\frac{3k_B T}{a^2} \frac{\partial^2}{\partial m^2} \bar{r}(m, t) + B\xi(m, t) \right]$$

Гидродинамические взаимодействия задаются с помощью «тензора Озина» \mathbf{H} - связывает скорость частицы в координате $\bar{r}(n, t)$ с силой в координате $\bar{r}(m, t)$.



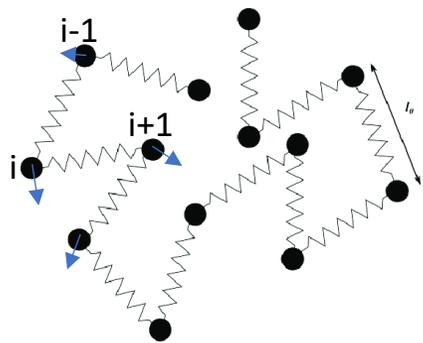
$$\langle \Delta x^2 \rangle \sim t^{\frac{2}{3}}$$

$$D_Z = \frac{k_B T}{\eta_0 a N^{1/2}} \sim N^{-\frac{1}{2}}$$

Коэф. диффузии такой же как у сплошного шара размером $N^{1/2}$

$$\tau_Z = \frac{\eta_0}{k_B T} a^3 N^{3/2} \sim N^{\frac{3}{2}}$$

Время релаксации быстрее чем у модели Рауза



Рауэ

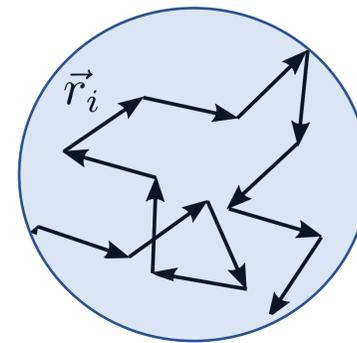
Идеальная цепочка
Неподвижный растворитель

$$D_R \sim N^{-1} \quad \tau_R \sim N^2$$

Модель хорошо подходит для расплавов
и концентрированных растворов
коротких цепочек

Зимм

Идеальная цепочка
Растворитель движется
вместе с цепочкой



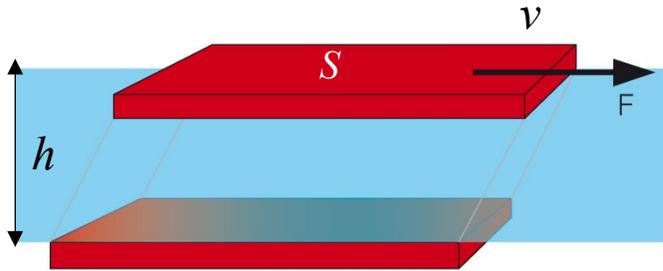
$$D_Z \sim N^{-\frac{1}{2}} \quad \tau_Z \sim N^{\frac{3}{2}}$$

Модель хорошо подходит для
разбавленных растворов в хорошем
или Θ -растворителе

Вязкость

Термин из физической химии. Паскали или Пуазы.
 Отвечаем на вопрос о сопротивлении при постоянном течении.

Стационарный поток:

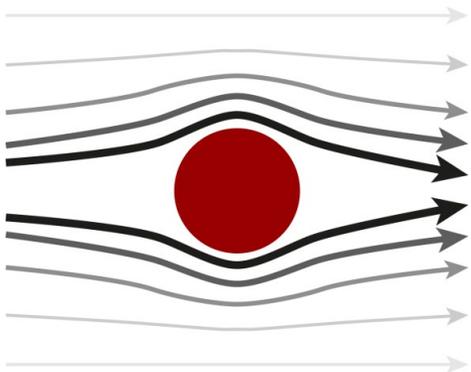


Закон Ньютона-Стокса

$$F \sim \frac{v \cdot S}{h}$$

Вязкость η –
 коэф. пропорциональности

Вязкость суспензии/дисперсии: формула Эйнштейна



$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\varphi)$$

Вязкость чистого раствора

Объемная доля наполнителя



масло



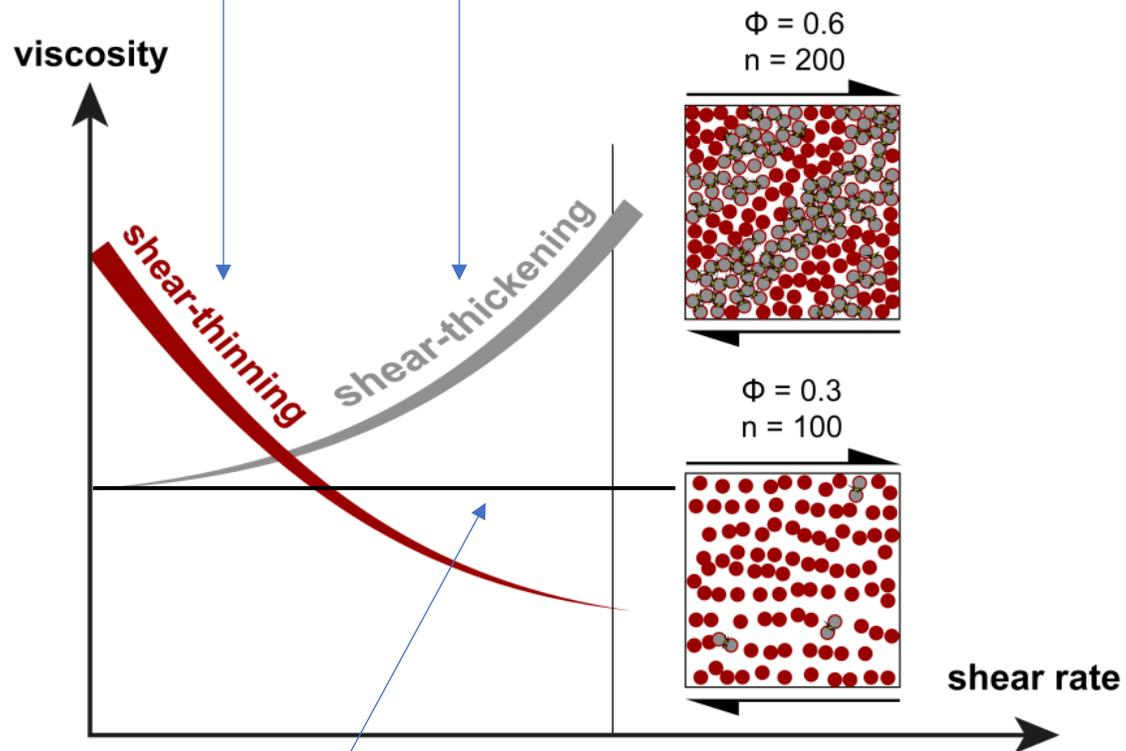
вода

Материал	Значение вязкости
Газ/воздух	0.01 mPas to 0.02 mPas / 0.018 mPas
Вода при 0 °C/100 °C	1.8 mPas/ 0.28 mPas
Молоко, кофе	2 mPas to 10 mPas
Оливковое масло	100 mPas
Моторное масло 10W-30, 100 °C	20 mPas
Полимеры	10 mPas to 1 MPas
Битум при 0 °C	1 MPas

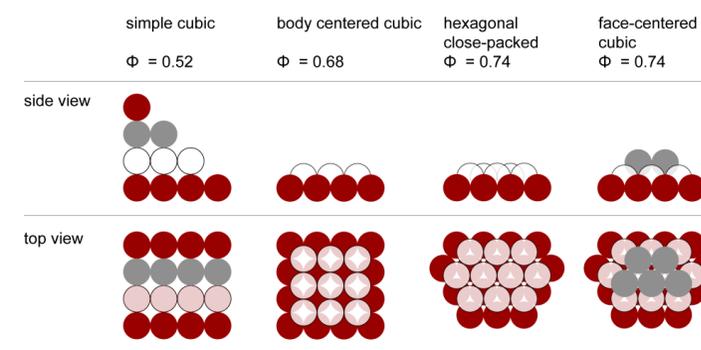
Вязкость идеальных и неидеальных жидкостей

Псевдопластическая жидкость

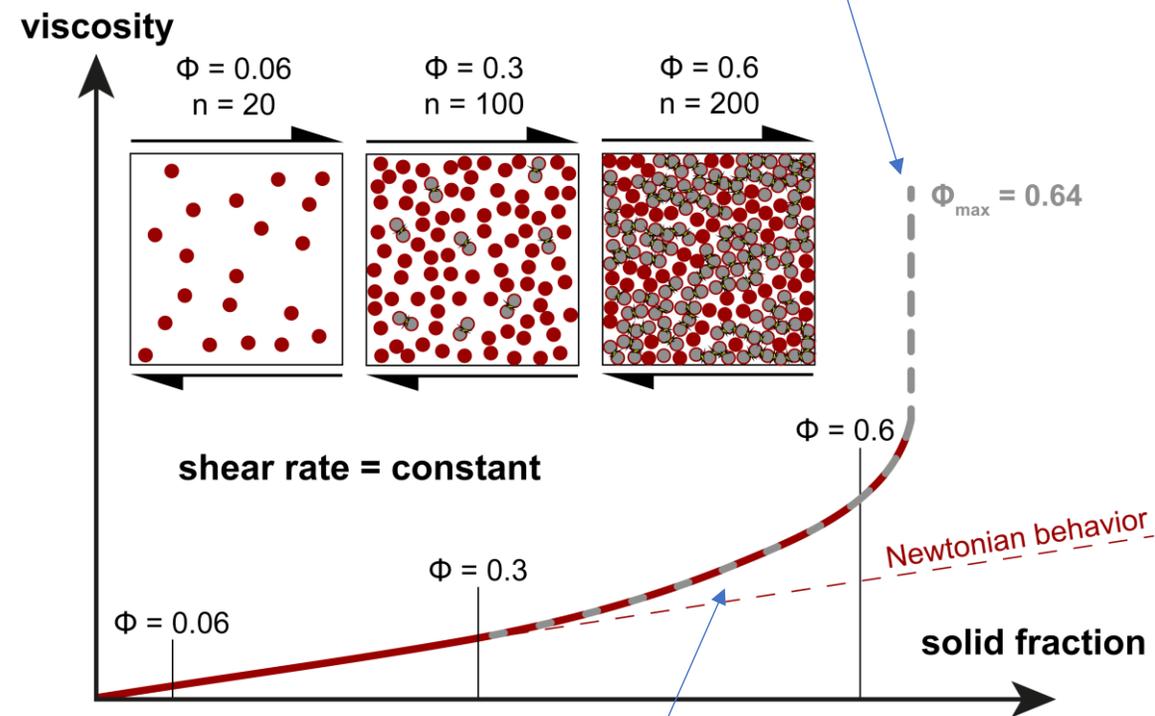
Дилатантная жидкость



Идеальная жидкость: вязкость не зависит от скорости сдвига и давления (подчиняются законам Пуазейля и Ньютона)



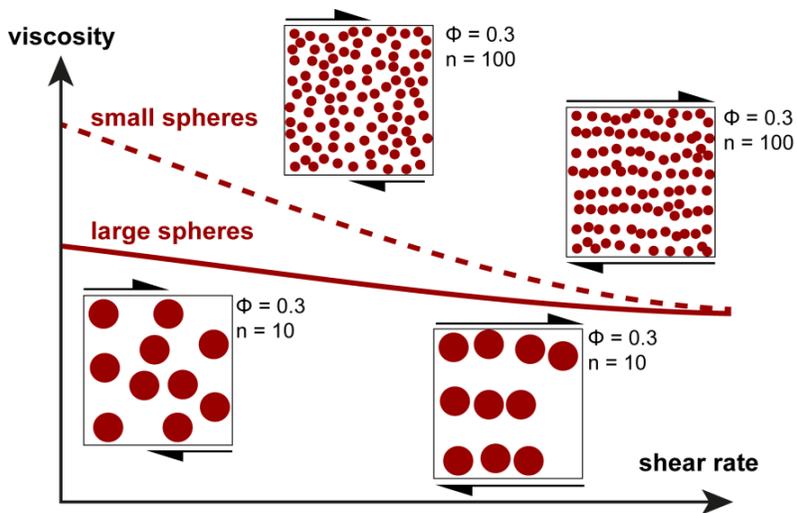
Максимальная плотность упаковки



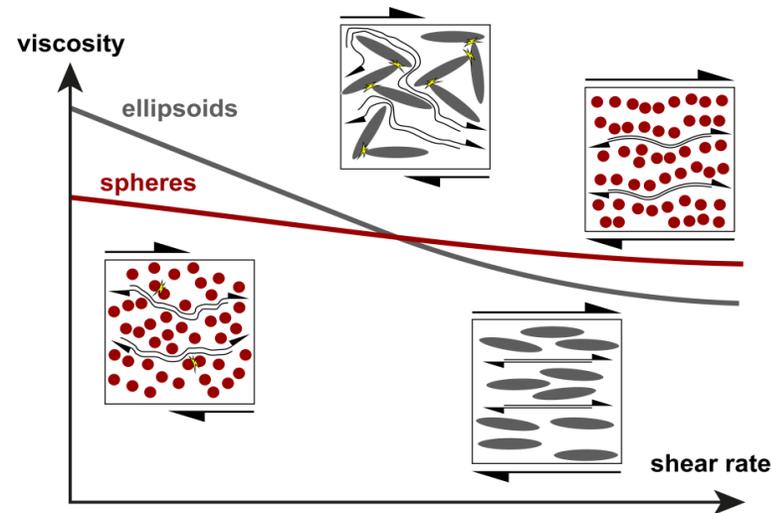
Вклад от столкновений между частицами

Вязкость сложных суспензий

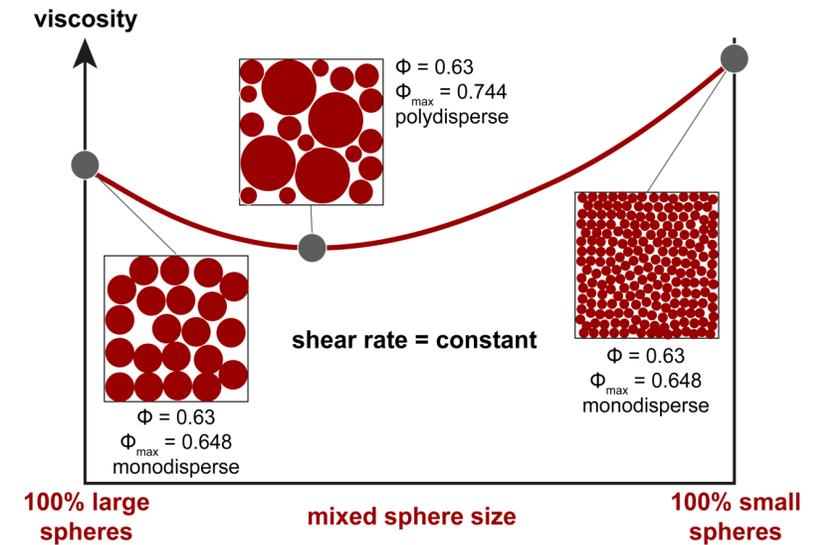
Влияние размера частиц



Влияние формы частиц

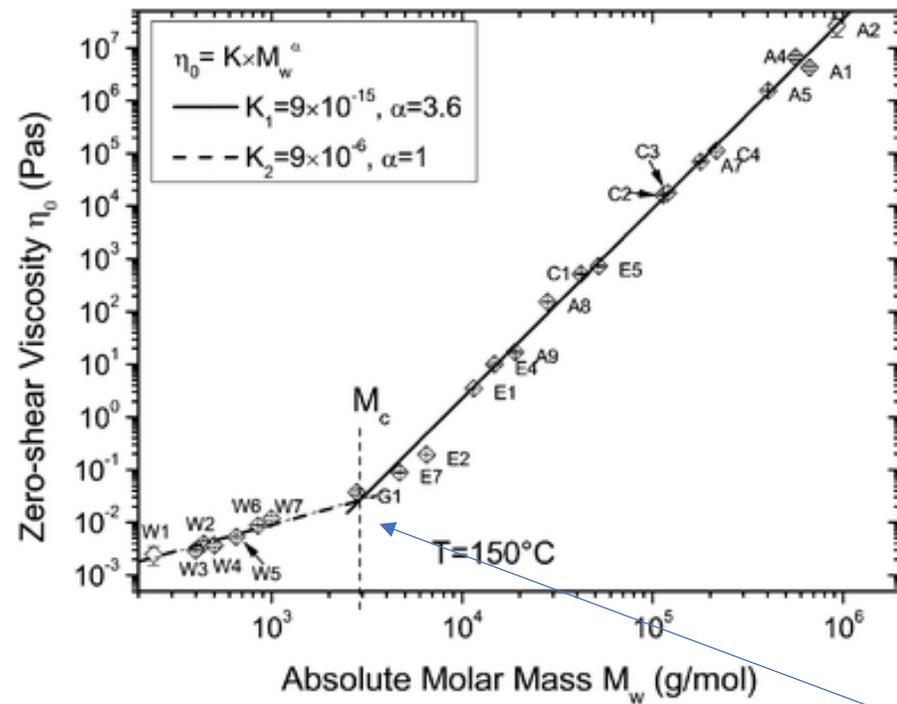


Смесь частиц разного размера

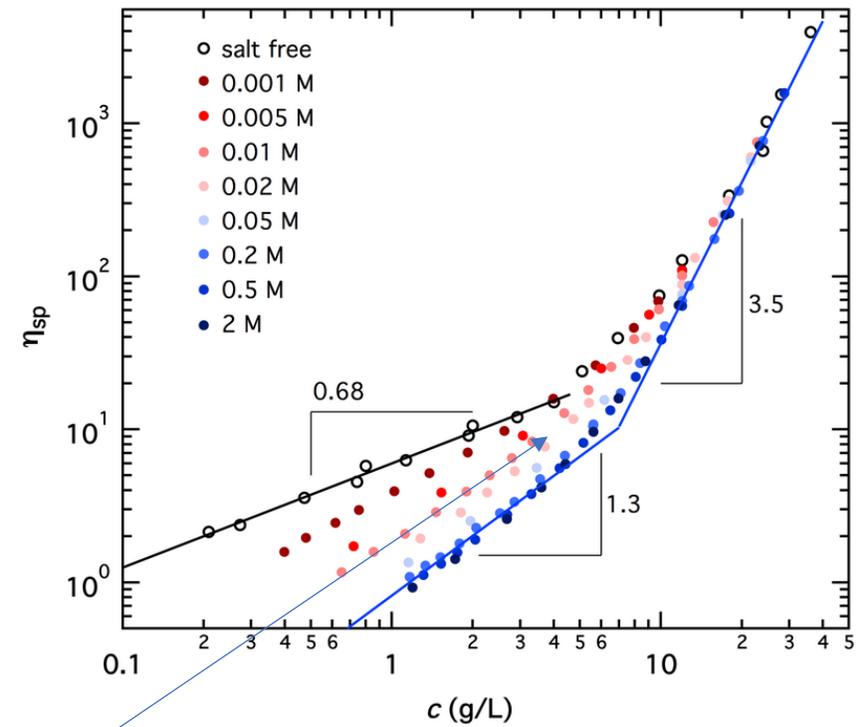


Как все это выглядит в экспериментах?

Зависимость от молекулярной массы



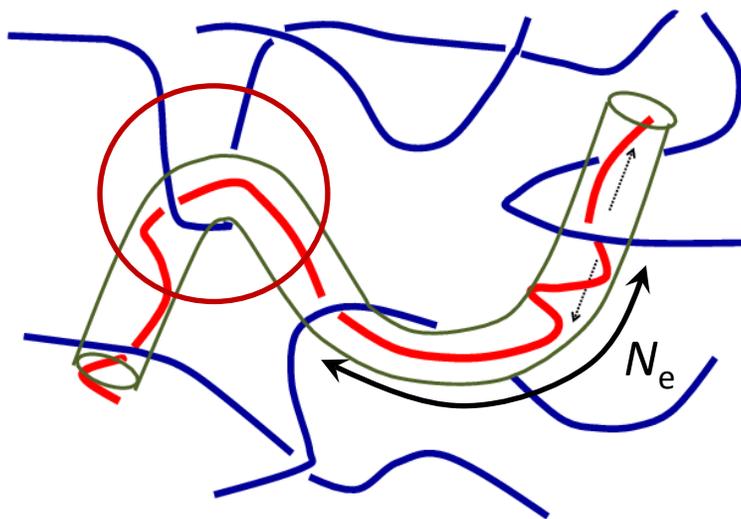
Зависимость от концентрации



Что здесь происходит?

Что будет, если увеличить длину цепей и/или их концентрацию?
Придется учитывать взаимодействия. В виде **зацеплений**.

Не зафиксированное во времени и пространстве топологическое ограничение на подвижность цепи, обусловленное нефантомностью цепей.

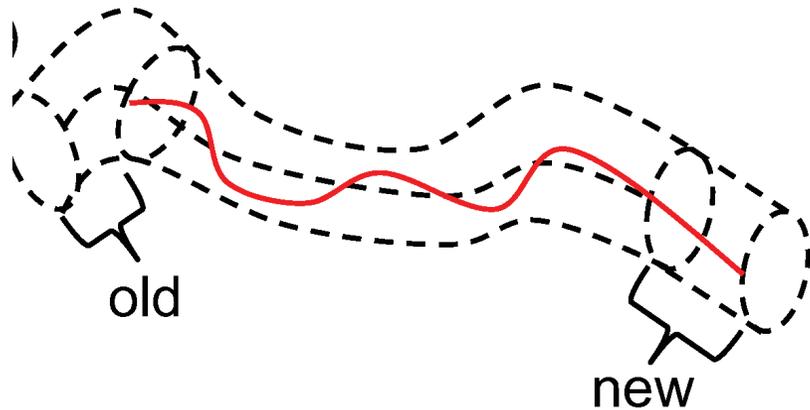


N_e – длина зацеплений. Расстояние вдоль по цепи между соседними зацеплениями.
Зависит от жесткости, концентрации, нет строгого определения в теории и эксперименте.
Для расплава гибких цепей $N_e \approx 20$

Зацепления и теория рептации.

П.Ж. де Жен, М. Дои и С.Эдвардс, 1970-е.

Цепочка располагается в «трубке зацеплений» диаметром d , может двигаться поперек в пределах этой трубки и неограниченно вдоль нее. Это называется «рептации».



Диаметр блага=трубки $d = aN_e^{1/2}$, кол-во бловов N/N_e

Длина трубки $L=(N/N_e)d=aN N_e^{-1/2}$, диффузия вдоль трубки $L^2=\tau^*D_R$

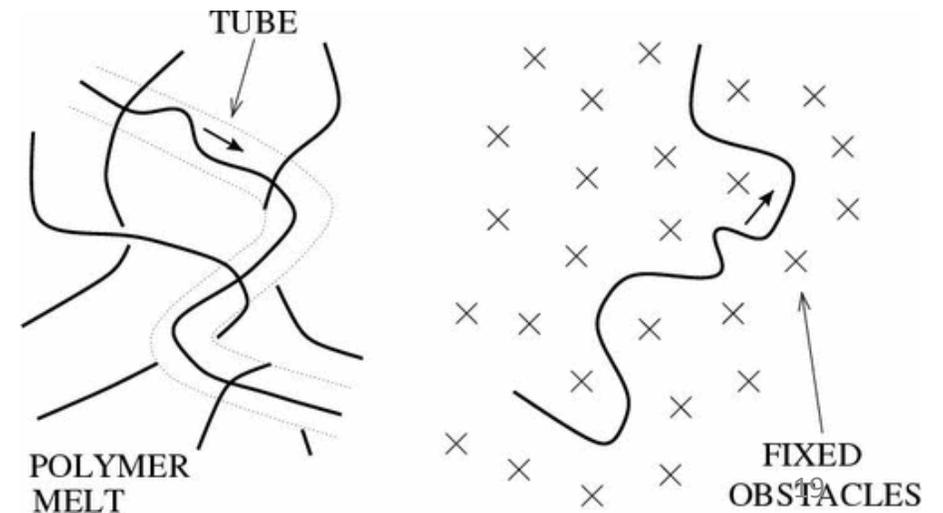
$$\tau^* = L^2 / D_R = a^2 N^2 N / N_e \sim \frac{N^3}{N_e}$$

Экспериментально наблюдается $\eta \sim N^{3.4}$

Работает модель Рауза

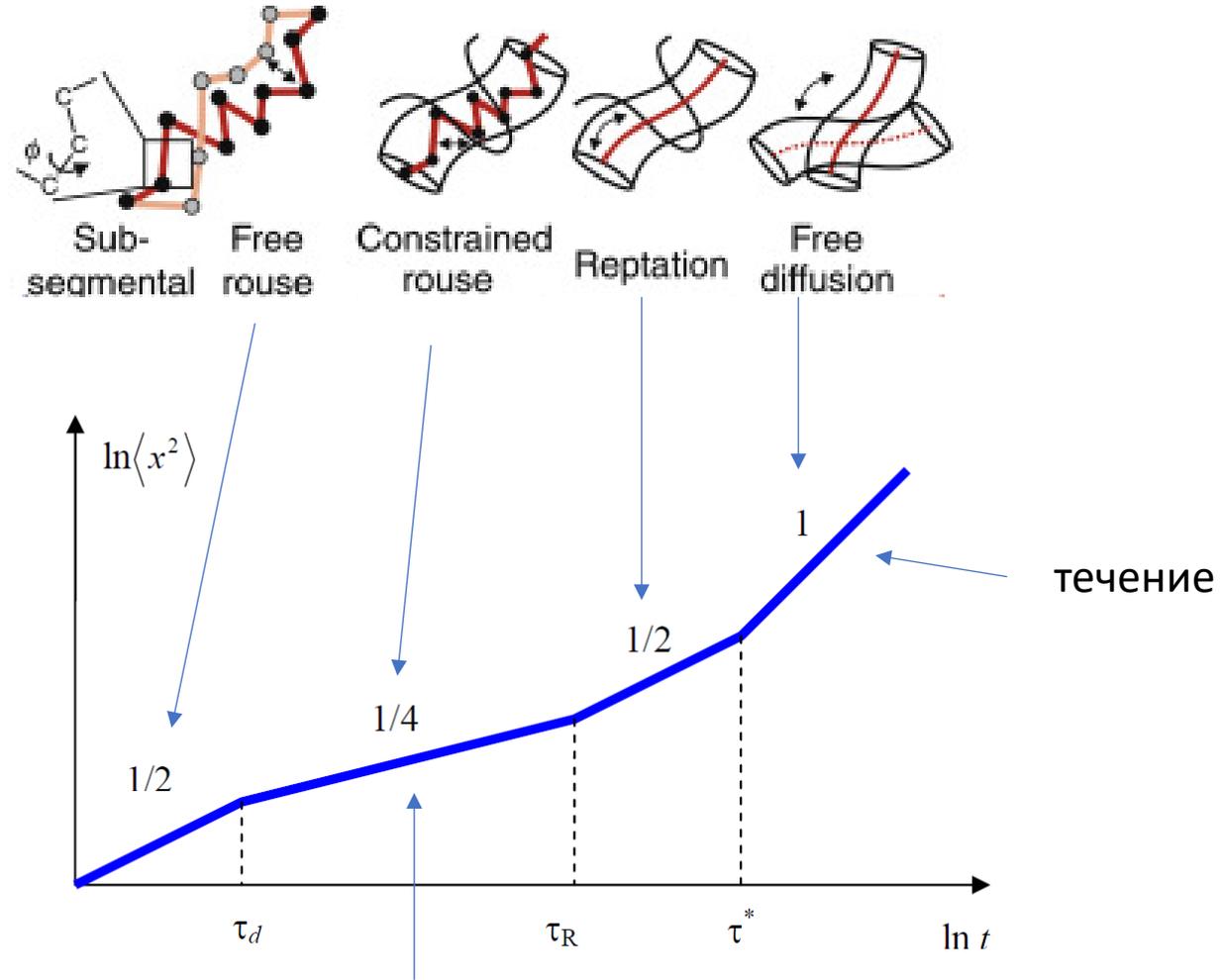


NB: Характерное время релаксации зацеплений соседними цепями меньше, чем время выползания цепи из трубки этих зацеплений.



Полная картина: разное поведение на разных масштабах.

NB: в логарифмическом масштабе.



Модель Рауза вдоль траектории случайного блуждания трубки – самый медленный режим

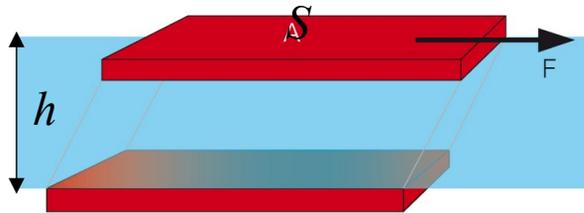
Реакция на постоянную силу.

Creep test

Ползучесть - медленная, происходящая с течением времени, деформация твёрдого тела под воздействием постоянной нагрузки

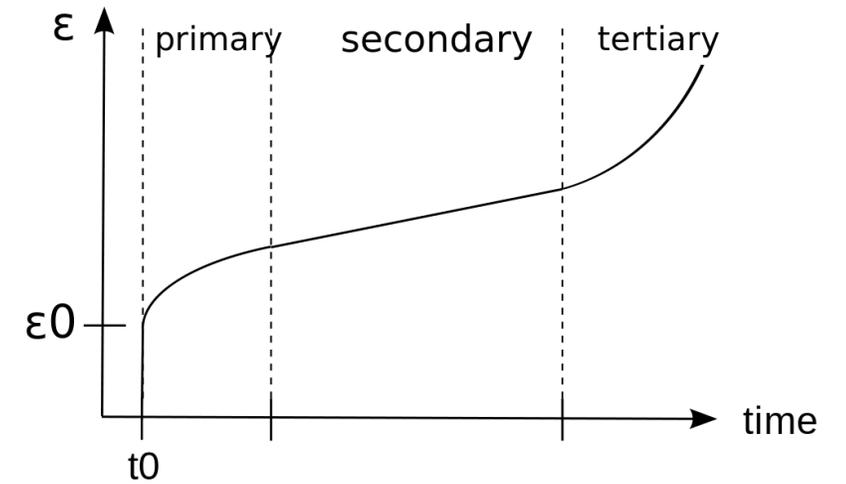
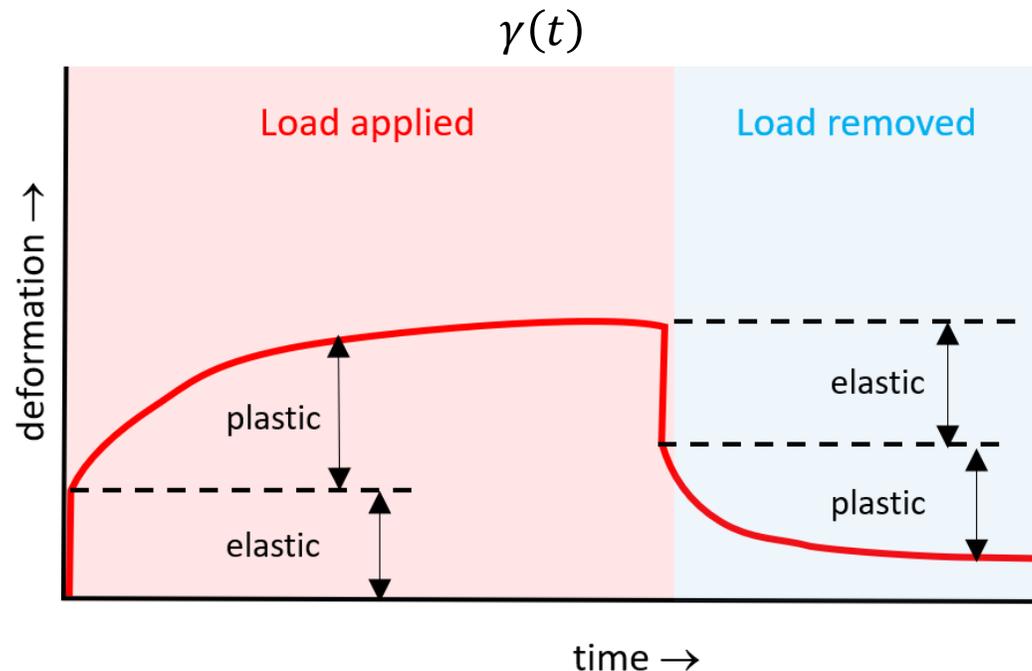
Справедлива как для аморфных, так и для кристаллических тел, при этом могут быть разные молекулярные механизмы податливости, основные:

- Диффузионный (в аморфных полимерах)=рептационный
- По межзеренным границам (в кристаллических полимерах)
- Перекристаллизация и т.д.



$$\gamma(t) = \sigma J(t)$$

↑
функция податливости
(ползучести)

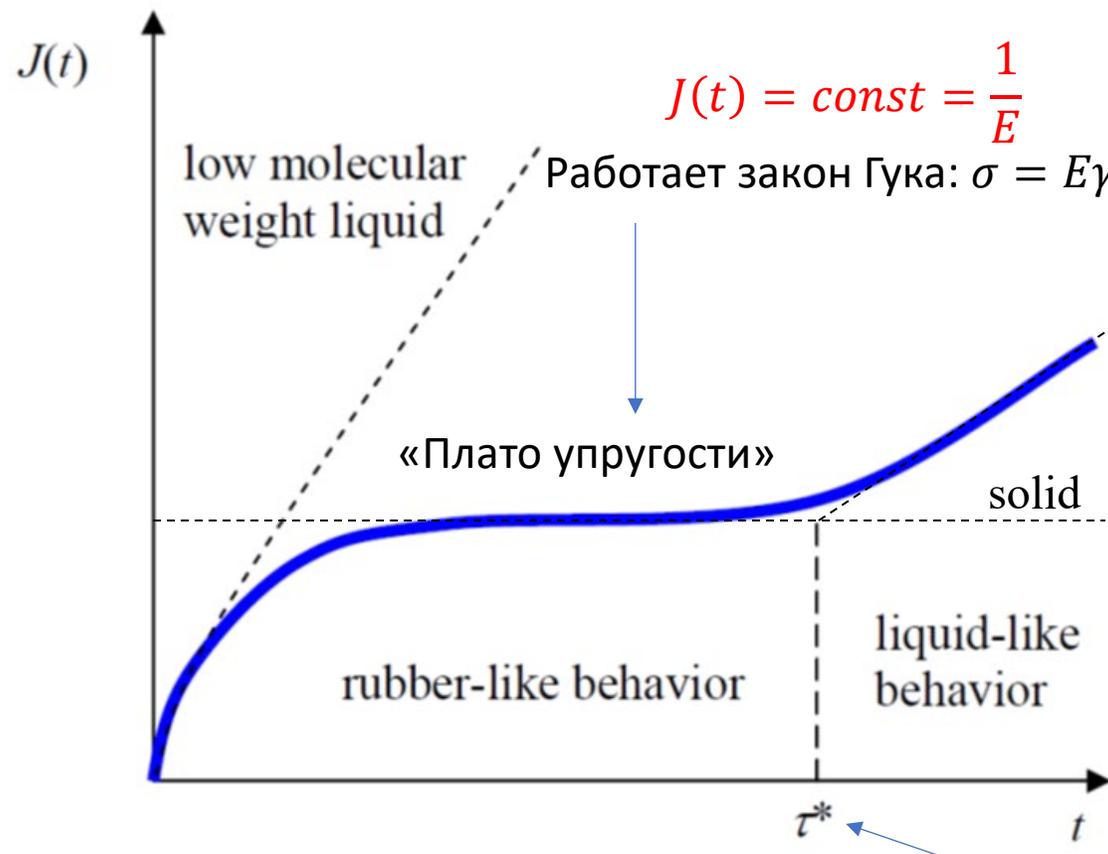


Вязкоупругость: типичное поведение полимерной системы

Упругое тело на малых временах, вязкотекучее на больших. +“Handgum”

$$\gamma(t) = \sigma J(t)$$

↑
функция податливости
(ползучести)



$$J(t) = \text{const} = \frac{1}{E}$$

Работает закон Гука: $\sigma = E\gamma$

$$J(t) \sim J_1 t = \frac{t}{\eta}$$

Работает закон Ньютона-Стокса: $\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt}$

«Вязкое течение»

$$\eta = \tau^* E \sim \frac{N^3}{N_e^2}$$

↑ ↑

$$\frac{N^3}{N_e} \quad \frac{k_B T}{N_e}$$

$$D = \frac{R^2}{\tau^*} \sim \frac{N_e}{N^2}$$

↑

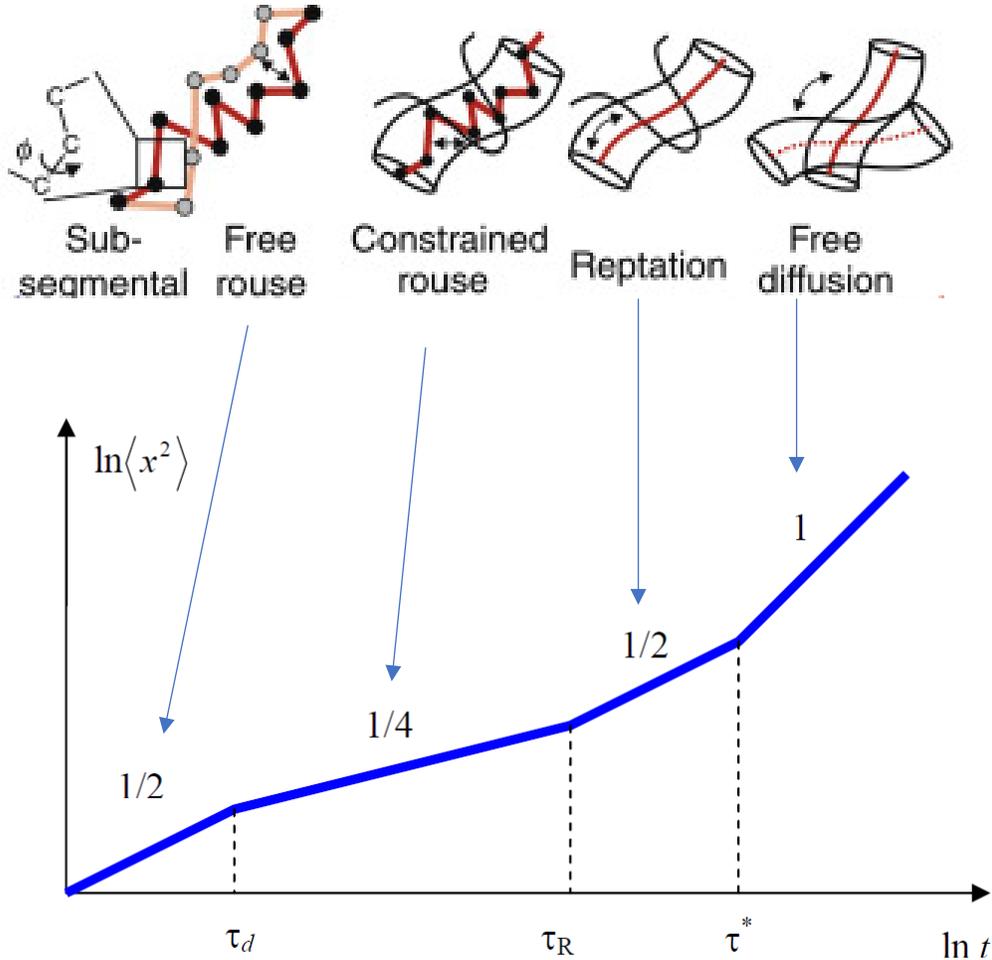
Диффузия цепи как целого

максимальное время релаксации = время рептации!

Динамика переходит в механику: reptation vs. creep

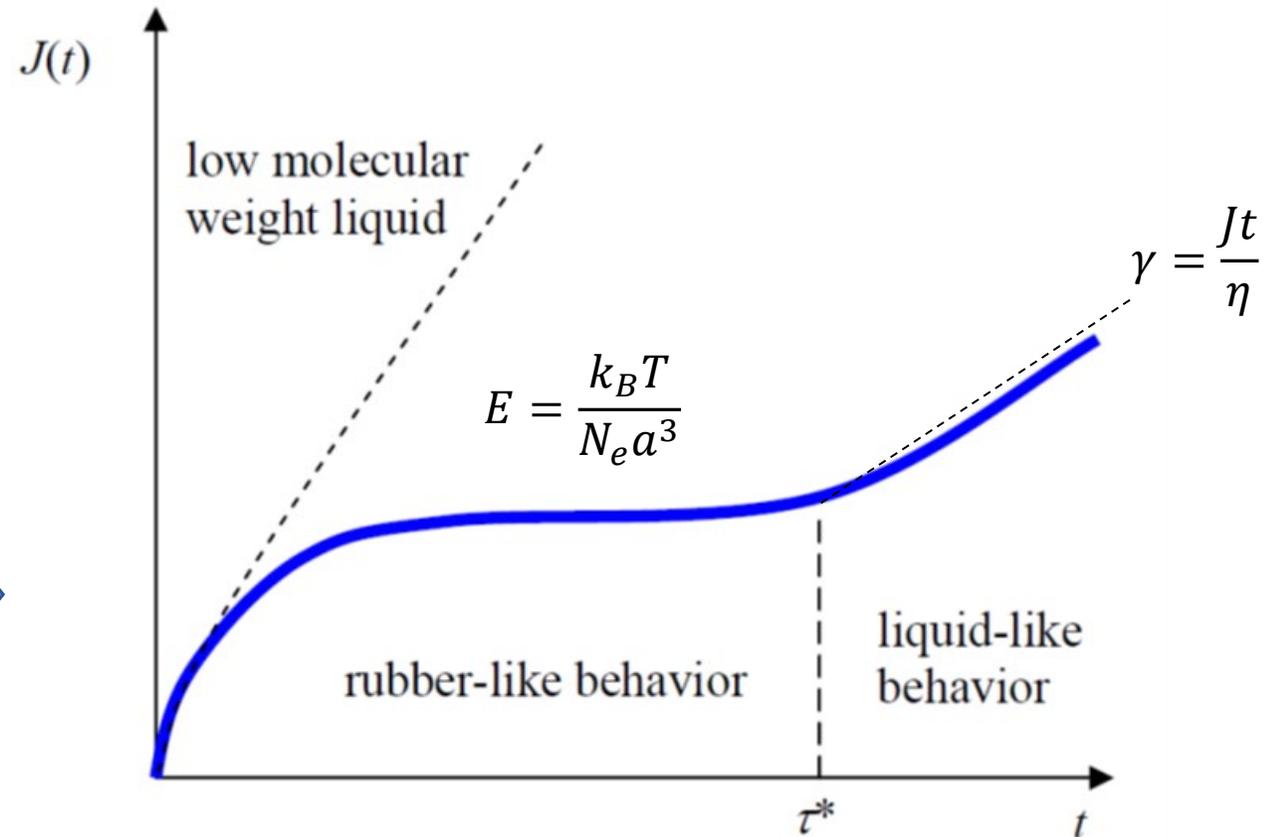
Среднеквадратичное отклонение

NB: в логарифмическом масштабе.



Смещение при постоянном напряжении

NB: в линейном масштабе.



Контрольные вопросы:

- Что такое модель Рауза? Чему равны время релаксации и коэфф. диффузии клубка в этой модели?
- Что такое модель Зимма? Чему равны время релаксации и коэфф. диффузии клубка в этой модели?
- Чему равна вязкость коллоидной дисперсии твердых частиц радиуса R ?
- Чему равна вязкость полимерного раствора? Что такое формула Марка-Куна-Хаувинка?
- Что такое зацепления и рептации? Чему равно характерное время рептаций?
- Чему равны диаметр и длина трубки зацеплений?
- Что такое вязкоупругость? Как выглядит кривая податливости полимерной системы?
- Чему равен модуль на плато упругости?
- Как вязкость расплава зависит от длины полимера? А от длины зацеплений?
- Чему равен коэф.диффузии цепей в расплаве?