

## Корреляции плотность–плотность на поверхности пленок желатина

© Д.В. Новиков<sup>1</sup>, А.Н. Красовский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет кино и телевидения, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dvnovikov65@mail.ru, alex-krasovski@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 22 декабря 2011 г.)

С помощью электронной микроскопии изучены пространственные корреляции на поверхности пленок, полученных из водных растворов желатина при охлаждении от 320 до 293 К. Показано, что полную корреляционную функцию флуктуаций плотности на масштабе  $R > 4$  nm можно представить в виде  $h(R) \sim R^{-n} \exp(-R/\xi)$ , причем корреляционный радиус  $\xi$  совпадает с гидродинамическим радиусом макромолекулы. Разворачивание макромолекул при превращении клубок  $\rightarrow$  спираль приводит к уменьшению плотности, фрактальной размерности физической сетки зацеплений макромолекул и изменению индекса  $n$  в предэкспоненте функции  $h(R)$  от  $n = 1$  до 2, что обусловлено переходом от континуального к ячеистому типу беспорядка в твердом теле.

### 1. Введение

Согласно классическим представлениям Флори [1], статистические свойства физической сетки перекрывающихся макромолекулярных клубков (без учета исключенного объема [2]) описываются в рамках модели самосогласованного (случайного) поля, флуктуирующего на масштабе гидродинамического радиуса  $R_g$  одиночного клубка. Такая модель отображает континуальный беспорядок в пространственном распределении цепей. Как следствие, на масштабе  $R < R_g$  она приводит к корреляционной функции  $h(R)$  плотность–плотность типа Орнштейна–Цернике [2,3].

Однако возникновение пространственных корреляций между узлами физической сетки макромолекул должно приводить к изменению типа топологического беспорядка и переходу к беспорядку ячеистого типа [3]. Такой беспорядок может быть описан в рамках модели Изинга [4], элементами которой являются межузельные цепи [5]. Переход от континуального к ячеистому типу беспорядка в твердом состоянии сетчатого полимера может быть вызван, в частности, кооперативным разворачиванием клубков и должен приводить к изменению функции  $h(R)$ .

В настоящей работе изучены пространственные корреляции на поверхности пленок, сформированных из водных растворов образцов желатина (Gel) при охлаждении раствора от 320 до 293 К. В этих условиях происходит разворачивание полипептидных цепей в растворе Gel, находящихся при 320 К в состоянии свернутого клубка [6]. Принято считать, что основной причиной резкого кооперативного перехода свернутый клубок  $\rightarrow$  спираль в растворах Gel служит превращение непротекаемого клубка в полностью пронизываемый [6].

Методом ЯМР<sup>1</sup>H-спектроскопии высокого разрешения показано [7], что степень разворачивания макромолекул в водном растворе Gel предопределяется их

конфигурационным состоянием. По кинетической жесткости цепи макромолекулы Gel предложено относить к двум конфигурационным типам: спирализующемуся и неспирализующемуся. Первый тип содержит макромолекулы, способные к спирализации на уровне цепи в целом, а второй — на уровне отдельных участков цепи, что связано с упорядоченностью аминокислотных остатков в триадах [Gly–Pro–Hyp]<sub>8</sub> [7].

Разворачивание макромолекул Gel в результате кооперативного перехода клубок  $\rightarrow$  спираль предшествует формированию сетчатой структуры полимера в водном геле [8], причем узлами сетки зацеплений макромолекул являются аминокислотные остатки триад [Gly–Pro–Hyp] различных цепей [8].

В работе [9] при декорировании золотом поверхности пленок Gel было установлено, что конфигурация цепи оказывает существенное влияние на плотность физической сетки зацеплений макромолекул, формируемой при охлаждении раствора клубков.

В настоящей работе показано, что расстояние между узлами непрерывной физической сетки зацеплений макромолекул, а также тип беспорядка в твердом теле зависят от конфигурации и степени разворачивания цепей Gel. С этой целью методом электронной микроскопии изучены фрактальные свойства физических сеток макромолекул, получены корреляционные функции типа плотность–плотность и рассчитаны параметры ближнего и дальнего порядка в пленках Gel.

### 2. Методика эксперимента

В работе изучены два образца Gel, имеющие практически одинаковую средневязкостную молекулярную массу  $M$  (табл. 1). Образец № 1 относится к неспирализующемуся типу, для которого типична слабая зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  и эффективного

Таблица 1. Характеристики образцов Gel

Номер образца	$[\eta]$ , $\text{cm}^3/\text{g}$				$\theta$ , %	$M \cdot 10^{-4}$ ( $\pm 0.05$ )	$R_g$ , nm ( $\pm 0.5$ )	$V_0 \cdot 10^6$ , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ( $\pm 0.05$ )
	293 K	299 K	308 K	333 K			293 K	293 K
1	56	55	44	40	0	10.3	14.4	5.8
2	95	70	50	43	3	11.0	17.7	10.5

Примечание.  $\theta$  — содержание олигопептидов;  $R_g$  — гидродинамический радиус макромолекулы.

гидродинамического объема  $V_0$  макромолекулы в водном растворе от температуры. Образец № 2 относится к спирализующему типу с выраженной температурной зависимостью параметров  $[\eta]$  и  $V_0$ .

Пленки Gel толщиной 4–6  $\mu\text{m}$  были получены на плоском стекле из водных растворов полимера с концентрацией 1.5, 3 и 6  $\text{g} \cdot \text{dl}^{-1}$ , предварительно прогретых при 320 K в течение 30 min. Пленки сушились на воздухе при 293 K в течение трех суток.

Препарирование образцов для электронной микроскопии осуществлялось по методике [9] путем предварительной активации „воздушной“ поверхности пленок жидким бромом с последующим вакуумным термическим напылением золота и получением опорной угольной реплики. Содержащие прочно связанной воды в пленках Gel в результате их вакуумной обработки составляло 4% [9].

В основе методики [9] лежит представление о соответствии распределения декорирующих наночастиц золота на поверхности пленок (рис. 1) распределению плотности самоподобной физической сетки макромолекул (перколяционного кластера).

Для изученных образцов пленок Gel характерный масштаб флуктуаций плотности сравним по величине с наиболее вероятным расстоянием  $r \approx 9 \text{ nm}$  между частицами золота, соответствующим положению первого пика радиальной флуктуации  $g(R)$  распределения (рис. 2). Поэтому для определения корреляционного радиуса  $\xi$  физической сетки макромолекул использовали накладываемую на электронную микрофотографию (рис. 1) квадратную решетку с расстоянием между узлами  $l < r$  [10]. При этом маркировали узлы решетки, находящиеся от частиц золота на расстоянии  $\leq r_s/2$ , где  $r_s$  — радиус первой координационной сферы (рис. 2). Для решеточного кластера маркированных узлов получали радиальную функцию  $g_1(R)$  путем пошагового сканирования плотности распределения узлов с шагом  $l \approx 3 \text{ nm}$ .

Полную корреляционную функцию  $h(R)$  физической сетки макромолекул получали из функции  $g_1(R)$  после вычета радиальной функции  $g_2(R)$  распределения плотности узлов квадратной решетки [10]. Функция  $h(R)$  связана с радиальной функцией  $g_0(R)$  распределения плотности упаковки макромолекул выражением  $g_0(R) = h(R) + 1$  [3,10]. Из графика функции  $g_0(R)$  по условию  $g_0(\xi) = 1$  определялась величина  $\xi$ .

Аналогично работе [10] доля  $\Omega$  поверхности, занимаемая физической сеткой макромолекул, рассчитывалась как относительная площадь, занимаемая окружностями радиуса  $r_s/2$  с центрами в декорирующих наночастицах золота.

### 3. Результаты и их обсуждение

Электронные микрофотографии декорирующих наночастиц золота (рис. 1) показывают, что плотность распределения частиц флуктуирует вдоль поверхности пленок Gel, причем с ростом концентрации  $c$  раствора полимера средняя плотность увеличивается.

Радиальные функции  $g(R)$  распределения наночастиц золота на поверхности пленок (рис. 2) свидетельствуют о том, что ближний порядок в квазирешетке частиц снижается с ростом концентрации  $c$  и практически не зависит от структурного типа Gel.

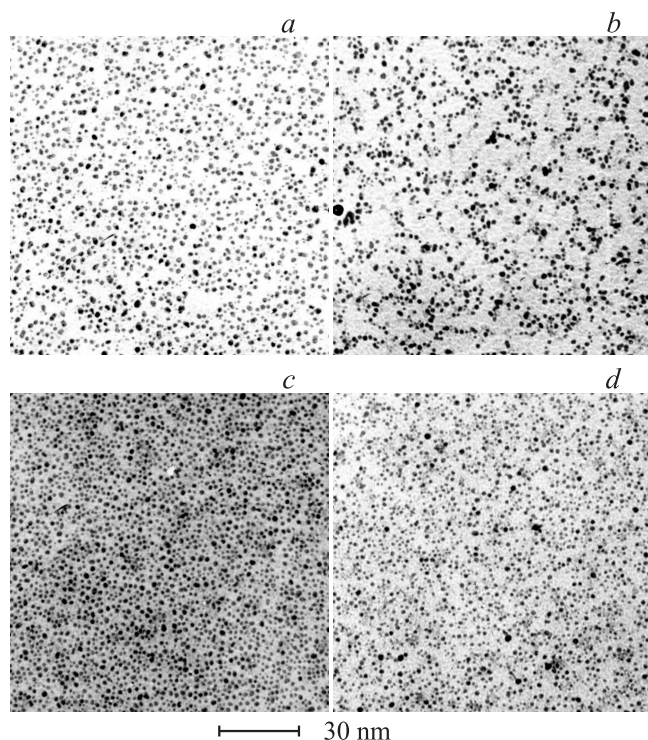
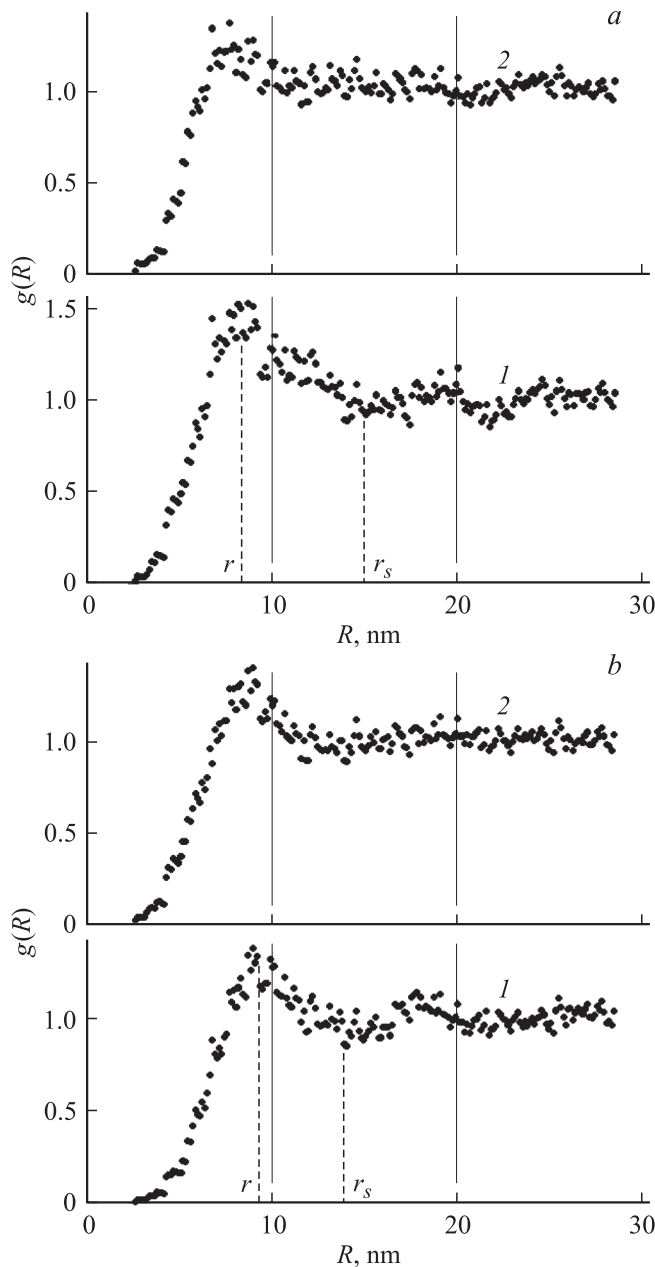
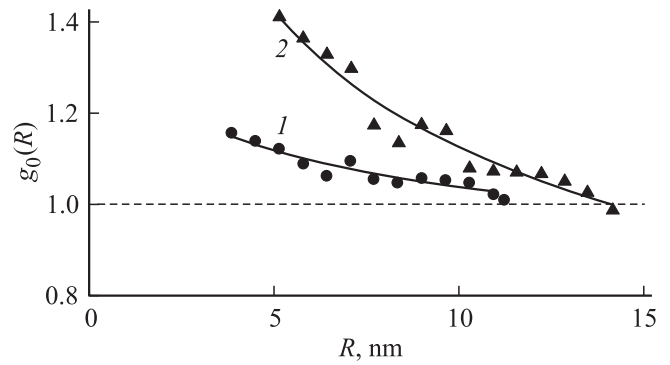


Рис. 1. Электронные микрофотографии декорирующих наночастиц золота на поверхности пленок Gel, полученных из водных растворов образцов № 1 (a, c) и № 2 (b, d). Концентрация  $c = 1.5$  (a, b) и 6  $\text{g} \cdot \text{dl}^{-1}$  (c, d).

На масштабе корреляционного радиуса  $\xi$  флуктуаций плотности физической сетки макромолекул в пленках Gel радиальные функции  $g_0(R)$  подчиняются степенному закону (рис. 3), что позволяет использовать модель фрактального кластера [11], для которого  $g_0(R) \cong (D/2\Omega)(R/R_0)^{D-2}$ , где  $R_0$  — радиус инерции „простой“ частицы кластера,  $D$  — его фрактальная размерность [10]. С увеличением доли  $\Omega$  поверхности, занимаемой кластером, т. е. плотности сетки, величина  $D$  растет, причем для образца № 2 такое изменение  $D$  более выражено по сравнению с образцом № 1 (табл. 2). Линейная интерполяция зависимостей  $D(\Omega)$  для двух



**Рис. 2.** Функции  $g(R)$  декорирующих наночастиц золота на поверхности пленок Gel. *a*) — образец № 1, *b*) — образец № 2. Концентрация  $c = 1.5$  (*1*) и  $6 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$  (*2*).



**Рис. 3.** Радиальные функции  $g_0(R)$  распределения плотности физической сетки макромолекул на поверхности пленок Gel. *1* — образец № 1, *2* — образец № 2. Концентрация  $c = 1.5 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ .

образцов Gel показывает, что при критической величине  $\Omega^* \approx 0.45$  (на пороге протекания) достигаются значения  $D \approx 5/3$  (образец № 1) и  $D \approx 3/2$  (образец № 2). Полученные значения соответствуют свернутому ( $D = 5/3$ ) и протекаемому ( $D = 3/2$ ) клубкам [12].

С уменьшением концентрации  $c$  раствора Gel величина  $\xi$  физической сетки макромолекул в пленках увеличивается (табл. 2) и при  $c \rightarrow c^*$  приближается к гидродинамическому радиусу макромолекулы, где  $c^*$  — критическая концентрация гелеобразования, равная  $1.35 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$  для образца № 1 и  $\sim 1.6 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$  для образца № 2 [9].

Параметр  $R_0$  следует рассматривать как радиус инерции участков цепи между узлами физической сетки макромолекул в твердом теле. Действительно, значение  $R_0$  увеличивается как за счет разворачивания макромолекул при переходе от образца № 1 к образцу № 2, так и при уменьшении плотности  $\Omega$  сетки в пленках Gel или концентрации  $c$  раствора полимера. Как и следует ожидать, для образца № 1 с ростом плотности сетки величина  $2R_0$  приближается к длине статистического сегмента Куна ( $1.8 \text{ nm}$  [2]) клубка полипептидной цепи (табл. 2), обладающей относительно низкой кооперативностью перехода клубок  $\rightarrow$  спираль.

Поскольку выполняется условие  $2R_0 < r$ , важно отметить, что квазирешетка наночастиц золота не отображает ближний порядок сетчатой структуры Gel, и методика

**Таблица 2.** Параметры сетчатой структуры пленок Gel

Номер образца	$c, \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$	$\Omega (\pm 0.02)$	$\xi, \text{ nm} (\pm 10\%)$	$R_0, \text{ nm}$	$D$ при $R < \xi (\pm 0.02)$	$n (\pm 0.2)$
1	6	0.87	7	0.9	1.95	1
	3	0.79	11	1.6	1.91	1.3
	1.5	0.77	11	2.2	1.89	1.2
2	6	0.72	12	1.9	1.86	2.2
	3	0.68	14	2.3	1.84	1.9
	1.5	0.56	14	4.5	1.66	1.9

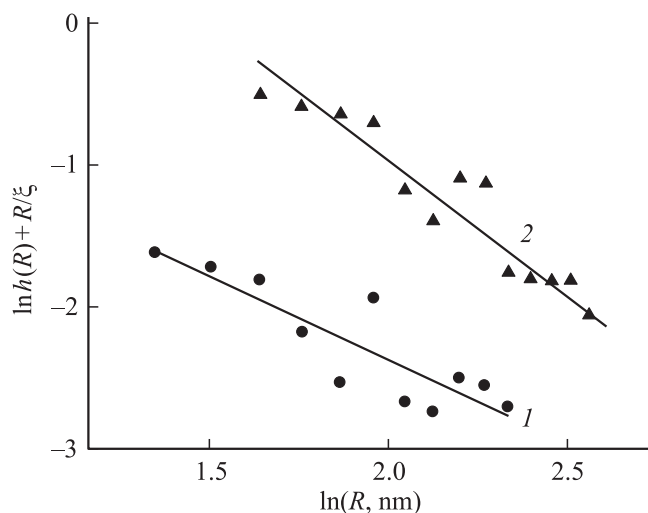


Рис. 4. Линеаризация функций  $h(R)$  для пленок Gel. 1 — образец № 1, 2 — образец № 2. Концентрация  $c = 1.5 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$ .

декорирования не позволяет получить информацию о пространственных корреляциях межзельных цепей на масштабе  $R < 2R_0$ .

Экспериментально полученную полную корреляционную функцию  $h(R)$  распределения плотности физической сетки макромолекул в пленках Gel аппроксимировали выражением, типичным для состояний с „промежуточным“ порядком в системах с кооперативными явлениями [3]:  $h(R) \sim R^{-n} \exp(-R/\xi)$ . Индекс  $n$  в предэкспоненте функции  $h(R)$  зависит от мерности решетки, а также природы сил взаимодействия [3] и может быть определен при линеаризации функции  $h(R)$  в координатах, представленных на рис. 4. В пленках Gel он изменяется от 1 до 2 (табл. 2) при переходе от образца № 1 к образцу № 2. В двумерной физической системе значение  $n = 1$  соответствует корреляционной функции  $h(R)$  Орнштейна–Цернике для модели случайного поля или континуального беспорядка [3]. Функция  $h(R)$ , отвечающая  $n = 1$ , была экспериментально получена нами ранее для флуктуаций плотности на поверхности пленок атактического полистирола [13], а также для перколяционного кластера мезофазы полимера на поверхности пленок триацетата целлюлозы [10]. Значение  $n = 2$  отвечает точному решению Онзагера для задачи Изинга спин-спинового упорядочения в магнетиках ниже критической температуры перехода порядок–беспорядок [3]. Подобные корреляции должны иметь место и в изинговой модели полимерной сетки [5], описывающей ячеистый беспорядок в твердом теле [3].

#### 4. Заключение

Внутримолекулярное кооперативное превращение клубок  $\rightarrow$  спираль предопределяет природу беспорядка и статистические свойства физической сетки макромолекул в пленках Gel. Переход от модели Флори к модели

Изинга обусловлен возникновением пространственных корреляций между участками макроцепи, ограниченными узлами сетки. Пространственные корреляции проявляются в характерных изменениях плотности сетки, функции  $h(R)$  и радиуса  $R_0$  инерции межзельных цепей при вариации конфигурационного типа макромолекул Gel и соответственно гидродинамического объема макроцепи.

Изменение топологического беспорядка при переходе клубок  $\rightarrow$  спираль в пленках Gel происходит в полном соответствии с фундаментальным положением теории Флори о взаимосвязи корреляционного радиуса  $\xi$  флуктуаций плотности в твердом состоянии сетчатого полимера и гидродинамического радиуса  $R_g$  одиночного клубка.

#### Список литературы

- [1] P. Flory. Principles of polymer chemistry. Cornell University Press, N. Y. (1971). 452 p.
- [2] А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. Статистическая физика макромолекул. Наука, М. (1989). 344 с.
- [3] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М. (1982). С. 286. [J.M. Ziman. Models of disorder. Cambridge Univ. Press, London (1979)].
- [4] E. Ising. Z. Phys. **31**, 253 (1925).
- [5] Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель. Физика полимеров. Химия, Л. (1990). С. 312.
- [6] В.Н. Цветков, В.Э. Эскин, С.Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах. Наука, М. (1964). 719 с.
- [7] А.Н. Красовский, В.П. Николаев, А.М. Шляков, С.С. Мнацаканов. Высокомолекуляр. соединения А **37**, 273 (1995).
- [8] П.Де Женн. Идеи скейлинга в физике полимеров / Пер. с англ. Под ред. И.М. Лифшица. Мир, М. (1982). 368 с. [P. De Gennes. Scaling concepts in polymer physics. Cornell University Press, Ithaca (1979)].
- [9] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский, А.И. Андреева, С.В. Басов. Коллоид. журн. **61**, 240 (1999).
- [10] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский. ФТТ **54**, 382 (2012).
- [11] Е. Федер. Фракталы / Пер. с англ. Ю.А. Данилова, А.М. Шукурова. Мир, М. (1991). 254 с. [J. Feder. Fractals. Plenum Press, N. Y.–London (1988). 260 p.].
- [12] В.Г. Баранов, С.Я. Френкель, Ю.В. Бресткин. ДАН СССР **290**, 369 (1986).
- [13] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский, Н.А. Осмоловская, В.И. Ефремов. ФТТ **49**, 364 (2007).