

1.2. КИНЕТИЧЕСКАЯ ГИБКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ

Понятие кинетической гибкости включает совокупность динамических свойств макромолекулы, определяющих ее временное поведение, — скорость реакции или отклика, на меняющиеся во времени внешние воздействия, характерные времена рассасывания или возникновения флуктуаций различных физических величин, характеризующих полимерную цепь.

Кинетическая гибкость является временной характеристикой способности макромолекул реализовать различные состояния ее конформационного набора или, иначе, кинетическая гибкость обеспечивает возможность реализации термодинамической гибкости цепи за заданное время.

Термодинамическая или кинетическая гибкость полимерных цепей не всегда симбатны и не обязательно коррелируют друг с другом.

Если разница энергий вытянутых (*транс*) и свернутых (*гисс*) поворотных изомеров в полимерной цепи $\Delta E \approx 0$ [или, точнее, если $(\Delta E/k_B T) \ll 1$], то цепочка является термодинамически гибкой. Значения размеров оптической анизотропии, дипольного момента подобной цепи практически не отличаются от таковых цепи со свободным внутренним вращением. Ширина потенциальных ям, отвечающих разным изомерам, не имеет особого значения (при нележащей симметрии поворотных изомеров).

В то же время, если высота потенциального барьера U_0 (или наименьших барьеров U_{min} , если $\Delta E \neq 0$), разделяющего разные поворотно-изомерные состояния, велика по сравнению с $k_B T$, конформационные перестройки будут медленными — внутреннее вращение будет сильно заторможено во времени. Термодинамически гибкая полимерная цепь может оказаться кинетически жесткой, малоподвижной, замороженной*.

Понятие кинетической гибкости является, таким образом, более сложным, неоднозначным по сравнению с понятием термодинамической гибкости. Фактически следует говорить о разных формах кинетической гибкости лишь в связи с определенными пространственными и временными масштабами движений и в соответствии с выбором той или иной релаксирующей или флуктуирующей величины или типа реакции (отклика). Точно так же становится более условным и сложным определение понятия кинетического сегмента или кинетической единицы (см. ниже).