

Данная модификация метода унитарной прогонки достаточно перспективна для решения систем линейных о.д.у. второго порядка с пограничным слоем, поскольку позволяет переформулировать граничные задачи в совокупность задач Коши, что дает возможность обойти громоздкую процедуру решения систем линейных алгебраических уравнений высокого порядка и, следовательно, избежать многих трудностей, связанных с организацией итерационных процессов и обеспечением их сходимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Монастырский П.И., Кулешова И.Ф. О модификациях метода унитарной прогонки для систем линейных о.д.у. второго порядка с пограничным слоем. 1 //Известия АН БССР, серия физико-матем. Минск, Деп. в ВИНТИ 08.06.88. 4527-88.
2. Деккер К., Вервер Я. Устойчивость методов Рунге-Кутты для жестких нелинейных дифференциальных уравнений //Пер. с англ. М., 1983. С.200.

УДК 531.19:577.323:539.2

В.Б. Немцов, профессор

МОЛЕКУЛА ДНК КАК КИРАЛЬНЫЙ СМЕКТИЧЕСКИЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ

A DNA molecule is considered as the one-dimensional chiral smectic liquid crystal in which the smectic layers are generated by the nitrous base pairs. These base pairs lie perpendicular to a "pitch" axis, about which they rotate as one moves along the axis. The heat of melting (unwinding) of DNA molecule is estimated on the basis of this model and by using of the previously developed theory of the new caloric effect under deformation of the cholesteric liquid crystals.

Молекула ДНК представляет собой макромолекулу, принадлежащую к классу биополимеров, и сама по себе является макроскопической системой, так как содержит очень большое число звеньев (нуклеотидов), упорядоченных в виде двойной спирали (число звеньев равно 10^7 - 10^8).

В силу своей макроскопичности биополимер характеризуется упругостью на изгиб и кручение, а также другими макроскопическими свойствами.

Впервые идея упругости полимерной цепи и ее изгибная жесткость были введены С.И. Бреслером и Я.И. Френкелем (см. напр. [1]). Изгибная жесткость g_b характеризуется т.н. персистентной длиной a .

$$g_b = RTa/h,$$

(1)

где h - период вдоль оси спирали, т.е. расстояние между ближайшими азотистыми основаниями, T - абсолютная температура, R - газовая постоянная.

Затем была развита концепция крутильной (торсионной) жесткости. Крутильная жесткость двойной спирали g_t была определена на основе экспериментальных данных по суперспирализации молекулы ДНК в 1975г. (см. [2]). Величина g_t имеет значение $185RT$ [3]. Введенные величины g_b и g_t описывают взаимодействие между ближайшими азотистыми основаниями, т.е. представляют собой силовые константы. В связи с наличием в выражениях для них газовой постоянной эти величины отнесены к одному моллю вещества.

В настоящее время построена статистико-термодинамическая теория перехода спираль-клубок. Однако эта теория включает энергии полностью расплавленного и спирального участков молекулы ДНК как параметры, определяемые по опытным данным (см., напр., обзорную работу [4]).

В последние годы в ряде работ сформировалось представление о том, что молекула ДНК может рассматриваться как внутримолекулярный жидкий кристалл (см., напр., обзорную работу А.С. Сониной по жидким кристаллам [5]). Однако соответствующая физическая и математическая модель, отвечающая этому представлению, не была конкретизирована и разработана.

Согласно этому представлению, в нашей работе молекула ДНК рассматривается как одноосный киральный смектический жидкий кристалл, в котором смектические слои образованы азотистыми основаниями (аденином, тиминном, гуанином и цитозином). Структурные элементы (азотистые основания) перпендикулярны оси двойной спирали, вокруг которой они поворачиваются по мере продвижения вдоль упомянутой оси. Директор в рассматриваемой модели связывается с азотистым основанием. Он лежит в плоскости основания и наклонен к оси спирали под прямым углом.

Цель нашей работы заключается в оценке теплоты и энтропии раскрутки (плавления) молекулы ДНК через ее параметры. Для этого используется ранее развитая теория нового калорического эффекта, обусловленного ориентационной деформацией холестерического жидкого кристалла [6,7].

Так как директор связан с азотистым основанием, разворот его подобен развороту директора в холестерическом жидком кристалле, деформация которого аналогична деформации кручения молекулы ДНК. Не конкретизируя пока источника ориентационной деформации, будем считать ее известной и равной деформации, необходимой для раскрутки спирали. При этом предположении и проведем оценку теплоты и энтропии плавления.

Ориентационная деформация характеризуется псевдотензором [6,7]

$$\gamma_{ij} = e_{imn} n_m (\partial n_n / \partial x_j), \quad (2)$$

где n_m - директор, e_{imn} - тензор Леви-Чивита. Благодаря ориентационной деформации в жидком кристалле появляются моментные напряжения.

Тензор моментных напряжений π_{ij} подчиняется закону Гука:

$$\pi_{ij} = K_{ijkl}^0 (\gamma_{kl} - \gamma_{kl}^0), \quad (3)$$

где K_{ijkl}^0 - тензор изотермических модулей Франка, а γ_{kl}^0 - тензор ориентационной деформации в равновесном состоянии холестерика. Он не равен нулю из-за отсутствия центра симметрии.

Для дальнейших расчетов удобно использовать систему координат с осью z , направленной по оси спирали холестерика. В этом случае директор определяется компонентами $n_3 = 0$, $n_1 = \cos \theta$, $n_2 = \sin \theta$. Единственная отличная от нуля компонента тензора γ_{ij} в этом случае равна

$$\gamma_{33} = \partial \theta / \partial z. \quad (4)$$

В случае равновесного состояния холестерика:

$$\gamma_{33}^0 = 2\pi / p_0, \quad (5)$$

где p_0 - шаг спирали в равновесном состоянии, когда $\theta = 2\pi z / p_0 + const$. В упомянутой системе координат отлична от нуля следующая компонента тензора моментных напряжений:

$$\pi_{33} = K_2^0 (\partial \theta / \partial z - 2\pi / p_0), \quad (6)$$

где K_2^0 - модуль кручения холестерика.

По аналогии с тензором коэффициентов теплового расширения в работах [6,7] введен тензор температурных коэффициентов ориентационной деформации

$$\beta_{ij} = (\partial \gamma_{ij}^0 / \partial T)_{P,\pi}, \quad (7)$$

где P - давление, $\pi = \pi_{ij}$. В используемой системе координат ненулевая компонента тензора β_{ij} определяется как

$$\beta_{33} = \beta = -(2\pi / p_0^2) (\partial p_0 / \partial T)_{P,\pi}. \quad (8)$$

Рассмотрим теперь тепловой эффект, обусловленный ориентационной деформацией. Приращение объемной плотности энтропии в этом случае (при изотермическом процессе) выражается соотношением

$$\Delta S = \beta_{ij} \pi_{ij}. \quad (9)$$

С учетом (6) и (8) получим

$$\Delta S = -(2\pi / p_0^2) (\partial p_0 / \partial T)_{p, \pi} K_2^0 (\partial \theta / \partial z - 2\pi / p_0), \quad \Delta Q = T \Delta S. \quad (10)$$

Трансформируем эти результаты к случаю одномерного кристалла, т.е. к молекуле ДНК. Тогда моментные напряжения переходят в момент пары сил. Относя его к паре оснований, найдем

$$M = g_t h^2 (\partial \theta / \partial z - 2\pi / p_0). \quad (11)$$

Коэффициент β может быть записан в форме

$$\beta = -2\pi \alpha / p_0, \quad (12)$$

где $\alpha = p_0^{-1} (\partial p_0 / \partial T)$ - линейный коэффициент теплового расширения, введение которого естественно, так как ДНК рассматривается как кристалл.

Приращение энтропии, отнесенной к одному моллю и к одной паре оснований, выражается как

$$\Delta S = -(2\pi / p_0) g_t h^2 (\partial \theta / \partial z - 2\pi / p_0) \alpha. \quad (13)$$

С учетом существования двух нитей спирали уравнение (13) в случае раскрутки спирали, когда $\partial \theta / \partial z \rightarrow 0$, приводится к виду

$$\Delta S = (8\pi^2 / p_0^2) g_t h^2 \alpha, \quad \Delta Q = T \Delta S, \quad (14)$$

причем крутильная жесткость g_t относится к одной нити молекулы в открытой ее форме. Согласно [8], g_t может быть оценена как $1,53RT$ и отвечает разрыву водородных связей между комплементарными основаниями.

Энтропия раскрутки двойной спирали и соответствующая теплота выражаются через крутильную жесткость, шаг спирали, линейный коэффициент теплового расширения и расстояние между ближайшими основаниями. Формула (14) является одним из главных наших результатов.

Для оценки ΔS и ΔQ необходимо знать коэффициент α . Для его расчета применим ангармоническую теорию одномерного кристалла [9]. Согласно этой теории, в приближении Ми-Грюнайзена коэффициент теплового расширения равен

$$\alpha = 5k_B / fh^2, \quad (15)$$

где f - продольная (вдоль нити) силовая константа для одной нити спирали молекулы ДНК в открытой ее форме, $f = c / h$, где c - модуль упругости на растяжение нити k_B - постоянная Больцмана. Для того, чтобы вычислить c , применим модель молекулы ДНК в виде свободно сочлененной цепи с куновскими сегментами длиной b . Для прямолинейной молекулы модуль упругости выражается следующим образом [10]:

$$c = 3k_B T / b, \quad (16)$$

а

$$f = 3k_B T / bh. \quad (17)$$

Тогда выражение (15) приобретает вид

$$\alpha = 5b / 3Th. \quad (18)$$

Длина куновского или эффективного сегмента молекулы ДНК в ее открытой форме равна $b = 7h$ [11].

Используя соотношения (14) и (18), произведем численную оценку теплового эффекта раскрутки спирали. Для типичных значений $g_t = 1,53RT$, $T = 300\text{К}$, $r_0 = 34$ ангстрем и $r = 3,4$ ангстрем найдем, что $\Delta S = 117$ Дж/(моль·К), $\Delta Q = 35245$ Дж/моль = 8,42 ккал/моль. Экспериментальное значение величины ΔQ составляет (7-9) ккал/моль [11]. Это означает, что вычисления с помощью установленных формул согласуются с опытными данными.

Рассмотрим возможность оценки силовой константы f на растяжение односторонней спирали ДНК, представляя ее как винтовую упругую пружину. Пусть x_b и x_t - жесткости соответственно на изгиб и кручение стержня пружины. Как и ранее, x_b и x_t относятся к одному молью и к паре оснований. Отметим, что x_t является жесткостью на кручение относительно оси стержня. Она отличается от жесткости g_t , характеризующей жесткость пружины при кручении относительно ее оси, в то время как $x_b = g_b$. Используя методы механики упругих винтовых пружин [12], можно получить зависимости

$$g_t = \sin \delta / (\cos^2 \delta / x_b + \sin^2 \delta / x_t), \quad (19)$$

$$f_{NA} = \frac{\sin \delta}{r^2} \left(\frac{\sin^2 \Delta\theta + (1 - \cos \Delta\theta)^2 \sin^2 \delta}{x_b} + \frac{(1 - \cos \Delta\theta)^2 \cos^2 \delta}{x_t} \right)^{-1}. \quad (20)$$

Здесь δ - угол подъема винтовой линии, r - радиус молекулы ДНК, $\Delta\theta = 2\pi/n$, n - число оснований, приходящихся на шаг спирали, $n=10$, $p_0 = nh$, $\text{tg}\delta = hn/2\pi r$, N_A - число Авогадро.

Жесткость на изгиб $x_b = g_b$ оценим по формуле (1), принимая, согласно [11], что для одонитевой ДНК персистентная длина $a = 3,5h$. Тогда $g_b = 3,5RT$.

Принимая, как и выше, что $g_t = 1,53RT$, с помощью (19) получим $x_t = 2,59RT$. В итоге при $r=10$ ангстрем на основании зависимости (20) найдем значение $fN_A = 4,25 \cdot 10^{18} RT$. При $T=300\text{K}$ отсюда получим $f = 1,76 \cdot 10^{-2}$ Дж и с помощью (15) определим коэффициент теплового расширения $\alpha = 33,8 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$, в то время как оценка по (18) приводит к значению $\alpha = 38,9 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$. Таким образом, обе модели упругости на растяжение для одонитевой молекулы ДНК дают близкие значения, что представляется важным обстоятельством, ибо в литературе отсутствуют данные по коэффициенту линейного теплового расширения молекулы ДНК.

Обсудим в заключение источники ориентационной деформации, приводящей к раскрутке двойной спирали молекулы ДНК. Согласно опытным данным [3], изменение температуры и концентрации некоторых низкомолекулярных веществ раствора, содержащего молекулы ДНК, может вызвать плавление.

Разработанная нами теория калорического и механического эффектов как раз и связывает ориентационную деформацию (и соответствующие моменты пар сил) с изменением температуры ΔT и концентрации Δc_β [6,7]. Соответствующие зависимости для холестерических жидких кристаллов выглядят следующим образом:

$$K_2(\partial\theta / \partial z - 2\pi / p_0) = -\Delta T / Tc_v\beta, \quad (21)$$

$$K_2(\partial\theta / \partial z - 2\pi)(2\pi / p_0^2)(\partial p_0 / \partial c_\alpha) = -\sum(\partial\mu_\alpha / \partial c_\beta)\Delta c_\beta.$$

Здесь c_α - концентрация компонента α , μ_α - химический потенциал этого компонента, c_v - теплоемкость при постоянном объеме. Первое соотношение справедливо при $S = \text{const}$ и при $P = \text{const}$, а второе - при условиях $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ и $\mu_\alpha = \text{const}$. Для одномерного случая молекулы ДНК величина $K_2(\partial\theta / \partial z - 2\pi / p_0)$, как и ранее, переходит в момент пары сил $M = g_t h^2(\partial\theta / \partial z - 2\pi / p_0)$, при этом раскрутке спирали отвечает условие $\partial\theta / \partial z = 0$. Отметим еще, что формулы (13) и (21) позволяют рассчитывать

тепловой и концентрационный эффекты деформации при ее значениях, отличающихся от $\partial\theta/\partial z = 0$.

В последующих исследованиях предполагается разработать статистическую теорию для расчета модулей кручения g_t , изгиба g_b и коэффициента теплового расширения α , а также других материальных характеристик молекулы ДНК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч.1. - М.: Наука, 1976.
2. Франк-Каменецкий М.Д. Теоретические модели ДНК // Итоги науки и техники. Серия: Молекулярная биология. - М.: ВИНТИ, 1979. - Т. 15. - С. 42 - 73.
3. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. - М.: Наука, 1989.
4. Веденов А.А., Дыхне А.М., Франк-Каменецкий М.Д. Переход спираль-клубок в ДНК // УФН. - 1971. - Т. 105, вып. 3. - С. 479 - 519.
5. Сонин А.С. Жидкие кристаллы. Что же все-таки это такое? (к 100-летию открытия) // Журн. структ. химии. - 1991. - Т. 32, № 1. - С. 137 - 155.
6. Немцов В.Б. О статистической теории равновесных упругих и тепловых свойств кристаллов // Теор. и мат. физика. - 1973. - Т. 14, № 2. - С. 262 - 271; Новый калорический эффект при деформации жидких кристаллов // Укр. физич. журн. - 1992. - Т. 37, № 3. - С. 378- 381.
7. Nemtsov V.B.; Vikhrenko V.S. Deformation energetic effects for cholesteric liquid crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst. - 1995. - V. 262. - P. 569 - 575.
8. Yomosa S. Soliton excitations in DNA double helices // Phys. Rev. A - 1983. - V. 27, no. 4. - P. 2120 - 2125.
9. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. - М.-Л.: Физматгиз, 1963.
10. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. - Л.: Химия, 1990.
11. Веденов А.А. Физика растворов. - М.: Наука, 1984.
12. Феодосьев В.И. Избранные задачи и вопросы по сопротивлению материалов - М.: Гостехиздат, 1953.