

Рис.7

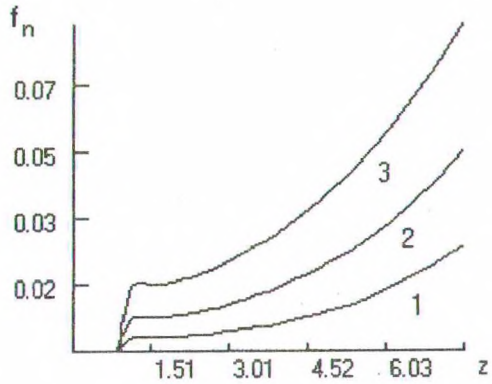


Рис.8

С помощью установленной пространственной зависимости напряженности поля может быть рассчитан электростатический вклад в свободные энергии молекулы ДНК и биомембраны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий И. Д., Аншелевич В. В., Лукашин А. В. Полиэлектролитная модель ДНК // УФН, 1987, т.151, вып. 4. С. 595-618.
2. Jahnig F. Electrostatic free energy and shift of the phase transition for charged lipid membranes // Biophysical Chemistry, 1976, No.4. P.309-318.
3. Боголюбов Н. Н. Избранные труды, Киев, 1970, т.2.
4. Белов В. В. Новые интегральные уравнения для жидких смесей // ДАН БССР, 1988, т.32, № 6. С. 500-503.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
6. Белов В. В. Новые интегральные уравнения для систем с кулоновским взаимодействием // ДАН БССР, 1988, т.32, № 10. С. 899-902.

УДК 536.758

В. Б. Немцов, профессор

О ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛ ДНК

The thermodynamic description of the chemical mechanism of the DNA molecule deformation is developed. The expressions for

bending and twisting moments applied to the DNA molecule due to the variation of concentrations of the composition of the environment are obtained.

Актуальная проблема укладки молекулы ДНК в ограниченном объеме ядра клетки не может рассматриваться как чистая проблема механики деформирования молекулы, моделируемой в виде упругого стержня, так как силовые факторы, деформирующие молекулу, нельзя представить как результат некоторого внешнего воздействия механической природы.

В настоящее время установлено, что в клетках высших организмов имеется специальный механизм насильственного изгибания молекулы ДНК, который носит химический характер. Молекула ДНК наматывается на особый комплекс белков (гистонов), находящийся в ядре клетки. Сделав около двух оборотов на одной «катушке»-гистоне, молекула ДНК охватывает затем другие гистоны. Гистон вместе с охватывающей ее молекулой ДНК носит название нуклеосомы. В ядре клетки образуется совокупность компактно уложенных нуклеосом, представляющих собой ген [1,2].

Интересным фактом является также открытие кольцевой замкнутой формы молекулы ДНК. При этом зачастую кольцевая молекула ДНК дополнительно закручена сама на себя, образуя так называемую суперспирализованную форму [1,2].

Для теоретического описания суперспирализованных форм молекул ДНК эффективно применяется топология - раздел математики, в котором изучаются свойства поверхностей и кривых, остающиеся инвариантными при их всевозможных деформациях [3,4].

Не рассматривая в данной работе соответствующие топологические характеристики, мы сосредоточим внимание на термодинамической трактовке механизмов деформирования молекулы ДНК. Известно, что суперспирализованная форма кольцевой замкнутой молекулы ДНК изменяется под действием многих химических агентов, в число которых входят мутагены и канцерогены, а также топоизомеразы и РНК-полимеразы [3,4]. Примечательно возникновение названия «топоизомеразы» для ферментов, изменяющих топологию кольцевой замкнутой формы ДНК.

Большинство биохимических процессов в клетках протекает в многокомпонентной жидкой среде, образованной главным образом водой, ионами и упомянутыми выше белками-ферментами.

Цель данной работы состоит в разработке вопросов химической термодинамики деформирования молекулы ДНК, находящейся в упо-

мянутой выше многокомпонентной среде. Эта цель реализуется с помощью адаптации к данной проблеме построенной ранее статистической термодинамики деформирования систем с внутренними степенями свободы [5]. Ранее на ее основе удалось предсказать механокалорический [6] и механо-химический эффекты деформирования холлестерических жидких кристаллов [7,8] и применить указанную теорию к термодинамике раскрутки (плавления) молекулы ДНК [9,10] и ее изгибания [11,12].

Рассмотрим свободную энергию f молекулы ДНК, отнесенную к единице ее длины (линейную плотность свободной энергии). Как и ранее [11, 12], молекулу ДНК моделируем в виде тонкого упругого стержня, в процессах деформирования которого в его поперечных сечениях возникают изгибающие моменты M_1 и M_2 , а также крутящий момент M_3 . Моменты M_1 и M_2 направлены по главным осям инерции поперечного сечения, а крутящий момент ориентирован по оси молекулы, перпендикулярно плоскости ее сечения.

Свободная энергия молекулы ДНК, пребывающей в многокомпонентной среде, записывается как

$$f = f_0(T, C_\alpha) + \frac{1}{2} A_{ij} (\gamma_i - \gamma_i^0)(\gamma_j - \gamma_j^0) \quad (1)$$

или

$$f = f_0(T, C_\alpha) + \frac{1}{2} M_i (\gamma_j - \gamma_j^0). \quad (2)$$

Здесь T - температура; C_α - объемная молярная концентрация компонента с номером α ; $f_0(T, C_\alpha)$ - некоторая функция температуры и концентраций, γ_i - компоненты псевдовектора $\vec{\gamma}$, характеризующего деформации изгиба и кручения.

Псевдовектор $\vec{\gamma}$ определяется как $\vec{\gamma} = d\vec{\phi}/ds$, где $d\vec{\phi}$ - вектор малого взаимного разворота двух поперечных сечений, разделенных расстоянием ds , измеряемым вдоль оси стержня (оси двойной спирали). Компоненты γ_1 и γ_2 вектора $\vec{\gamma}$ являются кривизнами изогнутой оси стержня, испытавшего деформацию изгиба и кручения. Последний вид деформации характеризуется составляющей γ_3 вектора $\vec{\gamma}$ вдоль оси стержня, которая представляет собой относительный угол закручивания.

Изгибающие и крутящие моменты M_i в поперечных сечениях стержня-молекулы подчиняются закону Гука

$$M_i = A_{ij}(\gamma_j - \gamma_j^0), \quad (3)$$

где A_{ij} - тензор модулей упругости стержня (тензор его коэффициентов жесткости на изгиб и кручение).

Отметим, что для общего случая упругого стержня, который в исходном недеформированном состоянии закручен и изогнут (а это имеет место в случае молекулы ДНК), вводятся в рассмотрение компоненты вектора γ_i^0 , характеризующие исходное состояние.

Для дифференциала свободной энергии справедливо соотношение

$$df = M_i d\gamma_i - s dT + \sum \mu_\alpha dc_\alpha, \quad (4)$$

в котором s - энтропия единицы длины стержня, μ_α - химический потенциал компонента α , суммирование в последнем члене соотношения (4) производится по всем компонентам среды, в которой находится молекула ДНК.

Химический потенциал отнесен к единице длины молекулы и определяется термодинамическим соотношением

$$\mu_\alpha = \left(\frac{\partial f}{\partial c_\alpha} \right)_{\gamma_i, T, c_\beta}, \quad (5)$$

причем $c_\beta \neq c_\alpha$.

Рассмотрим линейную плотность термодинамического потенциала Гиббса $\varphi = f - M_i \gamma_i$. Дифференциал его определяется как

$$d\varphi = -\gamma_i dM_i - s dT + \sum \mu_\alpha dc_\alpha. \quad (6)$$

Отсюда следуют соотношения

$$\gamma_i = -(\partial\varphi/\partial M_i)_{P, T, c_\alpha, M_i},$$

$$s = -(\partial\varphi/\partial T)_{P, M_i, c_\alpha, T},$$

$$\mu_\alpha = (\partial\varphi/\partial c_\alpha)_{P, M_i, c_\alpha}, \quad (7)$$

а также равенство

$$\partial\mu_\alpha/\partial M_i = -(\partial\gamma_i/\partial c_\alpha), \quad (8)$$

где P - давление.

Пусть химический потенциал μ_α является функцией M_i , T и c_α . Тогда его дифференциал подчиняется соотношению

$$\partial\mu_\alpha = -(\partial\gamma_i/\partial c_\alpha)dM_i + (\partial\mu_\alpha/\partial T)dT + \sum_{\beta} (\partial\mu_\alpha/\partial c_\beta)dc_\beta. \quad (9)$$

Здесь и далее для простоты записи не указаны те очевидные параметры, которые фиксируются при вычислении частных производных.

Приращение химического потенциала, в свою очередь, может быть записано в форме

$$\Delta\mu_\alpha = -(\partial\gamma_i/\partial c_\alpha)M_i + (\partial\mu_\alpha/\partial T)\Delta T + \sum_{\beta} (\partial\mu_\alpha/\partial c_\beta)\Delta c_\beta, \quad (10)$$

где $\Delta T = T - T_0$, T_0 - исходная температура, при этом учтено, что моменты M_i в исходном недеформированном состоянии отсутствуют.

Интересно отметить, что при $P=\text{const}$, $T=\text{const}$ и $\mu_\alpha=\text{const}$ из уравнения (10) следует важное соотношение

$$(\partial\gamma_i/\partial c_\alpha)M_i = \sum_{\beta} (\partial\mu_\alpha/\partial c_\beta)\Delta c_\beta \quad (11)$$

Это соотношение означает, что изгибающие и крутящие моменты в поперечных сечениях стержня в указанных выше условиях могут появляться в результате изменения концентрации компонент среды, в которой пребывает молекула ДНК. При этом существенно, что производные псевдовектора γ_i по концентрации c_α , вычисленные в исходном состоянии, не равны нулю, так как молекула ДНК представляет собой хиральный стержень, обладающий винтовой (принято говорить спиральный) структурой.

Соотношение (11), установленное на основании строгого термодинамического подхода, описывает механо-химический эффект деформирования молекулы ДНК.

Напомним, что подобный механо-химический эффект был установлен ранее для холестерических жидких кристаллов [8]. Реализованная выше возможность модификации теории этого эффекта для описания химического механизма деформирования молекулы ДНК связана с тем, что по своей внутренней структуре молекула ДНК может рассматриваться как хиральный одномерный жидкий кристалл [9-12].

Для последующих количественных оценок химического деформирования молекулы ДНК необходимо располагать выражением для ее свободной энергии с учетом состава той многокомпонентной среды, в которой находится молекула ДНК. Получение выражения для упомянутой свободной энергии представляет собой не простую задачу, решению которой будут посвящены дальнейшие исследования.

Таким образом, построено термодинамическое описание химического механизма деформирования молекулы ДНК. С этой целью установлены выражения для изгибающих и крутящих моментов, деформирующих молекулу ДНК за счет изменения концентрации состава среды, в которой она находится.

ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий М. Д. Самая главная молекула. - М.: Наука, 1983.
2. Calladine G. R. and Drew H. D. Understanding DNA. Acad. Press, 1992.
3. Bates A. D. and Maxwell A. DNA topology / Oxford Univ. Press, 1993.
4. Франк-Каменецкий М. Д., Вологодский А. В. Топологические аспекты физики полимеров: теория и ее биофизические приложения // Успехи физ.наук. - 1981. - Т. 134. - С. 641-673.
5. Немцов В. Б. О статистической теории равновесных упругих и тепловых свойств кристаллов. // Теор. и мат. физика. - 1973. - Т. 14. - С. 262-270.
6. Немцов В. Б. Новый калорический эффект при деформации жидких кристаллов // Укр. физ. журн. - 1992. - Т. 37. - С. 378-381.
7. Nemtsov V. B. and Vikhrenko V. S. Deformation energetic effects for cholesteric liquid crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst. - 1995. - V. 262. - P. 569-575.
8. Немцов В. Б. Неравновесная статистическая механика систем с ориентационным порядком. - Мн.: Тэхналогія, 1997.
9. Nemtsov V. B. A liquid crystal model of DNA molecule and its application to the melting problem // Abstr. 16 Intern. Liq. Cryst. Conf., Kent, USA, June 24-28, 1996. P.65.
10. Nemtsov V. B. A liquid crystal model of the DNA molecule and its application to the melting problem // Nonlinear phenomena in complex systems. Minsk, 1997.-P. 369-372.

11. Немцов В. Б. Жидкокристаллическая модель стержня как модель молекулы ДНК // Труды БГТУ. Физ.-мат. науки и информатика. Минск, 1997. - С. 60-65.
12. Nemtsov V. B. Statistical theory of the elastic properties of DNA molecules // Nonlinear phenomena in complex systems.-1998. V.1. P.109-113.

УДК 536.758+539.311

И. И. Наркевич, профессор;
В. И. Наркевич, ст. преп. (БГПА);
А. В. Жаркевич, ассистент

УЧЕТ ДВУХЯЧЕЕЧНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ ПРИ ВЫВОДЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ОБОБЩЕННОЙ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЫ

The generalized lattice model of the condensed molecular environment is proposed in the frame of statistical theory. The analytical state equation of Van-der-Waals type was obtained by famous formulas for great thermodynamic potential, entropy, system energy and filling numbers, formally corresponding the Fermi-Dirac statistic. The nonlinear equation is obtained by varying the great thermodynamic potential at unknown parameters of the state equation (as intrinsic parameters of a thermodynamic system). The solution of this equation allows to reveal all types of phase transitions in simple molecular environment (crystal-liquid, liquid-gas and crystal-gas).

Процесс решения проблемы фазовых переходов в термодинамических системах имеет уже давнюю историю. В результате длительной работы по поиску ответов на многочисленные вопросы общего и частного характера учеными многих школ и направлений к настоящему времени создана стройная флуктуационная теория фазовых переходов [1]. Важнейшее достижение этой теории связано с описанием сингулярных особенностей поведения свойств вещества в окрестности критической точки жидкость - газ [2]. Следует отметить, что конечный результат этих хитроумных изысканий, в сконцентрированном виде содержащийся в методе ренормгруппы (РГ), отмечен Нобелевской премией 1982 года, которая присуждена К. Вильсону. И, несмотря на безусловно большой прогресс в решении проблемы фазовых переходов на разных уровнях знаний, имеется еще много нерешенных вопросов и прежде всего в интересующей нас области молекулярно-статистической теории конденсированных сред.