

Поведение кривых свидетельствует о наличии сильного экранирующего эффекта среды, который проявляется не только в том, что функции распределения являются короткодействующими при всех значениях плотности, но и в том, что с увеличением последней ионы перестают «чувствовать» заряд окружающих их частиц, и в обоих случаях радиальные функции становятся осциллирующими, приобретая жидкоподобный характер. Это находится в согласии с результатами расчетов, основанных на методе Монте-Карло (см.[4]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов В. В. Новые интегральные уравнения для систем с кулоновским взаимодействием // ДАН БССР, 1988, т.32, № 10. С. 899-902.
2. Боголюбов Н. Н. Избранные труды, т.2, Киев, 1970.
3. Белов В.В. Новые интегральные уравнения для жидких смесей // ДАН БССР, 1988, т.32, № 6. С. 500-503.
4. Методы Монте-Карло в статистической физике. М.: Мир, 1982.

УДК 536.758

В. В. Белов, доцент;
В. Б. Немцов, профессор

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ ДНК И БИОМЕМБРАН

The electrostatic fields of simple models of the molecule DNA as an infinite cylinder and the biomembrane as an infinite plane which are located in the electrolytic environment with constant dielectric permeability are considered. The potentials of these objects satisfy to the Poisson equation with one-partial distribution functions of ions in a right hand side. For them the nonlinear integral equations closing all system of relations are obtained. The results of numerical solution of these equations are represented.

Для рассмотрения электростатических эффектов в молекулах ДНК и биологических мембранах используются простые модели (см. [1,2]), согласно которым ДНК представляет собой бесконечно длинный равномерно отрицательно заряженный цилиндр радиуса a , а мембрана – бесконечную равномерно отрицательно заряженную плоскость с поверхностной плотностью заряда ρ_s , помещенные в бесконечную среду с постоянной диэлектрической проницаемостью ϵ . В объеме на-

ходятся мобильные ионы с равными по величине зарядами противоположного знака, концентрации которых одинаковы (раствор соли типа NaCl). Подлежащими определению характеристиками таких систем являются равновесные электростатический потенциал цилиндра и плоскости ψ и плотности распределения положительно и отрицательно заряженных частиц в их окрестности. Эти характеристики связаны между собой уравнением Пуассона

$$\Delta\psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где

$$\rho(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N e_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle, \quad (2)$$

N - число частиц; e - заряд частицы; $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ - δ - функция Дирака; \mathbf{r}_i - радиус-вектор, определяющий положение i -го иона, угловые скобки означают статистическое усреднение. В зависимости от того, какие предположения или приближения используются при выполнении такого усреднения, получаются различные варианты уравнения (1) (см. [1] и цитируемую там литературу), наибольшую популярность из которых приобрело так называемое уравнение Пуассона-Больцмана. Оно получается в предположении, что заряженные частицы находятся во внешнем поле ψ и не коррелируют между собой, то есть подчиняются больцмановскому распределению, и это снимает многие проблемы, связанные с дальнедействующим характером кулоновского взаимодействия ионов.

В данной работе используется иной подход, когда усреднение в (2) осуществляется по каноническому ансамблю заряженных частиц, находящихся во внешнем поле ψ , то есть

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_V d\mathbf{l} \cdots \int_V d\mathbf{N} \sum_{i=1}^N e_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) F_N(\mathbf{l}, \dots, \mathbf{N}). \quad (3)$$

Здесь

$$F_N = Q_N^{-1} \exp[-\beta(U_N + \psi_N)]; \quad (4)$$

$\beta = 1/k_B T$; k_B - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура; V - объем системы;

$$U_N = \Phi_N^s + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e_i e_j}{\epsilon |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\{ \Phi^s(i, j) + \Phi^c(i, j) \right\} \quad (5)$$

– потенциальная энергия короткодействующего Φ^s и кулоновского Φ^c взаимодействия частиц, когда растворитель учитывается только с помощью диэлектрической проницаемости;

$$\Psi_N = \sum_{i=1}^N e_i \psi(\mathbf{r}_i) \quad (6)$$

– потенциальная энергия частиц во внешнем поле;

$$Q_N = \int_V d1 \cdots \int_V dN \exp[-\beta(U_N + \Psi_N)] \quad (7)$$

– конфигурационный интеграл.

Интегрирование гиббсовской функции $\exp[-\beta(U_N + \Psi_N)]$ по каким-либо переменным приводит, как известно [3], к частичным функциям распределения $F_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$, для которых могут быть выбраны различные и, вообще говоря, неэквивалентные представления. В одном из них, предложенном в работе [4] и используемом в дальнейшем изложении, одночастичные функции имеют вид

$$F_\mu(i) = Q_\mu^{-1} \exp\{-\beta[\varphi_\mu(i) + \psi_\mu(i)]\}, \quad (8)$$

где индекс $\mu=1,2$ обозначает сорта частиц, $\varphi_\mu(i)$ – потенциал средней силы, являющийся результатом интегрирования гиббсовского множителя по всем переменным, кроме i -ой, а

$$Q_\mu = \int_V di \exp\{-\beta[\varphi_\mu(i) + \psi_\mu(i)]\}, \quad (9)$$

причем

$$Q_N = \prod_\lambda Q_\lambda^{N_\lambda} = \prod_\lambda \left\{ \int_V di \exp[-\beta(\varphi_\lambda(i) + \psi_\lambda(i))] \right\}^{N_\lambda}. \quad (10)$$

N_λ – число частиц сорта λ .

Будем рассматривать совокупность ионов как симметричную двухкомпонентную систему, в которой числа положительно и отрица-

тельно заряженных частиц одинаковы. Осуществим интегрирование в правой части выражения (3), воспользовавшись введенными выше функциями распределения. Будем иметь

$$\begin{aligned}
 \rho(\mathbf{r}) &= \\
 &= \sum_{i=1}^{N_1} e_1 \int_V di \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \int_V d1 \cdots \int_V d(i-1) \int_V d(i+1) \cdots \int_V dN F_N(1, \dots, N) + \\
 &+ \sum_{i=N_1+1}^{N_1+N_2} e_2 \int_V di \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \int_V d1 \cdots \int_V d(i-1) \int_V d(i+1) \cdots \int_V dN F_N(1, \dots, N) = \\
 &= \sum_{i=1}^{N_1} e_1 \int_V di \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) F_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=N_1+1}^{N_1+N_2} e_2 \int_V di \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) F_2(\mathbf{r}_i) = \\
 &= N_1 e_1 F_1(\mathbf{r}) + N_2 e_2 F_2(\mathbf{r}). \tag{11}
 \end{aligned}$$

N_1 и N_2 — числа частиц первого и второго сортов соответственно.

Теперь необходимо перейти к термодинамическому пределу, когда $N_\mu \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ при конечных значениях плотности среды $\rho = v^{-1} = N/V$ и концентрациях частиц $c_\mu = N_\mu/N$. При этом для обеспечения сходимости интегралов (9) необходимо наложить условия $\varphi_\mu(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ и $\psi_\mu(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$. Тогда

$$\begin{aligned}
 N_\mu / Q_\mu &= N_\mu / \int_V d^3 r \exp\{-\beta[\varphi_\mu(\mathbf{r}) + e_\mu \psi(\mathbf{r})]\} = \\
 &= \frac{N_\mu}{\int_V d^3 r \{\exp[-\beta(\varphi_\mu(\mathbf{r}) + e_\mu \psi(\mathbf{r}))] - 1\} + V} = \\
 &= \frac{N_\mu}{V} \left\{ 1 + \frac{1}{V} \int_V d^3 r [\exp(-\beta(\varphi_\mu(\mathbf{r}) + e_\mu \psi(\mathbf{r})) - 1) \right\}^{-1} = \\
 &= \rho c_\mu [1 + O(N^{-1})]. \tag{12}
 \end{aligned}$$

После такого предельного перехода равенство (11) приобретает вид

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho e_1 c_1 \exp\{-\beta[\varphi_1(\mathbf{r}) + e_1 \psi(\mathbf{r})]\} + \rho e_2 c_2 \exp\{-\beta[\varphi_2(\mathbf{r}) + e_2 \psi(\mathbf{r})]\} \quad (13)$$

Полагая теперь, что частицы первого сорта имеют положительный заряд, а второго – отрицательный, то есть $e_1 = e$, $e_2 = -e$ (e – заряд протона), причем $c_1 = c_2 = c$, получим окончательное выражение для средней плотности ионной среды

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho e c \left\{ \exp[-\beta(\varphi_p(\mathbf{r}) + e\psi(\mathbf{r}))] - \exp[-\beta(\varphi_n(\mathbf{r}) - e\psi(\mathbf{r}))] \right\}. \quad (14)$$

В дальнейшем величины, относящиеся к положительно заряженной компоненте, будем снабжать символом p , а к отрицательной – символом n . Уравнение (1), таким образом, принимает вид

$$\Delta\psi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi\rho e c}{\varepsilon} \left\{ \exp[-\beta(\varphi_p(\mathbf{r}) + e\psi(\mathbf{r}))] - \exp[-\beta(\varphi_n(\mathbf{r}) - e\psi(\mathbf{r}))] \right\}. \quad (15)$$

Если положить $\varphi_p = \varphi_n = 0$, получим то, что называется уравнением Пуассона-Больцмана.

В дальнейших расчетах удобнее пользоваться безразмерными величинами, поэтому умножим обе части (15) на βe и введем следующие обозначения: $u = \beta e \psi$, $w = -\beta \varphi$, $\kappa^2 = 8\pi\beta\rho e^2 c / \varepsilon$, κ – обратный дебаевский радиус. Тогда уравнение (15) переписется так:

$$\Delta u(\mathbf{r}) = -\frac{\kappa^2}{2} \left\{ \exp[w_n(\mathbf{r}) + u(\mathbf{r})] - \exp[w_p(\mathbf{r}) - u(\mathbf{r})] \right\}. \quad (16)$$

Далее, в силу цилиндрической симметрии задачи для ДНК и аксиальной – для мембраны, все величины в первом случае будут зависеть только от расстояния r до оси цилиндра и от координаты z – во втором (ось z перпендикулярна поверхности мембраны). Поэтому оператор Лапласа в левой части (16) будет содержать только радиальную часть в случае ДНК

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} = \frac{\kappa^2}{2} \left\{ \exp[w_n(r) + u(r)] - \exp[w_p(r) - u(r)] \right\} \quad (17)$$

и будет иметь вид

$$\frac{d^2 u}{dz^2} = \frac{\kappa^2}{2} \left\{ \exp[w_n(z) + u(z)] - \exp[w_p(z) - u(z)] \right\} \quad (18)$$

в случае биомембраны.

Граничные условия для этих уравнений определяются, во-первых, уже упоминавшимся требованием обращения потенциала u в нуль на бесконечности и, во-вторых, наличием информации о поверхностной плотности заряда источника внешнего поля, которая связана с нормальной производной от потенциала [5], то есть

$$\left. \frac{du}{dr} \right|_{r=a} = -\frac{4\pi\beta e}{\varepsilon} \rho_s = -\frac{2q}{a}, \quad (19)$$

$$u|_{r \rightarrow \infty} = 0 \quad (20)$$

для уравнения (18) и

$$\left. \frac{du}{dz} \right|_{z=0} = -\frac{4\pi\beta e}{\varepsilon} \rho_s, \quad (21)$$

$$u|_{z \rightarrow \infty} = 0 \quad (22)$$

для (19); q – безразмерная линейная плотность зарядов на цилиндре.

Решить, однако, уравнения (17), (18) при граничных условиях (19)–(22) нельзя, поскольку они не являются замкнутыми: в правой части содержатся потенциалы w , относящиеся к ионной системе, и для них нужны дополнительные уравнения. Их можно получить из интегральной связи между одно- и двухчастичными функциями распределения

$$F_\mu(1) = \sum_{\nu=1}^2 c_\nu \int_V d2 F_{\mu\nu}(1,2) \quad (23)$$

с помощью процедуры, подробно описанной в [4], которая приводит к следующему:

$$w_p(1) = \rho c \int d2 \left\{ e^{w_p(2)-u(2)} h_{pp}(1,2) + e^{w_n(2)+u(2)} h_{pn}(1,2) \right\} \quad (24)$$

$$w_n(1) = \rho c \int d2 \left\{ e^{w_p(2)-u(2)} h_{pn}(1,2) + e^{w_n(2)+u(2)} h_{nn}(1,2) \right\} \quad (25)$$

Здесь

$$h_{\mu\nu}(1,2) = \exp \left\{ -\beta \Phi_{\mu\nu}^s(1,2) + \Omega_{\mu\nu}(1,2) \right\} - 1. \quad (26)$$

Уравнения (17), (18), (24), (25) образуют замкнутую систему при условии, что величины Ω известны. Последние должны определяться уравнениями, содержащими трехчастичные функции распределения для неоднородного случая, конкретный вид которых неизвестен. Поэтому в качестве первого приближения для Ω воспользуемся представлением

$$\Omega_{pp}(r) = \Omega_{nn}(r) = \frac{\beta e^2}{\varepsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \quad (27)$$

$$\Omega_{pn}(r) = -\Omega_{pp}(r), \quad (28)$$

которое, как показали численные эксперименты, достаточно хорошо описывает ионную систему в однородном случае [6] для рассматриваемых здесь концентраций. Результаты численного решения полученной выше системы нелинейных уравнений представлены на рисунках 1–8.

На рисунках 1 и 2 изображены кривые потенциала цилиндра и мембраны как функции расстояния от их поверхностей для трех значений концентрации ионов в моль/литр (1: $c=0.01$, 2: $c=0.1$, 3: $c=1.0$).

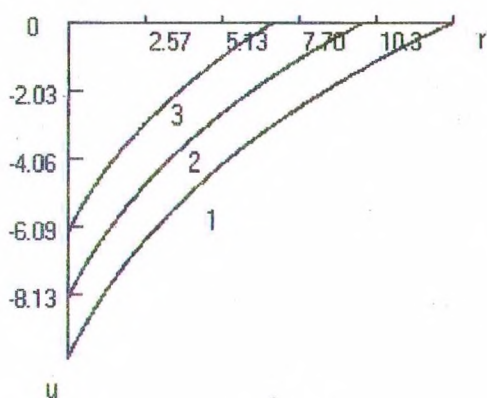


Рис. 1

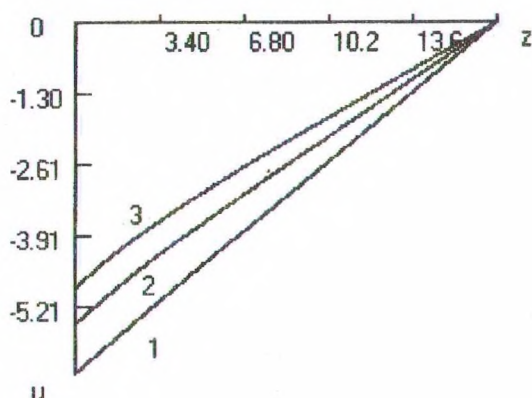


Рис. 2

На следующих рисунках представлены зависимости напряженности поля цилиндра (рис.3) и плоскости (рис.4) от расстояния при тех же значениях концентрации ионной среды.

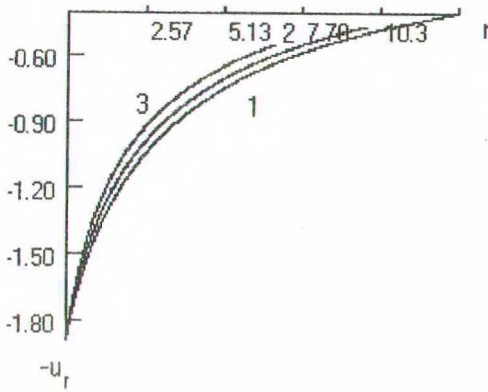


Рис. 3

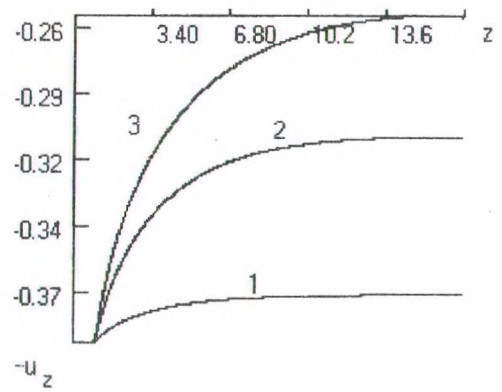


Рис. 4

На рис. 5 и 6 представлены функции распределения плотности числа положительных (рис. 5) и отрицательных (рис. 6) ионов в окрестности молекулы ДНК, а на рис. 7 и 8 – вблизи мембраны, при различных значениях их концентрации. Вид кривых свидетельствует о сильном эффекте экранирования: с ростом концентрации число положительных ионов вблизи отрицательно заряженных поверхностей убывает, а отрицательные ионы проявляют тенденцию к ней приблизиться.

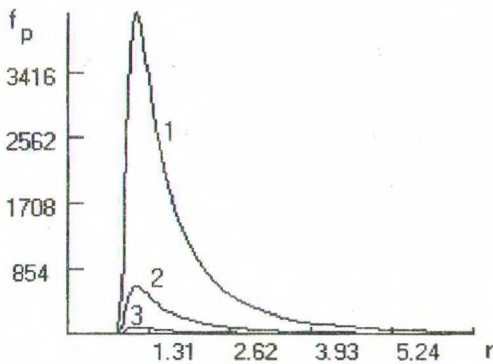


Рис. 5

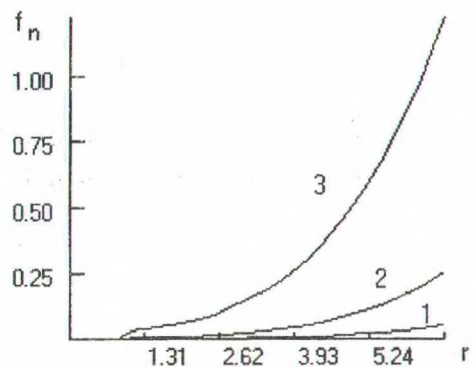


Рис. 6

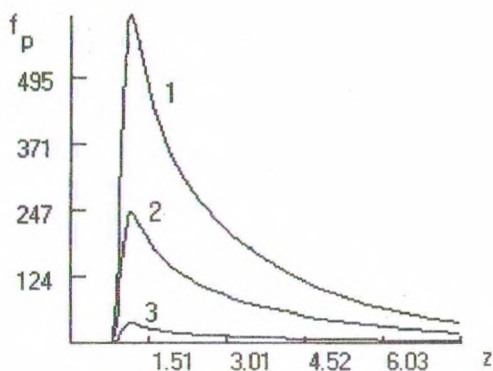


Рис.7

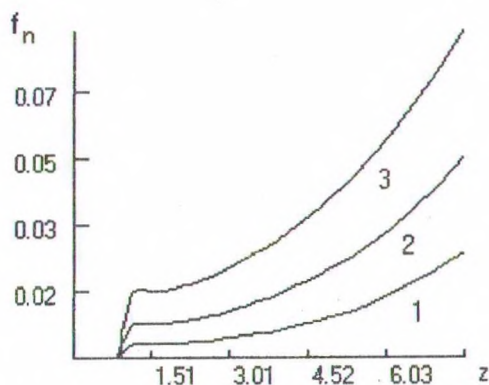


Рис.8

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. Jahngig 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