

УДК 577.352.2

РАДИАЛЬНЫЙ ПРОФИЛЬ ЭНЕРГИИ ИОНА
В ИОННОМ КАНАЛЕ МЕМБРАНЫ

В. Б. АРАКЕЛЯН

Ереванский физический институт

С. Б. АРАКЕЛЯН

Всесоюзный проектно-экспериментальный конструкторский
и технологический институт, Ереван

(Поступила в редакцию 5 мая 1983 г.)

Рассчитан радиальный профиль энергии иона в грамицидиновом, амфотерициновом и аламетициновом каналах мембраны. Определен эффективный радиус взаимодействия иона со стенками канала. Показано, что в случае грамицидинового канала взаимодействие ионов Li^+ и Na^+ со стенками канала существенно, а для ионов K^+ , Rb^+ и Cs^+ такое взаимодействие не существенно. Показано также, что вблизи оси канала энергетический профиль имеет вид параболы.

Анализ экспериментов по транспорту ионов в мембранах проводится на основе теоретических расчетов энергии активации переноса иона из водной фазы в ионный канал [1—3]. Все эти расчеты проведены для случая, когда ион находится на оси канала. Однако при таком подходе невозможно вычислить энергию взаимодействия иона со стенками канала в случае, когда ион находится вблизи стенки. Хотя очевидно, что именно этот случай позволяет определить эффективный радиус взаимодействия иона со стенками канала и, таким образом, в каждом конкретном случае (данный канал и данный ион) оценить, существенно или нет взаимодействие иона с каналом при транспорте иона.

1. Как и в [1, 2], примем, что канал представляет собой цилиндрическую трубку с диэлектрической проницаемостью ϵ_k в бесконечной среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_0 . Задачу решим в цилиндрической системе координат. Ось z направим вдоль оси канала, имеющего радиус b , и пусть координаты иона в канале есть ρ_0 , φ_0 , z_0 . Для потенциала Φ_k иона в канале имеем уравнение

$$\Delta\Phi_k = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_k \rho} \delta(\rho - \rho_0) \delta(\varphi - \varphi_0) \delta(z - z_0), \quad (1)$$

где e — заряд иона. Заметим, что потенциал Φ_k должен быть конечным на оси канала.

В мембранной фазе зарядов нет и для потенциала имеем уравнение

$$\Delta\Phi_m = 0. \quad (2)$$

Потенциал Φ_m на бесконечности должен обратиться в нуль. К уравнениям (1) и (2) нужно добавить условия на границе раздела канал—мембранная фаза:

$$\begin{aligned} \Phi_k|_{\rho=b} &= \Phi_m|_{\rho=b}, \\ \varepsilon_k \frac{\partial \Phi_k}{\partial \rho} \Big|_{\rho=b} &= \varepsilon_m \frac{\partial \Phi_m}{\partial \rho} \Big|_{\rho=b}. \end{aligned} \quad (3)$$

Решение уравнения (1) ищем в виде

$$\Phi_k = \frac{1}{2\pi^2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi-\varphi_0)} \int_0^{\infty} R_m(k\rho) \cos k(z-z_0) dk. \quad (4)$$

Подставив (4) в (1), для R_m получим уравнение

$$\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dR_m}{d\rho} \right) - \left(k^2 + \frac{m^2}{\rho^2} \right) R_m = - \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_k \rho} \delta(\rho - \rho_0). \quad (5)$$

Решив последнее уравнение способом, описанным в [4], для случая $\rho_0 \leq \rho \leq b$ имеем

$$R_m = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_k} [K_m(k\rho) I_m(k\rho_0) + D_m I_m(k\rho) I_m(k\rho_0)], \quad (6)$$

где I_m и K_m — модифицированные функции Бесселя первого и второго рода порядка m , а D_m — неизвестный коэффициент. При $\rho \leq \rho_0$ нужно в (6) поменять местами ρ и ρ_0 . Подставив (6) в (4), получим решение для Φ_k .

Легко показать, что общее решение (2) имеет вид

$$\Phi_m = \frac{e}{2\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_m} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi-\varphi_0)} \int_0^{\infty} A_m K_m(k\rho) \cos k(z-z_0) dk, \quad (7)$$

где A_m — неизвестный коэффициент. Из граничных условий (3) для A_m и D_m получаем выражения

$$A_m = \frac{R I_m(k\rho_0)}{1 - kb(R-1) K'_m(kb) I_m(kb)}, \quad (8)$$

$$D_m = \frac{kb(R-1) K'_m(kb) K_m(kb)}{1 - kb(R-1) K'_m(kb) I_m(kb)},$$

где $R = \varepsilon_m / \varepsilon_k$.

Учитывая, что

$$\frac{1}{|r-r_0|} = \frac{2}{\pi} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi-\varphi_0)} \int_0^{\infty} I_m(k\rho_0) K_m(k\rho) \cos k(z-z_0) dk \quad (9)$$

(в (9), как и в (6), при $\rho \leq \rho_0$ нужно поменять местами ρ и ρ_0), перепишем Φ_k в виде

$$\Phi_k = \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_k} \left(\frac{1}{|r-r_0|} + \frac{2}{\pi} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\varphi-\varphi_0)} \times \right. \\ \left. \times \int_0^{\infty} D_m I_m(k\rho) I_m(k\rho_0) \cos k(z-z_0) dk \right), \quad (10)$$

где первый член соответствует собственно потенциалу Φ_e иона, а второй — потенциалу Φ_n , созданному поляризационными зарядами, который можно записать в виде

$$\Phi_n = \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_k} \left\{ \frac{4}{\pi} \int_0^{\infty} \cos k(z-z_0) \left[\frac{1}{2} D_0 I_0(k\rho) I_0(k\rho_0) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{m=1}^{\infty} \cos m(\varphi-\varphi_0) D_m I_m(k\rho) I_m(k\rho_0) \right] dk \right\}. \quad (11)$$

2. Энергию взаимодействия иона со стенками поры вычислим по формуле

$$W = \int_0^e \Phi_n(\rho=\rho_0, \varphi=\varphi_0, z=z_0) de'. \quad (12)$$

Подставив (11) в (12), получим выражение

$$W = \frac{e^2}{2\pi^2\epsilon_0\epsilon_k b} \int_0^{\infty} dy \left[\frac{1}{2} D_0 I_0^2\left(\frac{y\rho_0}{b}\right) + \sum_{m=1}^{\infty} D_m I_m^2\left(\frac{y\rho_0}{b}\right) \right]. \quad (13)$$

Представляет интерес величина $W(\rho_0 \rightarrow 0)$. Оставив квадратичные члены, из (13) находим

$$W \approx \frac{e^2}{4\pi^2\epsilon_0\epsilon_k b} \left(\int_0^{\infty} D_0 dy + \frac{\rho_0^2}{2b^2} \int_0^{\infty} y^2 (D_0 + D_1) dy \right), \quad (14)$$

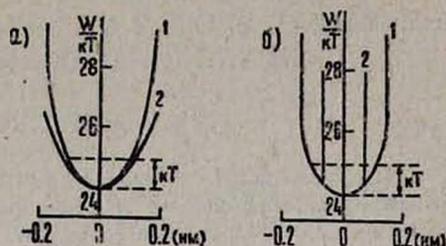
откуда следует, что вблизи оси канала энергетический профиль имеет вид параболы. Заметим, что при $\rho_0 = 0$ выражение (13) совпадает с результатом работы [1].

3. Применим полученные результаты для анализа некоторых особенностей хорошо изученных искусственных каналов: грамицидина, амфотерицина и аламецитина. На рис. 1 и 2 представлены энергетические профили для случая $\epsilon_m = 2$ и $\epsilon_k = 80$. Из рисунков следует, что эффективный радиус взаимодействия иона со стенками канала $\rho^* \sim 0,1$ нм (здесь ρ^* определяется как расстояние, на котором взаимодействие иона со стенками канала выше теплового фона kT , где k — постоянная Больцмана, T — температура).

Так как радиусы амфотерицинового и аламецитинового каналов больше, чем ρ^* (рис. 2а, б), то следует ожидать, что взаимодействие ионов со стенками каналов будет слабым. Этот факт наблюдается на эксперименте [5]. Для грамицидинового канала, радиус которого соизмерим с ρ^* ,

ситуация иная. Рассмотрим этот случай более подробно. На рис. 1а представлен радиальный профиль энергии иона в канале, рассчитанный по точной формуле (13) (кривая 1) и по приближенной формуле (14) (кривая 2). Из рисунка следует, что вблизи оси канала приближенная форму-

Рис. 1. Радиальный профиль энергии иона в графитдиновом канале.



ла (14) достаточно хорошо описывает энергетический профиль. Заметим, что на рис. 1а ион рассматривается как точечный заряд. На рис. 1б учтен также потенциал взаимодействия типа твердых сфер иона со стенками канала. Чтобы не загромождать рис. 1б на нем приведены профили только

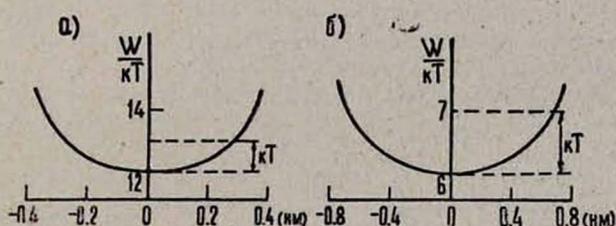


Рис. 2. Радиальный профиль энергии иона в амфотерциновом (а) и алмазтитиновом (б) каналах.

для ионов Li^+ (кривая 1) и K^+ (кривая 2). На рис. 1б видно, что энергия взаимодействия со стенкой поры для Li^+ (можно показать, что это верно и для ионов N_a^+) выше теплового фона kT , а для K^+ (а также для Rb^+ и Cs^+)—ниже kT . Таким образом, при прохождении ионов Li^+ и N_a^+ их взаимодействие со стенками поры существенно, а для K^+ , Rb^+ и Cs^+ это взаимодействие не существенно. Этот факт подтверждается также экспериментально [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Parsegian V. A. Ann. N. Y. Acad. Sci., 246, 161 (1975).
2. Jordan P. C. Biophysical Chemistry, 13, 203 (1981).
3. Levitt D. G. Biophys. J., 22, 209 (1978).
4. Джексон Дж. Классическая электродинамика. Изд. Мир, М., 1965.
5. Итоги науки и техники ВИНТИ. Биофиз. мембраны, 2, 82 (1981).

ԻՌՆԻ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՇԱՌԱՎՂԱՅԻՆ ՊՐՈՑԵՍԻԸ ՄԵՄԲՐԱՆԻ
ԻՌՆԱՅԻՆ ԿԱՆԱԼՈՒՄ

Վ. Բ. ԱՌԱՔԵՆՅԱՆ, Ս. Բ. ԱՌԱՔԵՆՅԱՆ

Աշխատանքում հաշվված է մեմբրանի գրամիցիդինային, ամֆոտերիցինային և ալամանիցիդինային կանալներում իրնի էներգիայի շառավղային պրոֆիլը: Որոշված է կանալի պատերի

հետ իոնի փոխազդեցության արդյունավետ շառավիղը: Ցույց է տրված, որ Li^+ և Na^+ իոնների փոխազդեցությունը պատերի հետ գրամիցիդինային կանալի դեպքում էական է, իսկ K^+ , Rb^+ և Cs^+ իոնների համար այդ փոխազդեցությունը էական չէ: Ցույց է տրված նաև, որ կանալի առանցքի մոտակայքում իոնի էներգետիկ պրոֆիլը ունի պարաբոլի տեսք:

THE RADIAL PROFILE OF THE ENERGY OF AN ION LOCATED IN THE IONIC CHANNEL OF MEMBRANES

V. B. ARAKELYAN, S. B. ARAKELYAN

The radial profile of the energy of an ion located in gramicidin, amphotericin, alamethicin induced channels of a membrane is calculated. The effective radius of the interaction of an ion with channel walls is determined and it is shown that in the case of gramicidin induced channel the interaction of Li^+ and Na^+ with the channel walls is substantial, while that for K^+ , Rb^+ and Cs^+ is negligible. It is also shown that the energy profile of the ion located near the channel axis is of parabolic shape.