

УДК 577.352

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ПРОФИЛЬ ДИПОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ДВУХ ФАЗ

В. Б. АРАКЕЛЯН, С. Б. АРАКЕЛЯН

В работе вычислен потенциал диполя, расположенного на границе раздела двух фаз. Показано, что устойчивым положением диполя является положение, когда его ось перпендикулярна границе раздела. Вычислена свободная энергия переноса дипольной молекулы из одной фазы в другую. Рассчитан энергетический профиль дипольной молекулы на границе раздела двух фаз. Для молекул воды проведено сопоставление теоретических формул с экспериментальными данными.

Ключевые слова: мембрана, диполь, диффузия.

Имеется большое число работ, посвященных вычислению энергетического профиля ионов на границе раздела фаз и в мембране [1, 9, 10]. Подобные работы для диполей практически отсутствуют, за исключением работы Пастушенко и др. [4], в которой была поставлена и решена задача для фаз с сильно различающимися диэлектрическими постоянными. Очевидно, что без детального теоретического исследования поведения дипольной молекулы на границе раздела фаз и в мембране трудно интерпретировать данные о транспорте дипольных молекул через модельные и биологические мембраны, а также анализировать возможные ориентации молекулы в мембране. Заметим также, что несмотря на большое число работ, посвященных транспорту воды через мембраны [5, 6, 8, 11], все еще нет полной ясности в механизме переноса. Полученные в данной работе результаты могут быть использованы для анализа поведения молекул воды в мембранах. Следует отметить, что взаимодействие дипольной молекулы с мембраной носит сложный характер, зависящий от конкретных свойств как молекулы, так и мембранного материала. В данной статье мы ограничимся лишь учетом электростатических эффектов.

Взаимодействие дипольной молекулы со своим изображением.

Предположим, что молекула, имеющая дипольный момент \vec{d}_1 , расположена в фазе с диэлектрической проницаемостью ϵ_m . Его изображение \vec{d}_2 находится в фазе с диэлектрической проницаемостью ϵ_b . На рис. 1 показано расположение диполя—оригинала \vec{d}_1 и его изображения \vec{d}_2 . Ось x перпендикулярна границе раздела. Диполь \vec{d}_1 составляет угол θ с осью x . Граница раздела проходит по плоскости $x=0$. Обозначим расстояние от диполя \vec{d}_1 до границы раздела фаз через x . Для вычисления силы взаимодействия диполя со своим изображением определим потенциал, созданный диполем \vec{d}_1 в фазах 1 и 2. Используя симметрию задачи, представим потенциалы в фазах 1 и 2 в виде

$$\varphi_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{d}_3 \vec{r}_3}{\epsilon_B r_3^3}, \quad x < 0 \quad (1)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{d}_1 \vec{r}_1}{\epsilon_M r_1^3} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{d}_2 \vec{r}_2}{\epsilon_M r_2^3}, \quad x > 0. \quad (2)$$

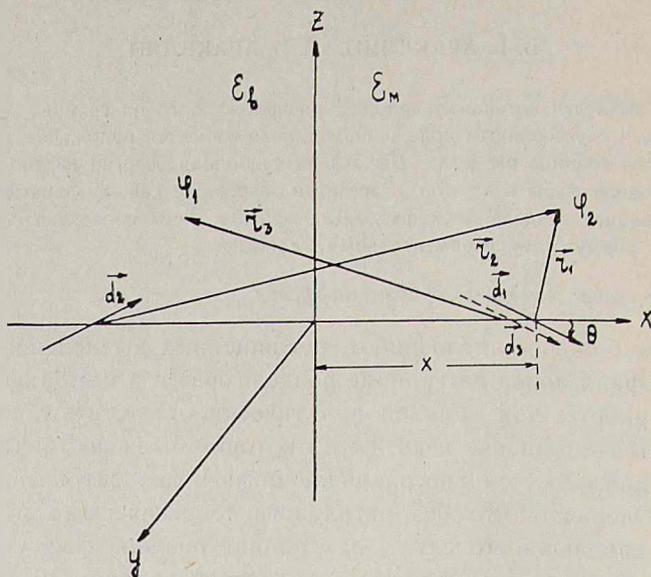


Рис. 1. Схема расположения диполя—оригинала \vec{d}_1 и его изображения на границе раздела фаз. Диполи \vec{d}_1 и \vec{d}_3 находятся в одной точке, но для наглядности на рисунке они изображены раздельно.

Абсолютные величины $|\vec{d}_2|$ и $|\vec{d}_3|$ определим из следующих граничных условий

$$\varphi_1(0) = \varphi_2(0) \quad (3)$$

$$\epsilon_B \left. \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} \right|_{x=0} = \epsilon_M \left. \frac{\partial \varphi_2}{\partial x} \right|_{x=0}. \quad (4)$$

Подставив (1) и (2) в (3) и (4) и решив соответствующую систему уравнений, получаем

$$d_2 = \frac{\epsilon_B - \epsilon_M}{\epsilon_B + \epsilon_M} d_1, \quad (5)$$

$$d_3 = \frac{2\epsilon_B}{\epsilon_B + \epsilon_M} d_1. \quad (6)$$

Сила взаимодействия между диполем \vec{d}_1 и изображением \vec{d}_2 определяется по формуле

$$\vec{F} = \frac{3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_M r^4} \{ [(\vec{d}_1 \cdot \vec{d}_2) - 5(\vec{d}_1 \cdot \vec{n})(\vec{d}_2 \cdot \vec{n})] \vec{n} + [(\vec{d}_2 \cdot \vec{n}) \vec{d}_1 + (\vec{d}_1 \cdot \vec{n}) \vec{d}_2] \}. \quad (7)$$

Учитывая симметрию задачи из (7), имеем

$$F(x) = - \frac{3 \lambda d_1^2}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_M (2x)^4} (1 + \cos^2 \theta), \quad (8)$$

где $\lambda = \frac{\epsilon_B - \epsilon_M}{\epsilon_B + \epsilon_M}$. Заметим, что знак силы F зависит от знака λ . Так, например, если диполь находится в фазе, имеющей меньшую диэлектрическую постоянную, т. е. $\epsilon_M < \epsilon_B$, то $\lambda > 0$, тогда, согласно формуле (8), сила отрицательна, что означает притяжение оригинала к своему изображению. Рассмотренный нами вариант соответствует случаю, когда дипольная молекула находится в мембране, так как для границы раздела вода—мембрана имеем $\epsilon_M \simeq 2$, $\epsilon_B \simeq 78,5$. Следовательно, концентрация диполей на границе должна быть выше, чем в глубине мембранной фазы.

Энергию взаимодействия диполя со своим изображением вычислим по формуле

$$\omega(x, \theta) = \int_x^\infty F(x) dx. \quad (9)$$

Заметим, что мы принимаем $\omega = 0$ при $x = \infty$. Подставив (8) в (9), получим

$$\omega(x, \theta) = - \frac{\lambda d_1^2}{8 \pi \epsilon_0 \epsilon_M (2x)^3} (1 + \cos^2 \theta). \quad (10)$$

Анализ выражения (10) показывает, что имеются два положения равновесия $\theta = 0$ и $\theta = \frac{\pi}{2}$, причем положение, при котором ось диполя перпендикулярна границе раздела фаз, т. е. $\theta = 0$, является устойчивым. Однако тепловые флуктуации постоянно сбивают диполь с этого положения. Поэтому следует вычислить среднюю энергию взаимодействия диполя со своим изображением.

Выражение (10) позволяет оценить область x , в которой оси диполей расположены перпендикулярно границе раздела фаз. Приравняв разность $\omega(x, 0) - \omega\left(x, \frac{\pi}{2}\right)$ тепловой энергии kT , где k —постоянная Больцмана, T —температура, получаем уравнение относительно x . Нетрудно показать, что

$$x \simeq \left(\frac{\lambda d_1^2}{64 \pi \epsilon_0 \epsilon_M kT} \right)^{1/3}. \quad (11)$$

Из (11) следует, что размер области, в которой диполи ориентированы перпендикулярно границе раздела, существенно зависит от дипольного момента d_1 и температуры T , причем с увеличением d_1 область x растет, а с увеличением температуры x уменьшается. Применим формулу (11) для случая с молекулами воды в мембране на границе с водой. Подставив в (11) $\epsilon_B = 78,5$, $\epsilon_M = 2$, $d_1 = 1,85 \text{ D}$, получим $x \simeq 2 \text{ \AA}$. Поскольку размер молекулы воды $\sim 1,35 \text{ \AA}$, то следует, что за счет сил изображения ориентируется один монослой воды.

Вычисление энергетического профиля. Среднюю энергию взаимодействия вычислим обычным способом [3].

$$\bar{\omega}(x) = -kT \ln \int_0^{\pi/2} \exp(-\omega(x, \theta)/kT) \sin \theta d\theta = -kT \ln z(x), \quad (12)$$

где

$$z(x) = \int_0^{\pi/2} \exp(-\omega(x, \theta)/kT) \sin \theta d\theta.$$

Средняя сила взаимодействия определяется по формуле

$$\bar{F}(x) = kT \frac{\partial}{\partial x} (\ln z(x)) = -\frac{\partial \bar{\omega}}{\partial x}. \quad (13)$$

Энергию будем отсчитывать от его значения в глубине фазы 1. Для этого нужно вычислить энергию W_{12} переноса дипольной молекулы из глубины фазы 1 в глубину фазы 2. Воспользуемся результатом работы Кирквуда [7], где было показано, что изменение свободной энергии переноса дипольной молекулы, имеющей дипольный момент d и эффективные размеры a , из вакуума в фазу с диэлектрической проницаемостью ϵ равна

$$W = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(\epsilon - 1)d^2}{(2\epsilon + 1)a^3}. \quad (14)$$

Применив метод термодинамических циклов Борна—Хабера и используя результат (14), получим следующее выражение для энергии переноса

$$W_{12} = \frac{3d_1^2(\epsilon_B - \epsilon_M)}{4\pi\epsilon_0 a^3 (2\epsilon_B + 1)(2\epsilon_M + 1)}. \quad (15)$$

Учитывая (15) и (11), имеем окончательное выражение для энергетического профиля дипольной молекулы в фазе 2 (в единицах kT)

$$\begin{aligned} \bar{W}(x) &= \frac{3d_1^2(\epsilon_B - \epsilon_M)}{4\pi\epsilon_0 a^3 kT (2\epsilon_a + 1)(2\epsilon_M + 1)} - \\ &- \ln \int_0^1 \exp\left(\frac{\lambda d_1^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_M (2x)^3 kT} (1+t^2)\right) dt. \end{aligned} \quad (16)$$

График зависимости (16) представлен на рис. 2 (кр. 1). Для практических целей формула (16) не удобна, поскольку содержит интеграл. Из нее легко получить приближенную формулу:

$$\bar{W}(x) \approx \frac{3d_1^2(\epsilon_B - \epsilon_M)}{4\pi\epsilon_0 a^3 kT (2\epsilon_B + 1)(2\epsilon_M + 1)} - \frac{\lambda d_1^2}{6\pi\epsilon_0 \epsilon_M (2x)^3 kT} \quad (17)$$

Зависимость (17) представлена на рис. 2 (кр. 2), из которого видно, что кривые 1 и 2 практически совпадают. Таким образом, для оценок можно использовать более удобную и простую формулу (17).

Среднее значение силы взаимодействия диполя со своим изображением вычислим по формуле (13), подставив вместо $\bar{\omega}(x)$ выражение (17).

$$\bar{F}(x) = - \frac{\lambda d_0^2}{\pi \epsilon_0 \epsilon_M (2x)^4} \quad (18)$$

Как и следовало ожидать, среднее значение силы \bar{F} лежит между максимальным ($\theta=0$) и минимальным ($\theta = \frac{\pi}{2}$) значениями (как это видно из формулы (8)).

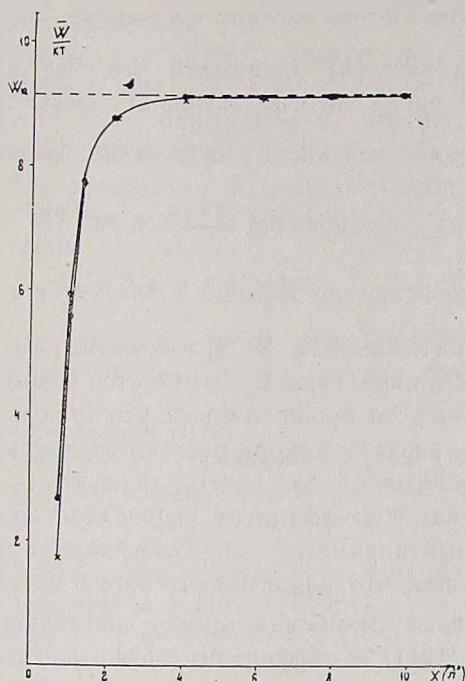


Рис. 2. Энергетический профиль дипольной молекулы (H_2O) на границе раздела фаз с диэлектрическими проницаемостями 78,5 и 2. W_{12} —свободная энергия переноса диполя между фазами (15). $d_1=1,85 \text{ D}$; $a=1,35 \text{ \AA}$ $T=300 \text{ K}$.

Полученные нами формулы позволяют количественно проанализировать данные о транспорте дипольных молекул через биологические и бислойные липидные мембраны (БЛМ). Поскольку в литературе имеется большой экспериментальный материал о транспорте воды, сравнение теоретических формул с экспериментальными данными мы проведем для молекулы воды*.

Принимая, что основной вклад в свободную энергию переноса молекулы воды из водной фазы в *n*-гексадекан дает электростатический эффект для коэффициента распределения K , с учетом (15), мы имеем

$$K = \exp(-W_{12}/kT). \quad (19)$$

* Поскольку в литературе отсутствуют некоторые данные для системы вода—бислой, в расчетах использованы данные для системы вода—*n*-гексадекан. Диэлектрические постоянные БЛМ и *n*-гексадекана близки и $\epsilon \sim 2$.

Подставив в (19) $\varepsilon_0 = 78,5$, $\varepsilon_m = 2$, $d_1 = 1,85 D$, $a = 1,35 \text{ \AA}$, $T = 300$, получаем для $K \sim 9,6 \cdot 10^{-5}$. Эта величина согласуется с литературными данными ($4,2 \cdot 10^{-5}$ [2]).

Из рис. 2 видно, что для молекул воды энергия диполя на глубине 6 \AA практически совпадает с W_{12} . Так как толщина БЛМ обычно $\sim 50 \text{ \AA}$, то W_{12} можно интерпретировать как энергию активации переноса молекулы воды из воды в мембрану. Учитывая, что диэлектрическая проницаемость мембраны $\varepsilon_m \simeq 2$, имеем для $W_{12} = 5,5 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Энергия активации

диффузии воды в *n*-гексадекане составляет $11 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ [5]. Согласно литературным данным, [5] принимаем, что энергия активации диффузии воды в БЛМ равна энергии активации диффузии воды в *n*-гексадекане, $11 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Полная энергия активации транспорта воды через мембрану E_a равна сумме $5,5 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ и $11 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, что составляет

$E_a = 16,5 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Эта величина хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемыми значениями E_a [5, 8]. Заметим, что в зависимости от состава мембраны и температуры E_a изменяется в широком интервале. Вариация диэлектрической проницаемости мембраны, а также учет заряженности границы раздела мембра-раствор позволяют объяснить весь диапазон экспериментально наблюдаемых значений E_a .

Вычисленный нами коэффициент распределения (19) позволяет оценить такой важный параметр, как коэффициент диффузии воды в мембране. Принимаем, что коэффициент распределения для молекул воды на границе вода—мембрана также составляет $\sim 9,6 \cdot 10^{-5}$ (см. оценку по формуле (19)). Коэффициент диффузии оценим по формуле $D = \frac{P \cdot h}{k}$ [5], где P —проницаемость мембраны, а h —ее толщина. Подставив в формулу значения $P = 22 \cdot 10^{-4} \frac{\text{см}}{\text{с}}$ [2] (для лецитиновых мембран) $h \sim 50 \text{ \AA}$, а $K \sim 9,6 \cdot 10^{-5}$, получаем для $D \sim 1,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$. Как и следовало ожидать, эта величина близка к коэффициенту диффузии воды в *n*-гексадекане, $4,16 \cdot 10^{-5} \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$ [5].

Ереванский физический институт ГКИАЭ СССР, ВПЭКТИ
 лаборатория радиационной биофизики

Поступило 24.I 1983 г.

**ԴԻՊՈԼԱՅԻՆ ՄՈՆԵԿՈՒՂՆԵՐԻ ԷՆԵՐԳԵՏԻԿ ՊՐՈՋԵԻՆԸ ԵՐԿՈՒ ՖԱԶԵՐԻ
 ԲԱԺԱՆՄԱՆ ՍԱՀՄԱՆԻ ՎՐԱ**

Վ. Բ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ս. Բ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Հոդվածում ներկայացված է երկու ֆազերի բաժանման սահմանի վրա տեղադրված դիպոլի պոտենցիալը: Ցույց է տրված, որ դիպոլի կայուն դիրքն

այն է, երբ դիպոլի առանցքն ուղղահայաց է բաժանման սահմանին: Հաշված է դիպոլային մոլեկուլի մի ֆազից մյուսին անցնելու ազատ էներգիան: Գտնրված է դիպոլային մոլեկուլի էներգետիկ պրոֆիլը երկու ֆազերի բաժանման սահմանում: Ջրի մոլեկուլի համար կատարված է տեսական բանաձևի համեմատում էքսպերիմենտալ տվյալների հետ:

ENERGETIC PROFILE OF DIPOLE MOLECULES ON THE BORDER OF SEPARATION OF TWO PHASES

V. B. ARAKELIAN, S. B. ARAKELIAN

The dipole potential, located on the border of separation of two phases, has been calculated. The dipole position is stable when the dipole axis is perpendicular to the border of separation. The free energy of dipole molecule transfer from one phase to another, as well as the energetic profile of dipole molecules on the border of separation of two phases are measured. The comparison of theoretical formulae and experimental data is carried out for water molecules.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Айтян С. Х., Духин С. С., Чизмаджев Ю. А. Электрохимия, 13, 779—783, 1977.
2. Ивков В. Г., Берестовский Г. Н. Динамическая структура липидного бислоя. М., 1981.
3. Кубо Р. Статистическая механика. М., 1967.
4. Пастушенко В. Ф., Чизмаджев Ю. А. Биофизика, 24, 3, 458—463, 1981.
5. Fettiplace R., Haydon D. A. Physiological Reviews, 60, 2, 510—550, 1980.
6. Fettiplace R. Biochim. et biophys. acta., 513, 1, 1—10, 1978.
7. Kirkwood J. G. J. chem. Phys., 2, 51, 1934.
8. Lawaczeck R. Ann. Meet. Dtsch. Ges. Biophys., Abstr. Poster. Present. Berlin, 1979.
9. Neumcke B., Läuger P. Biophys., J., 9, 1160—1170, 1969.
10. Parsegian V. A. Annals N. Y., Acad. Sciences, 264, 161—174, 1975.
11. Tien H. T. Bilayer Lipid Membranes Dekker., N. Y., 1974.

«Биолог. ж. Армении», т. XXVI, № 7, 1983

УДК 612.014.4:612.73.74

ОСОБЕННОСТИ КАЛЬЦИЕВОЙ РЕГУЛЯЦИИ АКТИН-МИОЗИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В БЫСТРЫХ И МЕДЛЕННЫХ СКЕЛЕТНЫХ МЫШЦАХ

Б. А. ТИКУНОВ

Изучены флуоресцентные свойства и реакция суперпреципитации нативного и десенситизированного актомиозина из разных типов скелетных мышц белых крыс. Выявлены существенные различия в кинетике суперпреципитации, а также в характере модуляции ее скорости и максимума собственной флуоресценции актомиозина быстро- и медленносокращающихся мышц ионами Са. Предполагается, что в актомиозине