

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ИОНА В МЕМБРАНЕ, РАЗДЕЛЯЮЩЕЙ НЕСИММЕТРИЧНЫЕ РАСТВОРЫ

В. Б. АРАКЕЛЯН

Ереванский физический институт ГКАЭ СССР

Вычислены потенциал и энергия иона в мембране, которая разделяет два раствора с разными ионными силами. Показано, что неравенство ионных сил по обе стороны мембраны приводит к тому, что энергетический барьер иона в мембране становится несимметричным.

Հաշված են իոնի պոտենցիալը և էներգիան թաղանթում, որը բաժանում է անբարձր իոնային ուժերով երկու լուծույթները: Ծայր է արված, որ իոնային ուժերի անհավասարությունը թաղանթի երկու կողմերում բերում է այն բանին, որ իոնի էներգետիկ անցիպետը թաղանթում դառնում է ոչ սիմետրիկ:

The potential and the energy of the ion in the membrane, dividing two solutions with different ionic strength have been calculated. It has been shown that the difference in the ionic strength on both sides of the membrane brings to the asymmetry of the ionic energy barrier.

Мембрана—ионный транспорт.

При описании транспорта ионов важно знать энергию иона в мембране. Расчеты электростатической энергии иона в мембране проведены для случаев, когда мембрана разделяет симметричные растворы [1], сделаны также приближенные расчеты, где растворы электролитов заменены диэлектриками [2, 3]. В последнем случае задача решается довольно простым методом электростатических изображений. Однако очевидно, что в реальных условиях, как правило, реализуется случай, когда по обе стороны мембраны находятся электролиты, имеющие разную ионную силу. По этой причине следует вычислить энергию иона для общего случая несимметричных электролитов. Для вычисления энергии иона в мембране вначале следует определить потенциал иона, помещенного в произвольную точку внутри мембраны. Для этого нужно решить следующую систему уравнений

$$\Delta\Phi_1 = \kappa_1^2 \Phi_1, \tag{1}$$

$$\Delta\Phi_2 = -\frac{q_1 \delta(r-r_0)}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{м}}}, \tag{2}$$

$$\Delta\Phi_3 = \kappa_2^2 \Phi_3, \tag{3}$$

где Φ_1 , Φ_3 —потенциалы в растворах, где дебаевские длины экранирования равны κ_1^{-1} и κ_2^{-1} соответственно; Φ_2 —потенциал в мембране; ϵ_0 , $\epsilon_{\text{м}}$ —диэлектрические проницаемости вакуума и мембраны соответственно; q_1 , r_0 —заряд и координата иона внутри мембраны. К уравнениям (1—3) следует добавить следующие граничные условия

$$\Phi_1 = \Phi_2, \quad z = -\frac{\delta}{2}, \tag{4}$$

$$\epsilon_2 \frac{\partial \Phi_1}{\partial z} = \epsilon_m \frac{\partial \Phi_2}{\partial z}, \quad z = \frac{a}{2} \quad (5)$$

$$\Phi_2 = 0, \quad z = \frac{a}{2} \quad (6)$$

$$\epsilon_m \frac{\partial \Phi_1}{\partial z} = \epsilon_1 \frac{\partial \Phi_3}{\partial z}, \quad z = \frac{a}{2} \quad (7)$$

где a — толщина мембраны, ϵ_m — диэлектрическая проницаемость растворов. Учитывая, что в глубине растворов потенциалы равны нулю, т. е. $\Phi_1(z = -x) = 0$, $\Phi_2(z = x) = 0$, решения уравнений (1–3) будем искать в виде

$$\Phi_1 = \frac{Q_1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_2} \int_0^{\infty} E(k) \exp\{z \sqrt{k^2 + x_1^2}\} J_0(k|\rho - z_1|) dk, \quad (8)$$

$$\Phi_2 = \frac{Q_1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \int_0^{\infty} \left\{ \exp(-kz - z_1) + C(k) \exp(kz) \right\} \times \\ \times D(k) \exp(-kz) J_0(k|\rho - z_1|) dk, \quad (9)$$

$$\Phi_3 = \frac{Q_1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1} \int_0^{\infty} V(k) \exp\{-z \sqrt{k^2 + x_1^2}\} J_0(k|\rho - z_1|) dk, \quad (10)$$

$$|\rho - z_1| = ((x - x_1)^2 + (y - y_1)^2)^{1/2},$$

где J_0 — функция Бесселя; $E(k)$, $C(k)$, $D(k)$, $V(k)$ — неизвестные функции. После подстановки Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 в граничные условия (4–7) получаем систему уравнений, из которых после громоздких вычислений получим следующие значения для $V(k)$, $C(k)$, $E(k)$, $D(k)$:

$$V(k) = \frac{2k \exp(a) \sqrt{k^2 + x_1^2} \beta}{1 - k^2 + x_1^2 \nu_+ - k^2 \nu_-}, \quad (11)$$

$$C(k) = \frac{(1 - \sqrt{k^2 + x_1^2} - kz) \exp(-ak/2) \beta}{1 - k^2 + x_1^2 \nu_+ - k^2 \nu_-}, \quad (12)$$

$$E(k) = \frac{2k \exp(a) \sqrt{k^2 + x_1^2} (k) \beta}{1 - k^2 + x_1^2 - k^2} \left\{ \exp(-kz) - \right. \\ \left. - \frac{(1 - \sqrt{k^2 + x_1^2} - kz) \exp(-ak/2) \beta}{1 - k^2 + x_1^2 \nu_+ - k^2 \nu_-} \right\}, \quad (13)$$

$$D(k) = \frac{(1 - \sqrt{k^2 + x_1^2} - kz) \exp(-ak/2) \left\{ \exp(-kz) - \right. \\ \left. - \frac{(1 - \sqrt{k^2 + x_1^2} - kz) \exp(-ak/2) \beta}{1 - k^2 + x_1^2 \nu_+ - k^2 \nu_-} \right\}}{(1 - k^2 + x_1^2 - k^2) \exp(ak/2)}, \quad (14)$$

$$\beta = \left(\operatorname{ch} k \left(\frac{a}{2} - z_1 \right) \right) \nu_- + \left(\operatorname{sh} k \left(\frac{a}{2} - z_1 \right) \right) \nu_+, \quad \bar{z} = z_1/z_2$$

$$\varphi_2 = \sqrt{k^2 + \kappa_1^2 - \kappa_2^2} \exp(-\kappa_1 z) \pm (\sqrt{k^2 + \kappa_1^2 + \kappa_2^2}) \exp(\kappa_2 z).$$

Заметим, что в выражении для потенциала в мембране Φ_2 три слагаемых. Первое слагаемое, содержащее $\exp(-\kappa_1(z-z_1))$, соответствует потенциалу собственно самого иона (Φ_{21}), два других же слагаемых отвечают вкладу в потенциал от поляризованных зарядов на границе мембрана—раствор электролита (Φ_{2n}). Для удобства дальнейших вычислений представим потенциал в мембране в виде

$$\Phi_2 = \Phi_{2q_1} + \Phi_{2n}. \quad (15)$$

Определим энергию взаимодействия иона с поляризованными зарядами по формуле

$$W_n = \int_{z_1}^{z_2} \Phi_{2n}(z=z_1, \rho=\rho_1) dq_1. \quad (16)$$

В формуле (16) $\Phi_{2n}(z=z_1, \rho=\rho_1)$ —потенциал поляризованных зарядов в точке, где находится заряд q_1 . После несложных преобразований интеграл (16) можно привести к виду

$$W_n = \frac{q_1^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m a} \int_0^{\infty} \frac{(\alpha_1\alpha_2 \exp(t) (\exp(2tz_1/a) + (\alpha_2/\alpha_1) \exp(-2tz_1/a)) - 1) / (\alpha_1\alpha_2 \exp(2t) - 1) dt, \quad (17)$$

$$z_{1,2} = \frac{\sqrt{t^2 + (z_{1,2}a)^2} + tz_{1,2}}{\sqrt{t^2 + (z_{1,2}a)^2} - tz_{1,2}}.$$

Для получения энергетического профиля иона в мембране к (17) следует прибавить энергию переноса иона из глубины водной фазы в мембранную [2]

$$W_{sm} = \frac{q_1^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_m} \left(\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_1} \right), \quad (18)$$

где r —радиус иона. Таким образом, электростатическая энергия иона в мембране имеет вид

$$W_{(12)} = W_{sm} + W_n(z_1). \quad (19)$$

Допустим, что ионные силы растворов по обе стороны мембраны одинаковы, т. е. $\alpha_1 = \alpha_2$, а следовательно, и $\alpha_1 = \alpha_2$. Это обстоятельство приводит к тому, что в (17) под интегралом появляется четная функция от z_1 , это в свою очередь приводит к тому, что энергетический профиль иона в мембране (19) становится симметричным относительно оси, проходящей по середине мембраны. Этот результат хорошо известен в литературе [1]. Однако, если $\alpha_1 \neq \alpha_2$, т. е. когда $\alpha_1 \neq \alpha_2$, то легко показать, исходя из (17) и (19), что энергетический профиль иона в мембране становится уже не симметричным. Численный расчет энергетического барьера по формуле (19) с учетом (17) и (18) показывает, что несимметрия энергетического барьера проявляется в том, что энергетический профиль иона в мембране вблизи границы с раствором, имеющим большее значение ионной силы, несколько ниже по сравнению с профилем у границы раздела с раствором, имеющим меньшее значение ионной силы.

Для случаев $\kappa_1^{-1} = 10 \text{ \AA}^0$, $\kappa_2^{-1} = 100 \text{ \AA}^0$, $r = 2 \text{ \AA}^0$, $a = 50 \text{ \AA}^0$, $\epsilon_s = 2$, $\epsilon_w = 78.5$ несимметрии порядка $\approx 1,5\%$.

В заключение отметим, что при расчете энергии переноса иона из раствора в мембрану (18) следовало бы учесть вклад электростатической энергии взаимодействия центрального иона с ионной атмосферой, которая равна

$$W_{el} = - \frac{q_1^2 \kappa}{12 \pi \epsilon_0 a} \quad (20)$$

Однако, как показывают оценки, этот вклад мал. Для случая $\kappa_1^{-1} = 10 \text{ \AA}^0$, $\epsilon_s = 78,5$ формула (20) дает для $W_{el} \approx 0,73 \text{ ккал}$, что намного меньше W_m , которая при $\epsilon_s = 2$ и $r = 2 \text{ \AA}^0$ равна $\approx 6,5 \text{ ккал}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айгян С. Х., Духин С. С., Чизмаджев Ю. А. Электрохимия 13, 6, 779—783, 1977.
2. Neumcke B., Langer P. Biophys. J., 9, 9, 1160—1170, 1969.
3. Parsegian V. A. Ann. N. Y. Acad. Sci., 264, 161—174, 1975.

Поступило 6.XII 1989 г.

Биол. ж. Армении, № 1, (43), 1990

УДК 577.323

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕМБРАННЫХ РНК-СВЯЗЫВАЮЩИХСЯ БЕЛКОВ С дсРНК

А. Г. ГАБРИЕЛЯН, К. А. БАКУНЦ, Р. А. ЗАХАРЯН

Институт экспериментальной биологии АН АрмССР, Ереван

Методами КД-спектроскопии и термальной денатурации (тонкой структуры кривой плавления) показано образование комплекса между РНК-связывающимися белками мембранной фракции мозга крысы и дсРНК. Влияние двух главных фракций белков на ДКП дсРНК различно.

ՔԴ-սպեկտրոսկոպիայի և ջերմային բևեռման (խզման կորերի նորր կառուցվածքի) մեթոդներով ցույց է տրվել կոմպլեքսի առաջացումը առևտրի գլխուղեղի թաղանթային ֆրակցիայի ՌՆԲ-կապող սպիտակուտների և ճեժ-ի միջև: Սպիտակուտների երեւի դերակար ֆրակցիաների ազդեցությունը ՌՆԲ-ի ԼԳԿ-ի վրա տարբեր է:

By CD-spectroscopy and thermal denaturation (fine structure of melting curves) techniques it has been shown by the complex formation between RNA-binding proteins of membrane fraction of the rat brain and dsRNA. The influence of two main fractions of proteins on dsRNA differential melting curves is different.

дсРНК—мембранные белки—кривые плавления высокого разрешения.

Двуцепочечные РНК известны как индукторы интерферона, стимуляторы первичного и вторичного иммунных ответов, модуляторы ряда био-

Сокращения дсРНК—двуцепочечные РНК; ДКП—дифференциальные кривые плавления.