

УДК 57.043

МОЛЕКУЛЯРНА БІОФІЗИКА

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФЛУКТУАЦИЙ КОНФИГУРАЦИИ БИОМАКРОМОЛЕКУЛЫ В ВЯЗКОЙ СРЕДЕ.

А.И. Осецкий

Институт проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины

Харьков, ул. Переяславская, 23, 310015

Поступила в редакцию 19 мая 1998 г.

В данной работе сформулирована физико-математическая модель, позволяющая вычислить вероятность флуктуационного изменения конфигурации длинной линейной макромолекулы и учитывающая влияние вязкости среды, в которой взвешены макромолекулы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: макромолекула, конфигурация, флуктуация, вязкость.

Как известно, классическая статистическая физика изучает те явления и закономерности, которые определяются движением частиц как целого, то есть частицы рассматриваются как бесструктурные. Поэтому классическая статистическая физика непригодна для описания броуновского движения, например, длинных линейных макромолекул, обладающих внутренней структурой (конфигурацией) с бесконечным числом степеней свободы.

Для того, чтобы изучить особенности броуновского движения малых подсистем с внутренней структурой в конденсированных средах, рассмотрим простую модель: броуновское движение линейной макромолекулы, взвешенной в окружающем ее вязком растворе. В качестве модели такой макромолекулы рассмотрим взвешенную в растворителе однородную длинную упругую нить с круговым поперечным сечением. Ради простоты форму этой нити в отсутствие деформации будем считать прямолинейной. Тепловое движение упругой нити сопровождается изменением ее формы, и, следовательно, деформацией. Предположим, что эта деформация происходит в плоскости (x, y) , ось x совпадает с линией недеформированной нити, один из ее концов расположен в начале координат $x = 0, y = 0$, а второй конец недеформированной нити - в точке $x = L, y = 0$. Пренебрегая движением упругой нити как целого, будем считать, что при ее тепловом движении она подвергается лишь слабому изгибанию.

Поперечные колебания упругой нити в приближении слабого изгиба описываются функцией только двух переменных $(x$ и $t)$:

$$y = y(x, t), \quad 0 \leq x \leq L.$$

Будем далее рассматривать взвешенную в растворе упругую нить как броуновскую частицу с внутренней структурой $y = y(x, t)$. В соответствии с общим подходом, принятым при теоретическом описании броуновского движения [1,2], считаем, что на колеблющуюся упругую нить действует, во-первых, стоковая сила трения со стороны окружающего раствора $F_{\text{тр}} = -\mu\gamma \frac{\partial y}{\partial t}$, (γ - так называемый коэффициент трения) и, во-вторых, случайная сила Ланжевена $\mu F_{\text{л}}(x, t)$. Коэффициент трения, отнесенный к единице длины прямолинейной нити, движущейся перпендикулярно

своей оси, в случае малых чисел Рейнольдса, то есть при больших значениях вязкости, определяется равенством [3]:

$$\gamma = \frac{8\pi\eta}{\mu[\ln(L/r) + 0,5]} \quad (1)$$

где η - динамическая вязкость раствора, в котором взвешена броуновская частица.

Уравнение поперечных колебаний упругой прямолинейной нити с учетом указанных сил, очевидно, имеет вид:

$$\mu \frac{d^2 y}{dt^2} + EI \frac{d^4 y}{dx^4} + \mu \gamma \frac{dy}{dt} = \mu F_{\text{Л}}(x,t) \quad (2)$$

Если среда, окружающая макромолекулу, сама по себе находится в состоянии термодинамического равновесия, то генерируемый ею случайный ланжевенский источник имеет гауссову плотность распределения вероятностей

$$P_F [F(x,t)] = \exp \left[- \frac{1}{2DL} \int_0^L \int_0^t [F_{\text{Л}}(x,t)]^2 dx dt \right] \quad (3)$$

где DL представляет собой второй момент силы Ланжевена как случайной функции координаты x и времени $\langle F_{\text{Л}}(x,t)^2 \rangle$. При этом среднее значение случайной силы равно нулю.

Рассмотрим, как это сделал Фейнман [4], вероятность того, что в момент времени t конфигурация упругой нити есть $y = y(x,t)$. Эта вероятность в отличие от случая классической статистики является не функцией, а функционалом $P[y(x,t)]$, который определен на отрезке $0 \leq x \leq L$. Вероятность того, что конфигурация упругой нити описывается совокупностью функций класса A определяется интегралом по траекториям

$$W[y(x,t) | A] = \int_A P[y(x,t)] Dy(x,t) \quad (4)$$

где интегрирование выполняется по всем функциям класса A . Уравнение движения (2) связывает конфигурацию упругой нити $y(x,t)$ и силу Ланжевена $\mu F_{\text{Л}}(x,t)$, то есть для каждой функции $F_{\text{Л}}(x,t)$ существует однозначно связанная с нею функция $y(x,t)$. Следовательно, вероятность обнаружить упругую нить с заданной конфигурацией $y(x,t)$ такова же, как и вероятность соответствующей функции $F_{\text{Л}}(x,t)$, то есть [4]:

$$W = P[y(x,t)] Dy(x,t) = P_F [F_{\text{Л}}(x,t)] DF_{\text{Л}}(x,t) \quad (5)$$

Якобиан преобразования от $Dy(x,t)$ к $DF_{\text{Л}}(x,t)$ считаем равным единице. Подставляя в (5) вместо $F_{\text{Л}}(x,t)$ величину, которая располагается в левой части уравнения движения (2), имеем

$$P[y(x,t)] = \text{const } P_F \left(\frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{EI}{\mu} \frac{d^4 y}{dx^4} + \gamma \frac{dy}{dt} \right) \quad (6)$$

При больших значениях вязкости, когда преимущественный вклад в показатель экспоненты вносят члены, которые содержат в качестве множителя коэффициент трения γ , получаем после несложных преобразований

$$P[y(x,t)] = \exp \left\{ - \frac{\gamma L}{2DL} \int_0^t \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 dx - \frac{EI}{2\mu} \int_0^t \left(\frac{d^2y}{dx^2} \right)^2 dx + \int_0^t \int_0^L [\gamma \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 + 2 \frac{d}{dx} \left(\frac{d^3y}{dx^3} \frac{dy}{dt} - \frac{d^2y}{dx^2} \frac{d^2y}{dx dt} \right) y] dt dx \right\} \quad (7)$$

Интеграл

$$\int_0^t \int_0^L \left(\frac{d}{dx} \left(\frac{d^3y}{dx^3} \frac{dy}{dt} - \frac{d^2y}{dx^2} \frac{d^2y}{dx dt} \right) y \right) dt dx$$

равен нулю, так как на концах свободно плавающей нити изгибающий момент и поперечная сила, пропорциональные соответственно $\frac{d^2y}{dx^2}$ и $\frac{d^3y}{dx^3}$, равны нулю в каждый момент времени.

Допустим, что макромолекула в целом (то есть центр ее массы) движется так, что выполняется соотношение Эйнштейна [5], связывающее интенсивность ланжевеновского источника D с абсолютной температурой T и диссипативным фактором

$$\frac{\gamma}{D} = \frac{\mu L}{kT} \quad \text{и} \quad \mu L \langle v_c^2 \rangle = kT$$

где $\langle v_c^2 \rangle$ - скорость движения центра массы макромолекулы. Тогда

$$P[y(x,t)] = \exp \left\{ - \frac{1}{2kT} \int_0^t \int_0^L \mu v^2 dx - \frac{EI}{2kT} \int_0^t \int_0^L H^2 dx - \frac{\mu \gamma}{2kT} \int_0^t \int_0^L v^2 dt dx \right\} \quad (8)$$

где учтено, что $\frac{d^2y}{dx^2} = H(x,t)$ - кривизна упругой нити в точке x в момент времени t .

Величина

$$\frac{EI}{2} \int_0^L H^2 dx$$

представляет собой свободную энергию деформации слабо изогнутой упругой нити. Если в начальный момент времени упругая нить находилась в недеформированном неподвижном состоянии, то вероятность флуктуационного изменения ее конфигурации, очевидно, определяется выражением

$$P[y(x,t)] = \exp \left\{ - \int_0^L \frac{\mu v^2}{2kT} dx - \frac{EI}{2kT} \int_0^L H^2 dx - \frac{1}{2kT} \int_0^t \int_0^L \mu \gamma \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 dt dx \right\} \quad (9)$$

Первые два слагаемых под экспонентой по абсолютной величине представляют собой, как известно, минимальную работу, которую требуется произвести, чтобы перевести упругую нить в данное микроскопическое состояние с заданной конфигурацией и скоростями движения составляющих ее частиц в единицах kT . Следовательно, формулу (9) можно представить в виде

$$P[y(x,t)] = \exp \left[- \frac{R_{\min}}{2kT} - \frac{1}{2kT} \int_0^t \int_0^L \mu \gamma v^2 dt dx \right] \quad (10)$$

Функционал под знаком экспоненты состоит из двух слагаемых, первое из которых не зависит от "траектории" процесса, а зависит лишь от его конечных точек, а второе зависит от траектории. Вынося за знак интегрирования по траекториям в (5) не зависящий от траектории множитель, получаем

$$W = \exp \left\{ - \frac{1}{2kT} \int_0^L \mu v^2 dx \right\} - \frac{EI}{2kT} \int_0^L H^2 dx \left\} \times \int \left[\frac{\mu \gamma}{2kT} \int_0^t \int_0^L v^2 dt dx \right] Dy(x,t) \quad (11)$$

Следуя алгоритму, разработанному Р.Фейнманом [1], преобразуем интеграл

$$\int \left[\frac{\mu \gamma}{2kT} \int_0^t \int_0^L v^2 dt dx \right] Dy(x,t)$$

таким образом, чтобы выделить в нем часть, не зависящую от траектории, а зависящую только от конечных точек, и другую часть, зависящую от траектории, но не зависящую от конечных точек функционала, стоящего под знаком экспоненты в (8). Таким образом находим

$$W = C \exp \left\{ - \frac{1}{2kT} \int_0^L \mu v^2 dx \right\} - \frac{EI}{2kT} \int_0^L H^2 dx \left\} + \left[\frac{\mu \gamma}{2kTt} \int_0^t \int_0^L (\Delta y)^2 dx \right] \quad (12)$$

где

$$C = \int \exp \left[- \frac{\mu \gamma}{2kT} \int_0^t \int_0^L (\Delta y)^2 dt dx \right] Dy(x,t)$$

Наличие "диссипативной" добавки в выражении (12) приводит к тому, что зависимость частоты перехода малой подсистемы через потенциальный барьер в области больших значений вязкости окружающей линейные макромолекулы среды в определенных ситуациях отклоняется от закона Аррениуса и начинает экспоненциально сильно зависеть от вязкости среды η .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М. Наука, 1982. 608с.
2. Куни Ф.М. Статистическая физика и термодинамика. М. Наука, 1981. 352с.
3. Хаппель Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольда. М. Мир, 1976. 630с.
4. Фейнман Р., Хибс А. Квантовая механика и интегралы по траекториям. М. Мир, 1968. 382с.
5. Эйнштейн А. Новое определение размеров молекул. Сб. научн. трудов. М. Наука, 1965. Т.3. С.75-91.