

УДК 532.783

Е. М. Аверьянов

ЛОКАЛЬНОЕ ПОЛЕ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ БИОМОЛЕКУЛ В АНИЗОТРОПНЫХ СРЕДАХ

LOCAL FIELD AND POLARIZABILITY OF BIOMOLECULES IN ANISOTROPIC MEDIA

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского Отделения РАН,
660036 Красноярск, Россия. E-mail: aver@iph.krasn.ru

С использованием дисперсионных зависимостей показателей преломления в видимой области для анизотропных пленок, образованных макромолекулами полиглутамата и ДНК, впервые получены экспериментальные значения компонент L_j и f_j для тензоров Лорентца и локального поля световой волн для подобных сред. Данные параметры локального поля отвечают ограничениям снизу на среднее значение $\bar{\gamma}$ и анизотропии $\Delta\gamma$ поляризуемости макромолекул в пленке. Эти ограничения отражают изменение тензора поляризуемости за счет межмолекулярных взаимодействий для макромолекул в анизотропной пленке относительно изотропного раствора. Дано сравнение полученных результатов со следствиями используемых в литературе моделей локального поля для анизотропных биомолекулярных сред.

Ключевые слова: анизотропные биомолекулярные среды, локальное поле, межмолекулярные взаимодействия, поляризуемость биомолекул.

Using the data on dispersion of the refractive indices in the visible range for anisotropic films composed of polyglutamate and DNA macromolecules, the experimental values of the components L_j for the Lorentz tensor and the components f_j for the tensor of the local field of a light wave were obtained for the first time for such media. These local-field parameters correspond to limitations from below on the mean value $\bar{\gamma}$ and anisotropy $\Delta\gamma$ of the polarizability of macromolecules in the film. The limitations reflect the change of the polarizability tensor due to anisotropic intermolecular interactions in anisotropic film relative to isotropic solution. The obtained results have been compared with consequences of the local-field models used in literature for anisotropic biomolecular media.

Key words: anisotropic biomolecular media, local field, intermolecular interactions, polarizability of biomolecules.

Введение

Как известно, конденсированные фазы биологических макромолекул (липидов, полипептидов и белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов) в конденсированных средах образуют структуры, подобные нематической, холестерической или смектической А и В фазам каламитных жидких кристаллов (ЖК) [1 – 5], а также структуры (колумнарная гексагональная фаза ДНК [4]), подобные колоночным фазам $Col_{h(o,d)}$ дискотических ЖК. Самоорганизация молекул в такой анизотропный ансамбль с достаточно

плотной упаковкой сопровождается влиянием анизотропных межмолекулярных взаимодействий ближнего и дальнего порядков на молекулярные свойства (восприимчивости разного ранга), характеризующие отклик молекул на внешние воздействия и их адаптацию к изменяющемуся окружению. Восприимчивостью низшего порядка и синтетической характеристикой адаптационных свойств молекулы является тензор её эффективной поляризуемости γ [6], изменение которого в анизотропной среде отражает изменение межмолекулярных взаимодействий, а также поляризации, электронных свойств и конформации молекул в процессе их самоорганизации [7, 8]. Изменение γ влияет на химическую, биологическую активность молекул и их функциональные свойства [6]. В этой связи для физики, химии и биологии представляет интерес изменение тензора поляризуемости макромолекул γ в анизотропных средах в зависимости от их фазового состояния, структурных особенностей ближнего и дальнего порядков, характера и степени упорядоченности молекул, термодинамических условий и других факторов [7, 8].

Наиболее прямым и точным методом определения компонент тензора γ для одноосных молекулярных сред является рефрактометрия, в рамках которой используется связь

$$\varepsilon_j(\omega) = 1 + 4\pi N f_j(\omega) \gamma_j(\omega) \quad (1)$$

компонент ε_j диэлектрической проницаемости с усредненными по ансамблю компонентами γ_j поляризуемости молекул для световых волн, поляризованных вдоль ($j = \parallel$) и нормально ($j = \perp$) оптической оси \mathbf{n} (N – число молекул в единице объема). Компоненты $f_j = 1 + L_j(\varepsilon_j - 1)$ тензора локального поля связывают локальное поле $E_j^{(loc)}(\omega) = f_j(\omega)E_j(\omega)$ световой волны, действующее на молекулу, с макроскопическим полем $E_j(\omega)$ световой волны в среде. В области прозрачности среды $\varepsilon_j = n_j^2$, n_j – показатели преломления, L_j – компоненты тензора Лорентца ($\text{Sp}L = 1$). Информация об ориентационной упорядоченности молекул и их свойствах заключена в определяемых из (1) компонентах γ_j , зависящих от значений f_j , L_j . Для статистически-одноосных макромолекул с продольной осью \mathbf{l} , тензор поляризуемости γ характеризуется продольной (γ_l) и поперечной (γ_t) компонентами или средним значением $\bar{\gamma} = (\gamma_l + 2\gamma_t)/3$ и анизотропией $\Delta\gamma = \gamma_l - \gamma_t$. Для объективного определения величин $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma$ необходимы компоненты L_j , полученные из экспериментальных данных без априорных предположений о свойствах тензоров γ , L и f , поскольку такие предположения предопределяют значения L_j , f_j и получаемые из (1) величины $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma$.

Однако для анизотропных полимерных и, в частности, биополимерных сред в литературе используются модели локального поля, основанные на произвольных предположениях, не имеющих теоретического или экспериментального обоснования и приводящих к нефизическим следствиям из оптических и спектральных данных [7]. В качестве примеров можно отметить использование величины [9 – 12]

$$\bar{\gamma}_H = \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi N(\bar{\varepsilon} + 2)} \quad (2)$$

вместо $\bar{\gamma}$, использование изотропного тензора $f_V = (\bar{\varepsilon} + 2)/3$ [9 – 12] и модели сферической полости Лорентца ($L_j = 1/3$) [13 – 16]. Здесь $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$.

В последнее время стало возможным объективное исследование изменений γ в одноосных молекулярных средах в рамках рефрактометрии благодаря новому методу

экспериментального определения компонент L_j для таких сред без априорных предположений о ненаблюдаемых параметрах молекул (размерах, форме, конформации, поляризуемости, электронных свойствах) или свойствах тензоров L, f [17]. Данный метод был проверен и подтвержден для объектов (каламитных нематиков и смектиков А [7, 17], дискотика Col_{ho} [7, 18], анизотропных полимерных пленок [7, 19]) с известными экспериментальными значениями L_j из независимых спектральных исследований, а также реализован для широкого круга новых объектов: холестерических ЖК [20], свободно-подвешенных пленок смектика А, гексатических смектиков В, бислойных липидных мембран, гребнеобразного ЖК-полимера с каламитными мезогенными фрагментами [21], сопряженных проводящих полимеров [21, 22] и пленок Лэнгмюра-Блоджетт нанометровых толщин [21, 23].

Целями настоящей работы являются: использование метода [17, 21] для определения компонент L_j в анизотропных пленках модельного полипептида (сополимер полиглутамат) и ДНК; выяснение ограничений, налагаемых на параметры $\bar{\gamma}, \Delta\gamma$ макромолекул образованием пленки и межмолекулярными взаимодействиями в ней; сравнение полученных результатов со следствиями отмеченных выше моделей локального поля для анизотропных биомолекулярных сред. Во втором разделе статьи кратко описана методика определения компонент L_j . Третий раздел включает обсуждение полученных параметров локального поля. В заключении кратко суммированы основные результаты работы и их следствия для эволюции анизотропных биомолекулярных ансамблей.

Определение компонент L_j для оптически-положительных сред

Рассмотрим оптически-одноосную диэлектрическую среду с отсутствием зависимости $\epsilon_j(\mathbf{r})$ от пространственной координаты \mathbf{r} . Будем полагать образующие среду молекулы одноосными со статистически-одноосным дальним порядком молекулярных осей \mathbf{l} относительно оптической оси среды \mathbf{n} . Одноосное приближение для тензора γ отвечает жесткоцепным спиральным макромолекулам полиглутамата и ДНК с осью \mathbf{l} вдоль оси спирали [24]. Оптический знак пленки определяется знаком анизотропии $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ или $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$. Знак $\Delta\epsilon$ совпадает со знаком $S\Delta\gamma = \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$, где $S = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2$ – параметр ориентационного порядка молекулярных осей \mathbf{l} относительно оси \mathbf{n} , θ – угол между осями \mathbf{l} и \mathbf{n} , скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по молекулярному ансамблю. Значения $0 < S < 1$ и $-0,5 < S < 0$ характеризуют соответственно аксиальную (O_A) и плоскостную (O_P) ориентации молекул относительно \mathbf{n} . Оптический знак пленки зависит от знаков величин S и $\Delta\gamma$. Одному знаку пленки могут отвечать несколько типов молекул и образуемых ими структур. Отметим их, не ограничиваясь для полноты картины одноосными молекулами.

Оптически-положительным пленкам соответствуют следующие сочетания:

1. $S > 0, \Delta\gamma > 0$. К этому классу относятся каламитные нематики, холестерики (квазинематический слой), смектики А и В; пленки Лэнгмюра-Блоджетт со структурой нематика или смектика А; клеточные мембраны; полимерные пленки, ориентированные на одноосных подложках или одноосно-растянутые, с аксиальной ориентацией жестко- или гибко-цепных макромолекул; гребнеобразные ЖК-полимеры с боковыми каламитными мезогенными фрагментами, одноосно ориентированными своими продольными осями \mathbf{l}_m вдоль внешнего поля $\mathbf{E} \parallel \mathbf{n}$.
2. $S < 0, \Delta\gamma < 0$. Данная ситуация характерна для пленок ДНК с плоскостной ориентацией макромолекул; для гребнеобразных полимеров с боковыми дискообразными

фрагментами, ориентированными своими плоскостями параллельно внешнему полю $E \parallel n$.

Оптически-отрицательным пленкам отвечают следующие варианты:

1. $S > 0$, $\Delta\gamma < 0$. Представителями этого класса являются дискоидные нематики, холестерики (квазинематический слой) и колоночные дискотики $Col_{h(o,d)}$; колумнарная гексаго-нальная фаза ДНК; пленки ДНК с аксиальной ориентацией макромолекул.
2. $S < 0$, $\Delta\gamma > 0$. Это выполняется для полимерных пленок с плоскостной ориентацией жестко- или гибко-цепных макромолекул, получаемой при растяжении аморфной пленки в двух взаимно-перпендикулярных направлениях в плоскости пленки, либо при центробежном растекании капли раствора полимера по поверхности вращающейся подложки (the spin-coating technique, SCT), либо при выравнивании гелевого раствора полимера по поверхности подложки с помощью лопатки-скребка (the doctor blading technique, DBT); для одноосно-растянутых пленок гребнеобразных полимеров с боковыми каламитными фрагментами, жестко связанными с основной цепью и ориентированными своими осями I_m перпендикулярно основной цепи, которая преимущественно ориентирована вдоль направления вытяжки; для гребнеобразных полимеров с боковыми каламитными фрагментами, нежестко связанными с основной цепью и ориентированными своими осями I_m преимущественно в плоскости пленки, получаемой с использованием технологий SCT или DBT.

Методика определения компоненты L_{\perp} ($L_{\parallel} = 1 - 2L_{\perp}$) по известным зависимостям показателей преломления $n_j(\lambda)$ от длины световой волны λ в видимой области прозрачности пленки зависит от оптического знака среды [21, 22] и для исследуемых здесь оптически-положительных пленок состоит в следующем. Используются параметры $\bar{\epsilon}$, $Q = \Delta\epsilon/(\bar{\epsilon} - 1)$ и зависящие от них величины

$$\begin{aligned} r_0 &= 1 - \frac{2Q^2(\bar{\epsilon} - 1)}{3(3 + Q)(\bar{\epsilon} + 2)}, & b &= \frac{3(\bar{\epsilon} - 1)}{4\pi N\bar{\gamma}(\bar{\epsilon} + 2)} - r_0, \\ b_1 &= \frac{2r_0Q^2}{(3 - Q)(3 + 2Q)}, & b_2 &= b_1[(6 + Q)/Q]^2. \end{aligned} \quad (3)$$

При заданном состоянии пленки, характеризуемом индексом T , эти величины являются функциями T , а искомое значение $L_{\perp}(T)$ связано с ними выражением [25]

$$L_{\perp} = L_{\perp k} - \frac{(\bar{\epsilon} + 2)}{12(\bar{\epsilon} - 1)} \left[(b_1 b_2)^{1/2} - b - [(b_1 - b)(b_2 - b)]^{1/2} \right]. \quad (4)$$

Знак $\Delta f = f_{\parallel} - f_{\perp}$ совпадает со знаком b , а значение $L_{\perp k} = (3 + 2Q)/[3(3 + Q)]$ отвечает условиям $b = \Delta f = 0$. Функция $b(\lambda, T)$ зависит от неизвестной величины $\bar{\gamma}$. При известных значениях $n_j(\lambda_i, T)$ для дискретного набора величин λ_i ($i = 1 - p$) в видимой области функция $b(\lambda, T)$ в интервале $\lambda_1 - \lambda_p$ аппроксимируется полиномом

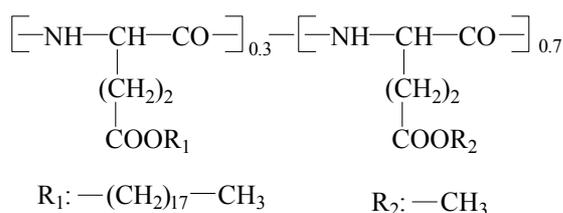
$$b(\lambda, T) = a_0(T) + a_1(T)\lambda + \dots + a_m(T)\lambda^m. \quad (5)$$

Значение $L_{\perp}(T)$ не зависит от λ , и состоянию пленки T отвечают $m + 2$ неизвестных величин $\{L_{\perp}^{(m)}, a_0 - a_m\}$. Они находятся из системы $m + 2 = p$ уравнений (4), каждое из которых соответствует одному из значений λ_i . Более высокое приближение в (5) предполагает более высокую точность значений $n_j(\lambda, T)$, иначе система уравнений на $\{L_{\perp}^{(m)}, a_0 - a_m\}$ может не иметь физических решений. Критерием адекватности используемого

приближения в (5) является согласие значений $L_{\perp}^{(m)}$ с величинами $\langle L_{\perp}^{(m-1)} \rangle$, усредненными по совокупности значений $L_{\perp}^{(m-1)}$, которые отвечают всем возможным сочетаниям $p-1$ реперов λ_i из набора $\lambda_1 - \lambda_p$ [17, 21, 22].

Объекты исследования, результаты и обсуждение

В настоящей работе исследованы два модельных биополимера. Первым является сополимер poly[(γ -methyl-L-glutamate)-co-(γ -octadecyl-L-glutamate)] (PG) с показанной ниже химической структурой мономеров [26]



и стержнеобразными α -спиральными макромолекулами. Высокоупорядоченные одноосные пленки PG толщиной $d = 0,5425$ мкм с планарной ориентацией \mathbf{n} на гидрофобных кварцевых подложках были приготовлены в виде мультислойных (310 монослоев) оптически- и структурно-однородных пленок Лэнгмюра-Блоджетт нематического типа с одноосным аксиальным упорядочением продольных молекулярных осей (α -спиралей) относительно \mathbf{n} [26]. Показатели преломления $n_j(\lambda_i)$ для этих пленок в видимой области, измеренные в работе [26] методами интегральной оптики, приведены в таблице.

Значения λ_i (мкм), n_j и рассчитанные по ним указанные величины для пленок полимеров PG [26] и DNA_{1,2} [27] с аксиальной (O_A) и плоскостной (O_P) ориентацией макромолекул

Polymer	λ_i	n_{\parallel}	n_{\perp}	σ	$-\sigma_H$	$-\sigma^*$	$L_{\perp}^{(m)}$	$\langle L_{\perp}^{(m-1)} \rangle$
PG (O_A)	0,4762	1,5064	1,4944	0,4377	0,1600	0,2953	0,3412	0,3410 $\pm 0,0004$
	0,4825	1,5079	1,4941	0,3434	0,1602	0,2957		
	0,5309	1,5042	1,4937	0,5385	0,1595	0,2944		
	0,5682	1,5043	1,4935	0,5154	0,1595	0,2944		
	0,6471	1,5023	1,4931	0,6523	0,1592	0,2937		
DNA ₁ (O_P)	0,6328	1,5671	1,5483	0,3052	0,1768	0,3237	0,3421	—
	0,8140	1,5585	1,5408	0,3318	0,1744	0,3198		
DNA ₂ (O_P)	0,6328	1,5438	1,5272	0,2448	0,1703	0,3129	0,3407	—
	0,8140	1,5364	1,5204	0,2561	0,1682	0,3094		

Другими объектами исследования были одноосные пленки молекул ДНК, экстрагированных из молок или икринок природного морского лосося. Пленки толщиной $d = 2 - 4$ мкм с гомеотропной ориентацией \mathbf{n} и плоскостной ориентацией стержнеобразных спиральных макромолекул относительно \mathbf{n} были приготовлены с использованием технологии SCT на подложках из плавленого кварца [27]. Средний молекулярный вес ДНК составлял $M_W = 8 \times 10^6$ г/моль (≈ 12100 нуклеотидных пар оснований на макромолекулу) [27]. Пленки DNA₁ был высушены в вакууме при 35 – 45 °С в течение суток, а измерения $n_j(\lambda_i)$ проводились при относительной влажности RH = 45 %. Пленки DNA₂ хранились на воздухе при 21 °С в течение суток, а измерения $n_j(\lambda_i)$ проводились при

RH = 50 – 55 % [27]. Значения $n_j(\lambda_i)$ для обеих пленок, измеренные методами интегральной оптики и усредненные по 4 образцам разной толщины [27], приведены в таблице.

При различной ориентации стержнеобразных макромолекул PG и DNA_{1,2} относительно **n** обе пленки являются оптически-положительными. Для молекул PG боковые фрагменты мономеров находятся в ориентационно-неупорядоченном состоянии и не дают заметного вклада в Δn [26], в результате чего для PG имеем $\Delta\gamma > 0$, $S > 0$ и $\Delta n > 0$. Для анизотропии поляризуемости $\Delta\gamma_m$ мономерного фрагмента ДНК и анизотропии поляризуемости макромолекулы $\Delta\gamma$ имеют место соотношения $\Delta\gamma_m < 0$ и $\Delta\gamma < 0$ [24], чему при $S < 0$ для пленок DNA_{1,2} отвечает то же условие $\Delta n > 0$.

Для PG наличие значений $n_j(\lambda_i)$ при пяти реперах λ_i позволило определить параметр $L_{\perp}^{(3)} = 0,3412$ и совпадающую с ним величину $\langle L_{\perp}^{(2)} \rangle = 0,3410 \pm 0,0004$, усредненную по 5 величинам $L_{\perp}^{(2)}$, которые отвечают возможным сочетаниям четырех реперов λ_q из набора λ_i . Для пленок DNA_{1,2} значения $n_j(\lambda_i)$ при двух реперах λ_i дали приведенные в таблице величины $L_{\perp}^{(0)}$. Несмотря на различную ориентацию макромолекул относительно **n** в пленках PG и DNA_{1,2} и заметное различие абсолютных значений $n_j(\lambda_i)$ при одинаковых λ_i для этих пленок, величины L_{\perp} для них очень близки.

С использованием параметра

$$A = (L_{\perp} - 1/3)/(L_{\perp k} - 1/3) \quad (6)$$

величины $\bar{f} = (f_{\parallel} + 2f_{\perp})/3$ и Δf удобно представить в виде

$$\bar{f} = (\bar{\varepsilon} + 2)[1 - A(1 - r_0)]/3, \quad \Delta f = Q(\bar{\varepsilon} - 1)(1 - A)/3. \quad (7)$$

В рассматриваемой области прозрачности для пленок PG и DNA_{1,2} полученные экспериментальные значения L_{\perp} удовлетворяют неравенствам $L_{\perp} > L_{\perp k} > 1/3$, $A > 1$ и $\Delta f < 0$. Учет неравенства $S\Delta\gamma\Delta f < 0$ для этих объектов в соотношении [7]

$$\bar{\varepsilon} - 1 = 4\pi N(\bar{\gamma} \bar{f} + 2S\Delta\gamma\Delta f/9), \quad (8)$$

приводит к ограничениям

$$\bar{\gamma} > \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{4\pi N\bar{f}} > \frac{3(\bar{\varepsilon} - 1)}{4\pi Nr_0(\bar{\varepsilon} + 2)} \equiv \bar{\gamma}_0. \quad (9)$$

Величина $S\Delta\gamma$ дается выражением [25]

$$S\Delta\gamma = \bar{\gamma} Q(1 + \sigma), \quad (10)$$

где поправка σ на анизотропию Δf имеет вид

$$\sigma = -\frac{\Delta f(9 - Q^2)(3 + 2Q)}{Q[3(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)r_0 + \Delta f(3 - Q)(3 + 2Q)]}. \quad (11)$$

Знаки σ и Δf противоположны и $\sigma > 0$. Из таблицы видно, что величины σ не малы и существенны для определения значений $\Delta\gamma S$ по формуле (10). С учетом формул (9), (10) получаем ограничения

$$S\Delta\gamma > \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi N\bar{f}}(1 + \sigma) > \frac{3\Delta\varepsilon}{4\pi Nr_0(\bar{\varepsilon} + 2)} \equiv S\Delta\gamma_0. \quad (12)$$

Верхние оценки величин $\bar{\gamma}$, $S\Delta\gamma$ в формулах (9), (12) слабо отличаются от их точных значений в (8), (10). Правые части формул (9), (12) соответствуют значениям $\bar{\gamma}_0$, $S\Delta\gamma_0$ при $\Delta f = 0$ и изотропном тензоре $f = \bar{f}(A = 1) = (\bar{\varepsilon} + 2)r_0/3$.

При заданных значениях Q и S , определяемых условиями приготовления пленки, ограничения (9) и (12) отражают влияние межмолекулярных взаимодействий в пленке на компоненты

$$\gamma_l = \bar{\gamma} \left[1 + \frac{2Q}{3S} (1 + \sigma) \right], \quad \gamma_t = \bar{\gamma} \left[1 - \frac{Q}{3S} (1 + \sigma) \right], \quad (13)$$

которые изменяются взаимосогласованно с величинами $n_j(\lambda)$, L_j , f_j . Отсюда видно, что для пленки PG с $Q > 0$, $S > 0$ экспериментальное значение $\sigma > 0$ повышает (снижает) величины γ_l (γ_t) и $\Delta\gamma$ относительно их значений, отвечающих приближению $\sigma = 0$ и, тем более, – приближениям с $\sigma < 0$. То же самое справедливо для молекул в квазинематическом слое холестерических ЖК [20] и молекул-липидов в бислоистой липидной мембране [21]. Для пленок DNA_{1,2} с $Q > 0$, $S < 0$ экспериментальные значения $\sigma > 0$ снижают (повышают) величину γ_l (γ_t и $|\Delta\gamma|$) относительно её значения, отвечающего приближению $\sigma = 0$ и, тем более, – приближениям с $\sigma < 0$.

Для оптически-отрицательных пленок с плоскостной ориентацией жесткоцепных стержнеобразных молекул сопряженных полимеров с $Q < 0$, $S < 0$ экспериментальные значения $\sigma > 0$ [21, 22] в (13) также отвечают росту (снижению) величин γ_l (γ_t) и $\Delta\gamma$. Для оптически-отрицательных пленок дискотиков Col_{h(o,d)} с $Q < 0$, $S > 0$ экспериментальные значения $\sigma > 0$ [7, 18, 21] снижают (повышают) величину γ_l (γ_t и $|\Delta\gamma|$), что должно иметь место и для колумнарной гексагональной фазы ДНК [4].

Сравним выражения (9) – (13) со следствиями отмеченных во введении моделей локального поля. Из (2), (9) видно, что вследствие $r_0 < 1$ выполняется $\bar{\gamma}_0 > \bar{\gamma}_H$ и величина $\bar{\gamma}_H$ занижена в сравнении с $\bar{\gamma}$. Использование тензора $f_V = (\bar{\epsilon} + 2)/3$ [10 – 12] с $\sigma_V = 0$ в (8), (10), (13) приводит к равенству $\bar{\gamma}_V = \bar{\gamma}_H$ и заниженному абсолютному значению $\Delta\gamma_V = \Delta\gamma \bar{\gamma}_H / [\bar{\gamma}(1 + \sigma)]$ относительно истинного $\Delta\gamma$. Кроме того, форма тензора f_V некорректна, поскольку эквивалентна заданию спектрально-зависимых компонент $L_j(\lambda) = (\bar{\epsilon} - 1)/[3(\epsilon_j - 1)]$ со $SpL > 1$ и влечет другие нефизические следствия из оптических и спектральных измерений [7].

Из выражения для b (3) следует, что предположение $\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_H$ [9 – 12] отвечает значению $b(\bar{\gamma}_H) = 1 - r_0 = b_H > 0$, чему соответствуют величины $L_{\perp}(b_H) = L_{\perp}^{(H)} < L_{\perp k}$ и $\Delta f(L_{\perp}^{(H)}) = \Delta f_H > 0$, противоречащие экспериментальным. Вместо (10) теперь имеем [25]

$$S\Delta\gamma_H = \bar{\gamma}_H Q(1 + \sigma_H), \quad (14)$$

где поправка $\sigma_H < 0$ на анизотропию Δf_H дается выражением

$$\sigma_H = \frac{6\sqrt{3}}{[27Q^2 + 4(\bar{\epsilon} + 2)(3 - Q)(3 + 2Q)]^{1/2} - \sqrt{3}Q} - 1. \quad (15)$$

Для исследованных пленок величины $\sigma_H(\lambda_i)$ приведены в таблице. Отношение выражений (10) и (14) дает

$$\frac{\Delta\gamma_H}{\Delta\gamma} = \frac{\bar{\gamma}_H(1 + \sigma_H)}{\bar{\gamma}(1 + \sigma)}. \quad (16)$$

Значение $\Delta\gamma_H$ существенно занижено относительно $\Delta\gamma$. Для модели сферической полости Лорентца с $L_j = 1/3$ [13 – 16] и $A = 0$ имеем $\bar{f}^* = (\bar{\epsilon} + 2)/3$, $\Delta f^* = \Delta\epsilon/3$. С учетом не-

равенства $S\Delta\gamma^*\Delta f^* > 0$ из формулы (8) следует ограничение $\bar{\gamma}_H > \bar{\gamma}^*$ на значение $\bar{\gamma}^*$, отвечающее данной модели, для которой выполняется соотношение

$$S\Delta\gamma^* = \bar{\gamma}^* Q(1 + \sigma^*). \quad (17)$$

Поправка σ^* дается выражением

$$\sigma^* = -\frac{(9 - Q^2)(3 + 2Q)(\bar{\varepsilon} - 1)}{9(3 + Q)(\bar{\varepsilon} + 2)r_0 + Q(3 - Q)(3 + 2Q)(\bar{\varepsilon} - 1)}. \quad (18)$$

Для рассматриваемых пленок с $\Delta\varepsilon = 3\Delta f^* > 0$ имеем $\sigma^*(\lambda_i) < 0$ и величины σ^* примерно вдвое больше значений σ_H . Поскольку использование компонент $L_j = 1/3$ обычно обосновывается малой величиной Δn для анизотропных полимерных пленок, обратимся к пределу $\Delta n \rightarrow 0$, которому при $Q \rightarrow 0$, $r_0 \rightarrow 1$ в (18) отвечает значение

$$\sigma_{\text{lim}}^* = (1 - \bar{\varepsilon})/(\bar{\varepsilon} + 2). \quad (19)$$

Для пленки PG (DNA_{1,2}) различие $|\sigma_{\text{lim}}^*| < |\sigma^*|$ не превышает 0,002 (0,003). Из (18), (19) следуют соотношения $(1 + \sigma^*) < (1 + \sigma_{\text{lim}}^*) = 3/(\bar{\varepsilon} + 2)$. С учетом их и $\bar{\gamma}^* < \bar{\gamma}_H$ из (17) получаем

$$S\Delta\gamma^* < \bar{\gamma}_H Q(1 + \sigma^*) < \bar{\gamma}_H Q(1 + \sigma_{\text{lim}}^*) = \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi N} \left(\frac{3}{\bar{\varepsilon} + 2} \right)^2. \quad (20)$$

В литературе используется равенство левой и правой частей этого выражения [13, 15, 16]. Соотношения $|\sigma^*| > |\sigma_H|$ и $\bar{\gamma}^* < \bar{\gamma}_H = \bar{\gamma}_V < \bar{\gamma}$ отвечают неравенствам

$$\frac{\Delta\gamma^*}{\Delta\gamma} = \frac{\bar{\gamma}^*(1 + \sigma^*)}{\bar{\gamma}(1 + \sigma)} < \frac{\Delta\gamma_H}{\Delta\gamma} < \frac{\Delta\gamma_V}{\Delta\gamma} < \frac{1}{1 + \sigma} \quad (21)$$

и наиболее низкому значению $\Delta\gamma^*$ среди трех рассмотренных моделей. Для пленки PG параметр $\kappa = (1 + \sigma^*)/(1 + \sigma)$ изменяется в интервале $\kappa(\lambda_1) = 0,490 \div 0,428 = \kappa(\lambda_5)$. Для пленки DNA₁ (DNA₂) при $\lambda = 0,6328$ мкм имеем $\kappa = 0,518$ (0,552).

Сравним значение $\Delta\gamma^*$ для жесткоцепных макромолекул в анизотропной пленке с величиной $\Delta\gamma_s$ для тех же молекул в растворе. Для анизотропных молекул величины $\Delta\gamma_s$ близки значениям $\Delta\gamma_V$, полученным для тех же молекул из показателей преломления анизотропных сред с использованием тензора f_V [10, 28]. С учетом этого и соотношения $\bar{\gamma}^*/\bar{\gamma}_H < 1$ можно записать

$$\Delta\gamma^*/\Delta\gamma_s \approx \Delta\gamma^*/\Delta\gamma_V = (1 + \sigma^*)\bar{\gamma}^*/\bar{\gamma}_H < (1 + \sigma^*) < (1 + \sigma_{\text{lim}}^*) = 3/(\bar{\varepsilon} + 2). \quad (22)$$

Для пленки PG в интервале λ_{1-5} отсюда получаем $\Delta\gamma^*/\Delta\gamma_s < 0,706$. Для пленки DNA₁ (DNA₂) при $\lambda = 0,6328$ мкм имеем $\Delta\gamma^*/\Delta\gamma_s < 0,676$ ($\Delta\gamma^*/\Delta\gamma_s < 0,687$). Для изученных в работе [16] одноосных пленок ДНК с гомеотропной ориентацией \mathbf{n} и плоскостной ориентацией молекул средний показатель преломления $n = 1,47$ ($\lambda = 0,55$ мкм) дает ограничение $\Delta\gamma^*/\Delta\gamma_s < 0,721 = 3/(n^2 + 2)$. Эта верхняя оценка согласуется с экспериментальным значением $\Delta\gamma^*/\Delta\gamma_s \approx 0,61$ [16] и объясняет его величину и причину.

Таким образом, известные значения $\bar{\gamma}$, $\Delta\gamma$ для биополимерных молекул в анизотропных средах являются следствием использования необоснованных предположений о молекулярных параметрах ($\bar{\gamma} = \bar{\gamma}_H$) или параметрах локального поля ($L_j = 1/3$, $f_j = f_V$),

противоречащих эксперименту и друг другу. Если значения $\bar{\gamma}^* < \bar{\gamma}_H = \bar{\gamma}_V < \bar{\gamma}$ отличаются на единицы процентов, то величины $\Delta\gamma^* < \Delta\gamma_H < \Delta\gamma_V \approx \Delta\gamma_s < \Delta\gamma$ могут отличаться на многие десятки процентов. Это исключает использование отмеченных моделей для получения объективной информации о свойствах биомолекул в анизотропных средах.

Заключение

Результаты настоящей работы дают первые объективные сведения о компонентах L_j, f_j и параметрах $\bar{\gamma}, \Delta\gamma$ поляризуемости классических биомолекул (РГ и ДНК) в анизотропных средах с различной структурой. Эти данные существенно отличаются от известных, основанных на произвольных допущениях о ненаблюдаемых молекулярных параметрах или моделях локального поля. Для пленок нематического типа с аксиальной и плоскостной ориентациями макромолекул РГ и ДНК, как и для одноосных каламитных ЖК [20, 21], липидных бислойных мембран [21] и пленок Ленгмюра-Блоджетт [21, 23], экспериментальные значения параметров L_j и f_j соответствуют возрастанию величин $\bar{\gamma}, \Delta\gamma$ (в видимой области прозрачности) относительно их значений в изотропных фазах указанных сред и растворах. Это изменение $\bar{\gamma}, \Delta\gamma$ за счет анизотропных стерических (подавление флуктуаций продольного изгиба макромолекул при плотной упаковке их ближнего координационного окружения) и дисперсионных межмолекулярных взаимодействий ближнего и дальнего порядка отвечает усилению отклика молекул на электромагнитные возмущения со стороны их окружения или внешних источников и отражает изменение адаптационных свойств молекул (поляризационных, электронных, конформационных) к внешним воздействиям.

Изменение параметров $\bar{\gamma}, \Delta\gamma$ происходит взаимосогласованно с изменением ориентационной упорядоченности среды [7, 8], поскольку рост анизотропии молекулярной формы и параметров $\bar{\gamma}, \Delta\gamma$ усиливает анизотропные межмолекулярные взаимодействия, понижает энергию молекулярного ансамбля и стабилизирует его. Это проявляется в зависимостях $\bar{\gamma}(S)$ и $\Delta\gamma(S)$ [7, 8, 29], а также в изменении температур и характера фазовых переходов смектик А – нематик – изотропная жидкость при изменении молекулярных свойств, определяющих значения $\bar{\gamma}, \Delta\gamma$ [7, 8].

Повышение значений $\bar{\gamma}, \Delta\gamma$ в анизотропных фазах задает направление эволюции физико-химических, биологических и функциональных свойств молекул, зависящих от $\bar{\gamma}, \Delta\gamma$. Независимо от равновесных или неравновесных термодинамических условий образования природной или искусственно созданной анизотропной молекулярной среды, наличие в ней дальнего ориентационного порядка молекул и анизотропии ближнего координационного окружения молекул является решающим фактором появления и направления эволюции молекулярных свойств. Это выделяет анизотропные биомолекулярные среды в отношении факторов, благоприятствующих биологической эволюции биомолекул, по сравнению с изотропными конденсированными средами и растворами, поскольку физические и биохимические процессы, сопровождающиеся ростом $\bar{\gamma}, \Delta\gamma$ в анизотропном биомолекулярном ансамбле, повышают его стабильность, что, в свою очередь, способствует протеканию этих процессов. То есть наличие ориентационного порядка достаточно плотно упакованных биомолекул придает автокаталитический характер химическим реакциям и процессам, способствующим росту $\bar{\gamma}$ и $\Delta\gamma$. Ориентационный порядок биомолекулярных ансамблей ответствен за стрелу их эволюции.



Список использованной литературы

1. Браун Г., Уолкен Дж. Жидкие кристаллы и биологические структуры. М. : Мир, 1982. 198 с.
2. Bouligand Y. // Solid State Physics. 1978. Suppl. 14. P. 259 – 294.
3. Bouligand Y. // Liquid Crystalline Order in Polymers / ed. by A. Blumstein. N.-Y. – London : Academic Press, 1978. Ch. 8. P. 262 – 297.
4. Livolant F., Leforestier A. // Progr. Polym. Sci. 1996. Vol. 21. P. 1115 – 1164.
5. Евдокимов Ю. М., Саянов В. И., Семёнов С. В., Скуридин С. Г. // Жидкокристаллические дисперсии и наноконструкции ДНК / под ред. Ю. М. Евдокимова. М. : Радиотехника, 2008. 296 с.
6. Верецагин А. Н. Поляризуемость молекул. М. : Наука, 1980. 177 с.
7. Аверьянов Е. М. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск : Наука, 1999. 552 с.
8. Аверьянов Е. М. Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм. Новосибирск : Изд. СО РАН, 2004. 470 с.
9. Hendricks S. B., Jefferson M. E. // J. Opt. Soc. Am. 1933. Vol. 23. № 9. P. 299 – 307.
10. Вукс М. Ф. // Опт. и спектр. 1966. Т. 20. № 4. С. 644 – 651.
11. Flowers M. R., Marlowe R. L., Lee S. A., Lavalle N., Rupprecht A. // Biophys. J. 1992. Vol. 63. № 2. P. 323 – 326.
12. Adams P. J., VanSteenberg M. L., Lee S. A., Rupprecht A. // J. Biomolec. Struct. Dynam. 1994. Vol. 11. № 6. P. 1277 – 1285.
13. Kuhn W., Grün F. // Kolloid Zeitschr. 1942. В. 101, Н. 3. S. 248 – 271.
14. Ward I. M. // Adv. Polym. Sci. 1985. Vol. 66. № 1. P. 81 – 115.
15. Грищенко А. Е., Черкасов А. Н. // УФН. 1997. Т. 167. № 3. С. 269 – 285.
16. Грищенко А. Е., Кононов А. И., Наумова Л. В., Дрибинский Б. А., Касьяненко Н. А. // Высокомол. соед. А. 2010. Т. 52. № 1. С. 47 – 52.
17. Аверьянов Е. М. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 4. С. 26 – 35.
18. Аверьянов Е. М., Гуняков В. А., Корец А. Я., Аконова О. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 70. № 1. С. 30 – 35; Опт. и спектр. 2000. Т. 88. № 6. С. 979 – 986.
19. Аверьянов Е. М. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1992. Vol. 222. P. 165 – 179.
20. Аверьянов Е. М. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. № 7. С. 381 – 384; ЖФХ. 2010. Т. 84. № 5. С. 985 – 990; Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 2. С. 21 – 30.
21. Аверьянов Е. М. // ЖЭТФ. 2010. Т. 137. № 4. С. 705 – 720.
22. Аверьянов Е. М. // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. № 9. С. 501 – 505; ФТТ. 2011. Т. 53. № 9. С. 1832 – 1840.
23. Аверьянов Е. М. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 12. С. 2368 – 2370.
24. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Штенникова И. Н. // Жидкокристаллический порядок в полимерах / под ред. В. Н. Цветкова. М. : Мир, 1981. Гл. 2. С. 57 – 117.
25. Аверьянов Е. М. // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. № 1. С. 194 – 204.
26. Mathy A., Mathauer K., Wegner G. et al. // Thin Solid Films. 1992. Vol. 215. № 1. P. 98 – 102.
27. Samoc A., Samoc M., Grote J. G., Miniewicz A., Luther-Davies B. // Proc. SPIE. 2006. Vol. 6401. P. 640106/1 – 10.
28. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л. : Изд. ЛГУ, 1977. 320с.
29. Аверьянов Е. М. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 10. С. 1817 – 1825.

Поступила в редакцию 21.09.2011 г.