

УДК 538.113:536+577.3

БИОФИЗИКА

В. В. ИВАНОВ, член-корреспондент АН СССР И. А. ТЕРСКОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ Я. М. Р. В АДсорБАТАХ БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТРИЦ

Последнее время возрос интерес к исследованиям методом ядерного магнитного резонанса (я.м.р.) биологически важных молекулярных агрегатов. Среди этих работ особое место занимают исследования адсорбции воды биологическими матрицами (¹).

Параметры я.м.р. зависят от расстояний между молекулами, интенсивности, типа и энергии активации их подвижности (²), т. е. информация о молекулярной системе, получаемая я.м.р., носит статистический характер. В то же время биологическое описание по своей сущности — макроскопическое. В связи с этим очевидна необходимость переоформления результатов я.м.р. эксперимента, которое позволило бы судить об объекте либо его части в традиционном макроскопическом представлении.

Общепринятым способом такого переоформления является построение термодинамики по заданному статистическому образу системы. Первая задача настоящей работы — попытка построения феноменологической термодинамики адсорбата по информации, полученной методом ядерной спиновой релаксации (я.р.) (²).

После работ Циммермана — Бриттина (³) и Уоснера (⁴) возможность обнаружения расслоений адсорбата на подсистемы можно считать общепринятой. При этом расслоение по крайней мере на поверхностный (гидратный) слой и собственно адсорбат — твердо установленный факт (⁵).

Взаимодействие подсистем через молекулярный обмен должно существенно влиять на их состояние и, например в случае, когда одна из подсистем — гидратный слой, заметно влиять на состояние адсорбента. Очевидно, термодинамика обмена между подсистемами адсорбата представляет нетривиальный интерес, и поэтому вторая задача работы — попытка переоформления результатов по я.р. в адсорбате в феноменологическую термодинамику взаимодействия подсистем.

Связь статистического описания системы с термодинамическим осуществляется через статистическую сумму Z_N или конфигурационный интеграл Q_N , выражающийся через первую простым соотношением (⁶)

$$Z_N = Q_N / N! \lambda^{3N}, \quad (1)$$

где $\lambda \sim 1/T$ — тепловая длина волны.

$$Q_N = \int_{\varphi_N} \exp \left[-\frac{U}{kT} \right] d\varphi_N, \quad (2)$$

N — число частиц в системе, U — потенциальная энергия взаимодействия в функции относительных координат частиц, φ_N — область определения координат.

При описании адсорбата как малой части системы адсорбат-адсорбент удобно использовать ансамбль Гиббса (⁶), для которого $G = -kT \ln Z_N$ (G — свободная энергия Гиббса). Пользуясь определением $S = -(\partial G / \partial T)_p$, из формулы для G с помощью (1) и (2) легко получить выражение

для энтропии

$$sT = s_0T - f + \langle U \rangle, \quad (3)$$

где f и s — соответственно свободная энергия и энтропия, рассчитанные на одну частицу, $\langle U \rangle$ — средняя по ансамблю потенциальная энергия молекулы, найденная по (2).

Интерпретацию (3) удобно провести на простой двухуровневой модели. Пусть энергия основного состояния молекулы адсорбата E_0 и время жизни молекулы в этом состоянии (время корреляции) τ_0 . Для возбужденного состояния соответствующий набор E_1 и τ_1 . Тогда $E_0 - E_1 = W$ — энергия активации подвижности молекулы, и

$$\langle U \rangle = \bar{E} = E_0 + W(1 - n\tau_0 / \tau). \quad (4)$$

Здесь черта — знак усреднения по времени, $\tau = n(\tau_0 + \tau_1)$, n — число переходов между уровнями за время τ . Согласно определению свободной энергии как максимальной работы, аналогично (4) получается выражение для f :

$$-f = \bar{E} - E_0 = W \left(1 - \frac{n\tau_0}{\tau} \right).$$

После этого из (3)

$$sT = s_0T - q + 2W(1 - n\tau_0 / \tau), \quad (5)$$

где $q = -E_0$ — теплота дегидратации.

Хорошо известно, что времена я.р. связаны с τ соотношением ⁽²⁾

$$T_{1,2} \sim \tau_0^{-1}. \quad (6)$$

Ниже некоторой температуры $T_{кр}$ (6) не выполняется, при этом с дальнейшим понижением температуры $T_2 = \text{const}$. Такое поведение T_2 связано с понижением интенсивности подвижности в кристаллической решетке ⁽²⁾ и, следовательно, с уменьшением заселенности верхних уровней типа E_1 .

В связи с этим возможна замена τ_0 в (5) на одно из времен я.р. по (6):

$$sT = s_0T - q + 2W - A / T_2, \quad (7)$$

где $A = 2WT_2(T_{кр})$ найдено из условия $(2W - A / T_2)_{T=T_{кр}} = 0$.

Из двух времен релаксации в (6) предпочтение отдано T_2 из соображений удобства анализа с помощью (7). В такой записи (7) для $T < T_{кр}$ последние два члена не дают вклада в энтропию адсорбата либо его подсистемы. Вместе с тем выбор A в (7) связан с чисто радиоспектроскопическим эффектом ⁽²⁾, поэтому (7) характеризует состояние системы лишь качественно.

Качественная проверка уравнения (7) для я.р. протонов воды, адсорбированной в экстракте хлорофилла, дала положительный результат*.

Состояние подсистемы, описываемое уравнением (7), реализуется в случае пренебрежимо малого молекулярного обмена между подсистемами. Влияние последнего можно учесть, предположив возможность описания i -той подсистемы средним значением энергии $\bar{E}_i$ и энергии обмена E_i (возбужденное состояние).

В обмене участвуют молекулы каждой из подсистем, значения энергии которых $E \geq E_i$. Для случая двух подсистем ($i = a, b$) в адсорбате условие их равновесия имеет вид

$$N_a P_a(E_i) = N_b P_b(E_i), \quad (8)$$

где $P_i(E_i)$ — вероятность обнаружения частиц с $E \geq E_i$, N_i — число молекул в подсистеме. Обе вероятности легко рассчитать, используя общую

* Подробно эксперимент с хлорофиллом и его анализ приведены в отдельной работе (В. В. Иванов, Е. Н. Колосовская и др., Молекулярная биология, 1972, в печати).

теорию термодинамических флуктуаций ⁽⁶⁾, согласно которой вероятность флуктуаций с энергией E в интервале dE определяется функцией распределения

$$\rho_i(E) = c \exp \left[\frac{s_i}{k} - \frac{(E - \bar{E}_i)^2}{4\sigma^2} \right]$$

с равновесными значениями s_i , $\bar{E}_i$ и дисперсии распределения σ . После этого

$$P_i = c \exp \left(\frac{s_i}{k} \right) \int_{\alpha_i}^{\infty} \exp \left(-\frac{y^2}{2} \right) dy = c \exp \left(\frac{s_i}{k} \right) \operatorname{erfc}(\alpha_i), \quad (9)$$

где $\alpha_i = (E_i - \bar{E}_i) / \sqrt{2}\sigma_i = W_i / \sqrt{2}\sigma_i$, $y = (E - \bar{E}_i) / \sqrt{2}\sigma_i$ и $c = \sqrt{2/\pi}$.

В (9) оба интеграла вероятности $\operatorname{erfc}(\alpha_i)$ могут быть заменены на $\exp(-\gamma\alpha_i)$ со значением $\gamma = 1,4$ для $\alpha \leq 0,5$ и $2,36$ для $\alpha \geq 0,5$.

Поскольку $\sigma = \sqrt{k c_v T^2}$ ⁽⁶⁾, $\exp(-\gamma\alpha_i) = \exp\left(-\frac{W_{ti}}{kT} \Phi_i\right)$, где $\Phi_i = \gamma\sqrt{k/2c_v} \simeq 1$. В результате по (9) с учетом аппроксимационного приближения для $\operatorname{erfc}(\alpha_i)$

$$P_i(E_i) \simeq \exp\left(\frac{s_{0i}}{k}\right) \exp\left(-\frac{W_{ti}}{kT}\right). \quad (10)$$

В теории мультифазной ядерной спиновой релаксации ^(3, 4) вместо вероятности $P_i(E_i)$ употребляется обратная величина вероятности перехода в единицу времени молекулы из одной фазы в другую (время жизни молекулы в фазе) τ_{ti} . При использовании τ_{ti} условие равновесия подсистем записывается аналогично (6) и в соответствии с (8), (9) и (10)

$$\tau_{ti} \sim P_i^{-1}(E_i) \sim \exp(W_{ti}/kT). \quad (11)$$

Эта закономерность проверялась на экстракте хлорофилла. Обменные ветви на температурных зависимостях T_{1a} , T_{2a} и T_{2b} хорошо аппроксимируются законом (11). Аналогичный закон для τ_{ti} был также найден в экспериментах Уосснера ⁽⁷⁾, кроме того зависимость от температуры типа (10) общепринята в теории диффузии в кристаллах ⁽⁸⁾.

Все сказанное позволяет считать условие равновесия (8) в сочетании с детализацией зависимости от температуры (10) пригодным для описания взаимодействия подсистем в адсорбате. Для дальнейшего следует говорить зависимость равновесных значений энергии от числа частиц в подсистеме. Поскольку в основе (9) лежит предположение об обмене, влияние роста числа частиц, например при увеличении влажности, прекращается после установления максимальной поверхности границы раздела подсистем, так как в обмене участвуют лишь непосредственно взаимодействующие частицы, принадлежащие различным подсистемам.

Для установившейся границы раздела подсистем $N_a' / N_b' = \text{const}$, где N_i' — число молекул подсистемы i , принадлежащих границе раздела, и в соответствии с (7)

$$s_a - s_b = \frac{W_{ta} - W_{tb}}{T} - k \ln \frac{N_a'}{N_b'},$$

откуда, используя (5) и свойство аддитивности (экстенсивности) ⁽⁶⁾ энтропии,

$$s_i T = s_{0i} T - q_i + 2W_i - \frac{A}{T_{2i}} + \frac{N_i'}{N_i} \left(W_{ti} + \frac{k}{2} \ln \frac{N_i'}{N_i} \right). \quad (12)$$

Согласно (12), увеличение энтропии происходит как за счет увеличения дисперсии распределения энергий (член W_{ii}), так и за счет прямого изменения структуры фракции (энтропия смещения — член $\frac{k}{2} \frac{N'_i}{N_i} \ln \frac{N'_i}{N'_j}$).

Физически это вполне понятно, ибо молекулярный обмен — следствие тенденции к перемешиванию подсистем, которое снижает свободную энергию системы в целом.

Как видно из (12), влияние обмена проявляется максимально четко в случае зависимости от температуры границы (N') раздела. Это подтвердилось экспериментом по я.р. протонов воды в белках. Одна из подсистем при низких температурах образует своеобразные мостики пар молекул воды, которые затормаживают колебания ветвей протофибриллы белка. Вторая подсистема образует решетку, часть молекул которой имеет водородные связи с мостиковыми молекулами. При некоторой достаточно высокой температуре интенсивность обмена настолько велика, что происходит распад мостиков, в результате чего возрастает число (N') молекул второй подсистемы, имеющих водородные связи с молекулами первой. С этим связан скачок времени релаксации, температура которого не зависит от влажности *.

Институт физики им. Л. В. Киренского
Сибирского отделения Академии наук СССР
Красноярск

Поступило
16 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. J. P a k e r, Nucl. Magn. Res. Spectr., 3, 1967. ² А. А б р а г а м, Ядерный магнетизм, ИЛ, 1963. ³ J. R. Z i m m e r m a n, W. E. Brittin, J. Phys. Chem., 61, 1328 (1952). ⁴ D. E. Woessner, J. Chem. Phys., 35, 41 (1961). ⁵ А. И. Р у с а н о в, Фазовые равновесия и поверхностные явления, Л., 1967. ⁶ К е р з о н Х у а н г, Статистическая механика, М., 1966. ⁷ D. E. Woessner, J. Chem. Phys., 39, 2783 (1963). ⁸ Дж. М а н н и н г, Кинетика диффузии атомов в кристаллах, М., 1971.

* Подробно в самостоятельной работе (В. В. Иванов, Н. В. Ратникова, Ю. А. Москвин, Биофизика, 1972 г., в печати).