

Univerza v Ljubljani
Fakulteta za matematiko in fiziko

DNK mezofaze

Fizika mehke snovi

Avtor: Jernej Slanovec

Datum: 12. maj 2008

Kazalo

1 UVOD.....	3
2 ZGRADBA DNK.....	3
3 SILE MED DNK	4
3.1 PB PRIBLIŽEK	4
3.2 TEORIJA MOČNE SKLOPITVE	5
4 STRUKTURA DNK MEZOFAZ.....	7
4.1 VPLIV KONCENTRACIJE	7
5 NITASTA HEKSATIČNA MEZOFAZA	10
5.1 FRUSTRACIJA.....	11
ZAKLJUČEK.....	13
LITERATURA.....	14

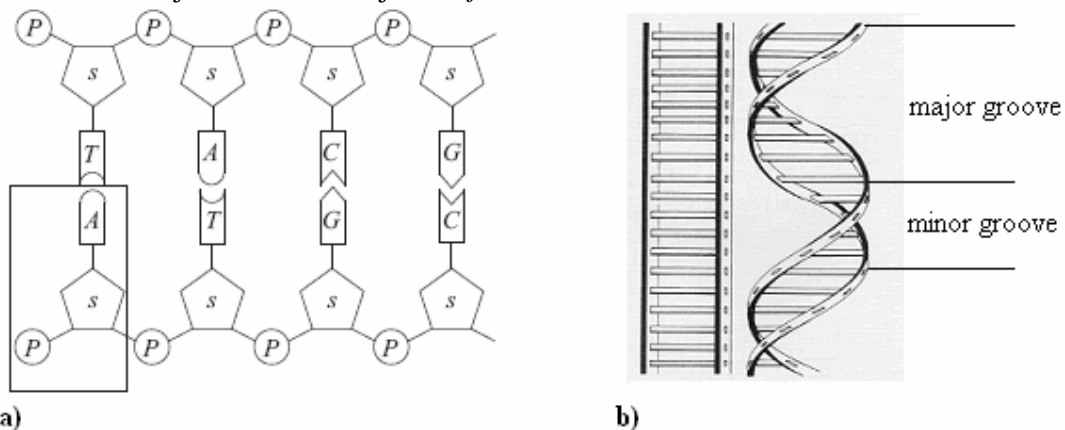
1 Uvod

DNK (Deoksiribonukleinska kislina) je ena izmed najbolj pomembnih in zanimivih molekul, tako med strokovnjaki kot med laiki. Kot nosilka genetske informacije je izjemnega pomena za življenje, med laiki pa je verjetno najbolj prepoznavna zaradi svoje strukture v obliki dvojne vijačnice.

V seminarju bomo skušali opisati pojave, ki nastopajo v raztopinah z vsebnostjo molekul DNK. Zaradi značilne oblike in strukture opazimo več različnih ureditev v odvisnosti od koncentracije. V začetnih poglavjih bomo opisali strukturo in sile med molekulami, v nadaljnjih poglavjih pa različne načine urejanj molekul. Poseben poudarek bo na heksatični fazi, kateri je namenjen zaključni del seminarja.

2 Zgradba DNK

Molekula DNK je dolg polimer sestavljen iz nukleotidov, le-ti pa vsebujejo sladkor (deoksiriboza), dušikove baze (adenin, citozin, gvanin in timin) in fosfatne skupine (Slika 1a). Nukleotidi so povezani med seboj s fosfatnimi skupinami in tako tvorijo eno vejo, druga veja pa je s prvo povezana z dušikovimi bazami, ki se medsebojno vežejo. Pri tem se adenin vedno veže s timinom, citozin pa z gvaninom. Obe veji tako tvorita molekulo DNK, do značilne oblike dvojne vijačnice pa pride zaradi privlaka med bazami. Te se namreč skušajo izogniti vodnim molekulam, tako da zmanjšajo prostor med seboj. Ker se razdalja med fosfatnimi skupinami in sladkorjem ne more veliko spremeniti, se razdalja med sosednjimi bazami zmanjša tako, da se obe veji zasukata v dvojno vijačnico (Slika 1b). Fosfatne veje se okrog osi molekule ne ovijajo simetrično, ampak tako, da med seboj puščajo nekje več nekje pa manj prostora za dostop do baznih parov. Tako lahko opazimo *večje reže* (ang. *major grooves*) in *manjše reže* (ang. *minor grooves*). Premer take vijačnice je od 2.2 nm do 2.6 nm, dolžina, na kateri se vijačnica enkrat zasuka okoli osi molekule, pa znaša 3.4 nm ali okoli 10 baznih parov. Celotna dolžina raztegnjene molekule sega od nekaj mikronov v virusih do nekaj milimetrov v bakterijah in do nekaj metrov v živalih in rastlinah. Ker molekule niso povsem toge, se zaradi termičnih fluktuacij upogibajo. Dolžina molekule, na kateri upogib ni velik in je molekula skoraj ravna, se imenuje *vztrajnostna dolžina* in znaša okoli 50nm.



Slika 1: Gradniki molekule DNK so nukleotidi. Na sliki a) je prikazano osem nukleotidov, po štirje v vsaki veji. Sestavljeni so iz sladkorja (S), fosfatnih skupin (P) in dušikovih baz (A, T, G, C). Obe veji molekule skupaj tvorita dvojno vijačnico z večjimi in manjšimi režami (slika b). Širina večje reže je okoli 2.2 nm, manjše pa 1.2 nm

3 Sile med DNK

Molekule DNK v fiziološkem okolju (npr. 0.1 molarne raztopine NaCl) so močno električno nabite. Fosfatne skupine so topne, kar pripelje do naboja $-e_0$ na 0.17nm dolžine DNK. Ker se molekule nahajajo v okolju z vodo ($\epsilon = 80$), so elektrostatične interakcije zmanjšane, upoštevati pa moramo še negativno in pozitivno nabite ione v raztopini. Problem ni enostaven in vključuje interakcijo več teles. Dve teoriji pa vseeno približno opišeta obnašanje takšnih sistemov v dveh skrajnih limitah. Poisson – Boltzmannov (PB) približek je primeren za opis rahlo nabitih objektov in nizko valenčnih protionov, medtem ko teorija močne skopitve velja v nasprotnem primeru močno nabitih objektov in visoko valenčnih protionov.

3.1 PB približek

V primeru, ko so elektrostatični potenciali v raztopini majhni v primerjavi s termodinamično energijo, lahko za določene raztopine uporabimo Poisson – Boltzmannov (PB) približek [1]. Zveza med potencialom ϕ in gostoto naboja ρ je podana s Poissonovo enačbo

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \rho(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Gostoto naboja v točki \mathbf{r} lahko izrazimo s pozitivnimi in negativnimi ioni v raztopini

$$\rho(\mathbf{r}) = e_0 z_+ n_+(\mathbf{r}) + e_0 z_- n_-(\mathbf{r}). \quad (2)$$

V enačbi (2) je $z_+ > 0$ valenca kationov, $z_- < 0$ valenca anionov, n_{\pm} pa njihova številčna gostota v točki \mathbf{r} . V termodinamičnem ravnovesju je gostota naboja določena z Boltzmannovo porazdelitvijo, od koder sledi Poisson – Boltzmannova (PB) enačba za potencial

$$\nabla^2 \phi = -\frac{e_0}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i z_i n_i^0 e^{-\beta e_0 z_i \phi}, \quad (3)$$

kjer je $n_{i=\pm}^0$ gostota kationov oz. anionov v ničelnem potencialu $\phi \rightarrow 0$. Nadalje lahko naredimo približek za monovalentno solno raztopino, kjer velja $z_{\pm} = z = \pm 1$, $n_+^0 = n_-^0 = n^0$. Potem se enačba (3) zapiše kot

$$\nabla^2 \phi = -\frac{2e_0 n_0}{\epsilon \epsilon_0} \sinh \beta e_0 \phi. \quad (4)$$

Za šibke potenciale $e_0 \phi(\mathbf{r}) / k_B T \ll 1$ se PB enačba poenostavi na Debye – Hückel enačbo

$$\nabla^2 \phi = \kappa^2 \phi, \quad \kappa^{-1} = (\beta e_0^2 n_0 / \epsilon \epsilon_0)^{-1/2}. \quad (5)$$

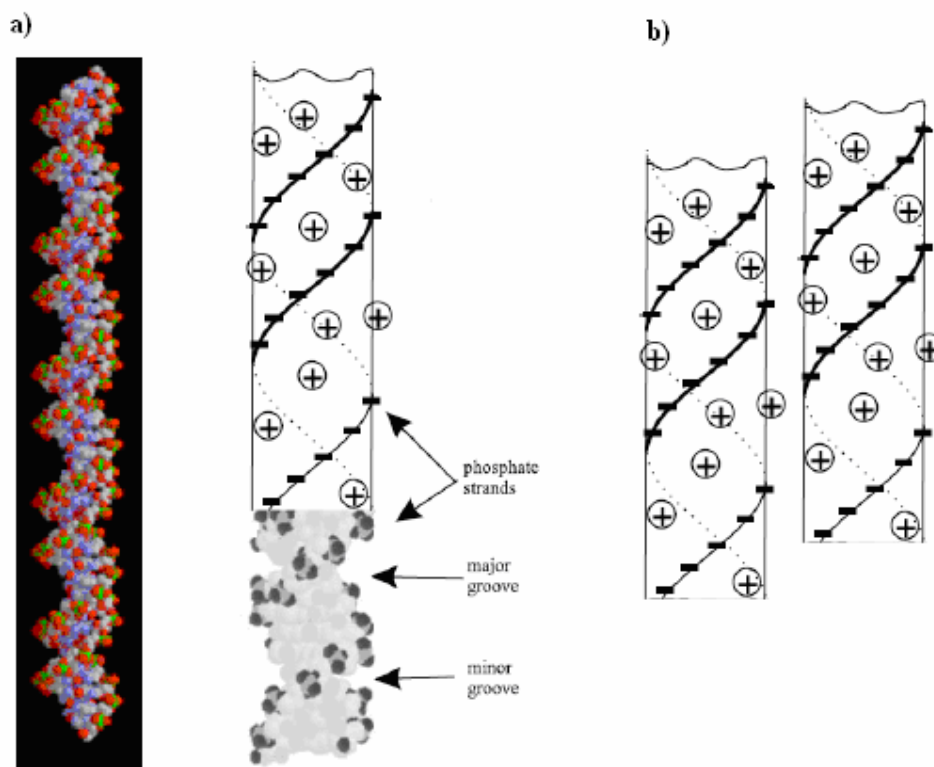
Enačba (5) nam pove, da se potencial v raztopinah pozitivnih in negativnih ionov spreminja kot $r^{-1} \exp(-\kappa r)$. To pomeni, da bo potencial nekega makroiona, npr. molekule DNK, padal precej hitreje kot v praznem prostoru (r^{-1}). V fizioloških razmerah 0.1 molarne raztopine NaCl znaša Debye-jeva *zasenčitvena razdalja* κ okoli 1 nm.

Z zgornjim približkom lahko ocenimo obnašanje dveh DNK molekul v monovalentni solni raztopini. Posamezno molekulo si poenostavljeno predstavljamo kot enakomerno nabit valj s površinskim nabojem σ . Robni pogoj na površini obeh valjev je

$$\nabla_r \phi = \frac{\sigma}{\epsilon \epsilon_0}. \quad (6)$$

Tako analitična rešitev enačbe (5) [2] kot numerična rešitev enačbe (4) [3] napovesta v takšnem približku odboj med molekulama.

Vendar pa molekule DNK niso enostavni, enakomerno nabiti valji. To sta leta 1997 upoštevala Kornyshev in Leikin ter predpostavila diskretno porazdelitev nabojev na molekulah [4]. Okrog osi molekule sta predpostavila vijačnice negativnih in pozitivnih nabojev. Negativni naboji se nahajajo na fosfatnih skupinah, pozitivni naboji pa so adsorbirani v režah (Slika 2a). Njuna rešitev lineariziranega Debye – Huckel modela je napovedala privlačne sile med molekulami. Negativno nabite vijačnice se lahko približajo pozitivnim (Slika 2b) kar vodi v privlak. Vendar pa je njun model predvideval idealne DNK s konstantni zasukom 36° med sosednjimi baznimi pari, kar v realnih vzorcih ni vedno res. Prav tako je privlak med polielektroliti v raztopinah trivalentnih ali tetravalentnih ionov splošna lastnost [5], ne pa posledica neke specifične porazdelitve nabojev na makroionih. Te splošno opažene lastnosti opišemo s *teorijo močne sklopitve*.



Slika 2: Diskretna porazdelitev naboja na molekuli DNK (slika a) [12]. V ustrezni medsebojni legi (slika b) se dve molekuli lahko privlačita.

3.2 Teorija močne sklopitve

O teoriji močne sklopitve govorimo takrat, kadar so elektrostatične sile med površino z gostoto naboja σ in protiioni z valenco q mnogo večje kot termična energija $k_B T$. V takem primeru tvorijo protiioni nekakšno dvodimenzionalno plast na povprečni oddaljenosti $\langle z \rangle$ od površine in so med sabo oddaljeni $2a_\perp$. Sistem naj bo električno nevtralen, kar je določeno s pogojem

$$\pi a_\perp^2 = \frac{e_0 q}{\sigma}. \quad (7)$$

Zaradi medsebojnega odboja je gibanje protiiionov v 2D plasti »zamrznjeno« [6], v Z smeri pa je povprečna razdalja $\langle z \rangle$ določena s temperaturo

$$E_z e_0 q \langle z \rangle = \frac{\sigma}{2\epsilon\epsilon_0} e_0 q \langle z \rangle = k_B T. \quad (8)$$

Teorija močne sklopitve je veljavna v primeru, ko je medsebojna oddaljenost protiiionov precej večja od njihove oddaljenosti do površine, $a_{\perp} \gg \langle z \rangle$. To veljavnost določa *sklopitveni parameter* Ξ [7]

$$\Xi = \frac{a_{\perp}^2}{2\langle z \rangle^2} = \frac{(e_0 q)^3 \sigma}{8\pi(\epsilon\epsilon_0 k_B T)^2}. \quad (9)$$

Vidimo, da je področje $\Xi \gg 1$ močno odvisno od valence protiiionov q . Večja je valenca, prej je izpolnjen pogoj za veljavnost teorije močne sklopitve.

V tej limiti lahko pokažemo, da se dve električno enako nabiti plošči, med katerima se nahajajo protiiioni, v ustreznih razmerah privlačita. Pogoj je spet, da je celoten sistem električno nevtralen. Tlak med ploščama je

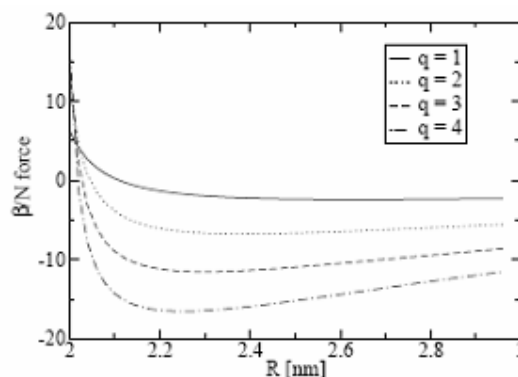
$$p = p_{osm} + p_e = \frac{k_B T}{Sd} - \frac{\sigma^2}{2\epsilon\epsilon_0}. \quad (10)$$

Prvi člen v (10) je osmotski tlak zaradi kinetične energije protiiionov in zmeraj povzroča odboj med ploščama, druga komponenta v (10) pa je posledica elektrostatičnih sil med ploščama. Ker je med ploščama dvakrat več naboja nasprotnega predznaka kot na eni sami plošči, čuti posamezna plošča naboj nasprotnega predznaka, kot je njen, in plošči se privlačita. Če je razdalja med ploščama d dovolj velika, bo celoten tlak (10) negativen in plošči se bosta kljub osmotskemu tlaku privlačili.

S podobnim pristopom lahko opišemo raztopino soli in molekul DNK. Molekule si predstavljamo kot (neskončno) dolge, enakomerno nabite valje. Teorija močne sklopitve je veljavna na majhnih razdaljah od nabite površine, zato upoštevamo v raztopini samo protiiione. Le-ti se bodo namreč bolj približali molekulam, medtem ko bodo ioni istega predznaka bolj oddaljeni in zato manj relevantni. V tabeli 1 spodaj so povzeti rezultati izračuna za sklopitveni parameter Ξ za različne tipe protiiionov ob površini DNK. Pogoj za močno sklopitev v primeru monovalentnih protiiionov ni izpolnjen, medtem ko je za tri- oz. tetravalentne protiiione vrednost sklopitvenega parametra velika. To je tudi razlog, da do privlaka med molekulami DNK v monovalentnih soleh ne pride, v soleh z večvalentnimi protiiioni pa je privlak opazen (Slika 3).

q	$\langle z \rangle$ [Å]	Ξ
1 (Na ⁺)	2.4	2.8
2 (Mn ²⁺)	1.2	22.4
3 (spermidine)	0.8	75.6
4 (spermine)	0.6	179

Tabela 1: Vrednost sklopitvenega parametra Ξ na površini DNK z večanjem valence protiiionov naraste, povprečna oddaljenost protiiionov od površine pa se zmanjša. [6]



Slika 3: Izračunana sila med molekulama v odvisnosti od njune medsebojne razdalje R. Sila je bolj privlačna (negativna) ob večji valenci q protiiionov. [3]

4 Struktura DNK mezofaz

V prejšnjih poglavjih smo si ogledali strukturo molekule DNK in se seznanili z osnovnimi mehanizmi, s katerimi opišemo sile med molekulami v različnih solnih raztopinah. V poglavjih, ki sledijo, pa bomo skušali prikazati različne načine urejanj molekul DNK v takšnih raztopinah.

Zaradi specifične oblike molekul so že entropijske omejitve zadosten pogoj za urejanje v tekočerkristalno fazo [8]. Podolgovata oblika molekul je lahko razlog, da ob večanju koncentracije molekul opazimo prehod iz izotropne v nematsko fazo. Vendar se je izkazalo, da je spekter možnih mezofaz za raztopine DNK molekul precej bolj bogat, tako da opazimo poleg nematske (oz. kolesterične) mezofaze še vrsto zanimivih faz. Eden izmed razlogov za to so tudi sile, ki nastopajo med molekulami.

V kristalu se gradniki nahajajo na točno določenih mestih. V tekočerkristalnih mezofazah gradniki niso tako zelo omejeni, vendar pa tudi niso povsem »svobodni«, tako kot so v izotropni fazi. Ko se koncentracija gradnikov zadosti poveča, se v nematski fazi gradniki med seboj čutijo in se v povprečju usmerijo v isto smer. Njihova translacijska lega je sicer poljubna, orientacijsko pa kažejo v približno isto smer. Za primerjavo si lahko predstavljamo gradnike v tekočerkristalni mezofazi kot podolgovate valje v prostoru, npr. drva v drvarnici. Dokler je koncentracija takih gradnikov majhna, se medsebojno ne ovirajo in so usmerjeni v poljubno smer. Ko pa koncentracijo večamo, se gradniki čutijo in se začno usmerjati v približno isto smer. Če hočemo v drvarnico spraviti malo drv, je njihova ureditev lahko poljubna, ko pa količino drv povečamo, jih bomo lahko spravili samo tako, da jih bomo zložili in bodo usmerjena v približno isto smer.

V realnih tekočerkristalnih mezofazah nastopajo med gradniki sile, ki niso tako enostavne, kot v primeru zlaganja drv zgoraj, kjer je edina interakcija določena s tem, da dva gradnika ne moreta biti hkrati na istem mestu. Dejansko se gradniki medsebojno čutijo, še preden pridejo v neposreden stik, in to toliko bolj, kolikor bolj skupaj so. Zato ni presenetljiva ugotovitev, da je ravno koncentracija ključnega pomena za način urejanja DNK molekul v raztopinah. V nadaljevanju si bomo ogledali te različne mezofaze.

4.1 Vpliv koncentracije

Sile med molekulami so odvisne od njihove okolice. Omenili smo že, da polivalentni protiioni lahko privedejo do privlačnih sil, medtem ko za monovalentne solne raztopine prevlada odboj. Vendar so ugotovili [9], da je zaporedje DNK mezofaz skoraj neodvisno od vrste in koncentracije okoliških elektrolitov. Bolj sta pomembni koncentracija in dolžina DNK molekul.

Urejanje DNK molekul v raztopini spremeni simetrijske lastnosti sistema, kar lahko zaznamo preko sipanja rentgenskih žarkov. V [9] so s sipanjem rentgenskih žarkov ($\lambda = 1.405 \text{ \AA}$) preiskovali urejanje 500 \AA dolgih delcev DNK molekul v solni raztopini (0.25 M NaCl, 0.5mM EDTA, 10mM natrijev kakodilat). Ugotovili so, da je v fizioloških pogojih kritična koncentracija molekul okoli 160mg/ml. Pod to koncentracijo so molekule izotropno porazdeljene v raztopini, z večanjem koncentracije pa so opazili naslednje zaporedje DNK mezofaz:

izotropna \rightarrow kolesterična \rightarrow 2D nitasta heksatična \rightarrow 2D kolumnarna heksagonalna \rightarrow 3D heksagonalna \rightarrow 3D ortorombska

Med kolesterično in 3D heksagonalno fazo lahko opazimo dve mezofazi, 2D nitasto heksatično in 2D kolumnarno heksagonalno. V [9] prve niso opazili, so pa to fazo opazili v raztopinah z daljšimi DNK molekulami [10, 12, 13]. Pogoj za nastop 2D nitaste heksatične faze so dovolj dolge DNK molekule in koncentracija v območju 380mg/ml – 440mg/ml [12]. O tej fazi bomo govorili v naslednjem poglavju.

V tabeli 2 so prikazani rezultati opazovanj iz [9]. Prehod iz izotropne v kolesterično mezofazo nastopi, ko je koncentracija molekul okoli 160 mg/ml.

Isotropic	Cholesteric	Hexagonal 2D progressive longitudinal ordering	3D	Orthorhombic
$C(\text{mg/ml}) \approx$	160	380	670	1055
	mean interhelices distance a_m	intermolecular distance a_H		lattice parameters
	49 Å 32 Å	31.5 Å 29 Å 23.7 Å		$a = 24.09 \text{ Å}$ $a = 20.77 \text{ Å}$ $b = 39.33 \text{ Å}$ $b = 29.72 \text{ Å}$

Tabela 2: Zaporedje mezofaz in karakteristični parametri, ki so jih opazili v [9]. Med kolesterično in 2D heksagonalno fazo nastopa še 2D nitasta heksatična faza (380mg/ml – 440mg/ml), ki pa je v [9] niso opazili.

Kolesterična faza je posledica kiralne narave DNK molekul [11, 12]. V tej fazi se povprečna smer molekul spreminja v smeri pravokotno na osi molekul (Slika 4). Dolžina, na kateri se molekule spet poravnajo v isto smer, je v DNK mezofazah okoli 2 μm .



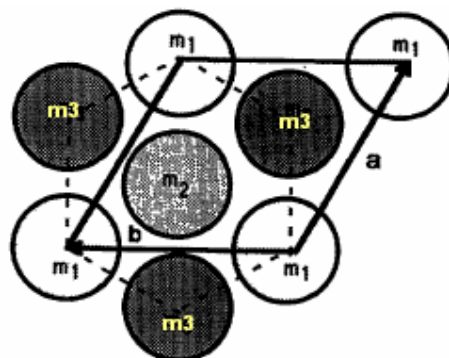
Slika 4: V kolesterični mezofazi se povprečna urejenost molekul vrti. V DNK mezofazah se ponovno usmerijo v isto smer po približno 2 μm .

Z večanjem koncentracije nad 380 mg/ml so v [9] opazili urejanje molekul v dvodimenzionalno heksagonalno mrežo. V tej mezofazi so molekule v povprečju usmerjene v isto smer, npr. v smeri osi Z. Točke, kjer molekule sekajo poljubno ravnino z normalo vzporedno molekulam (v smeri Z), tvorijo dvodimenzionalno heksagonalno mrežo. V tej

ureditvi torej molekule lahko drsijo ena ob drugi, v ostalih dveh smereh (X in Y) pa je njihova lega določena.

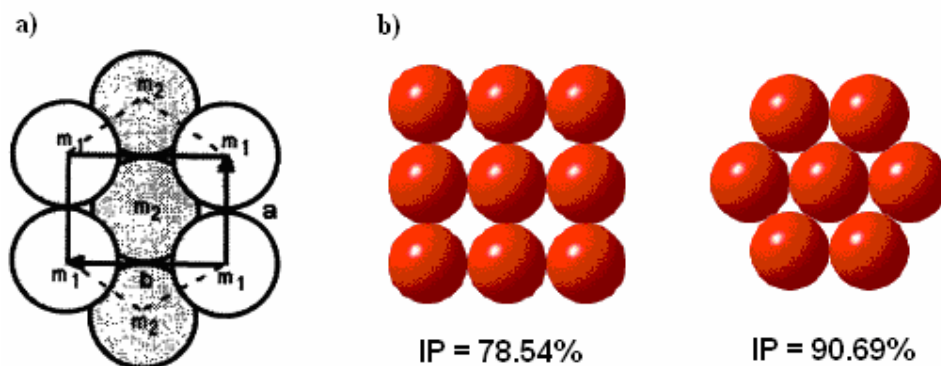
Ko koncentracijo molekul še večamo, se molekule vedno bolj bližajo ena drugi. To je verjetno razlog, da se pri medsebojni oddaljenosti $d \approx 25.5\text{\AA}$ molekule začnejo urejati tudi v Z smeri in nastopi tridimenzionalna heksagonalna faza. Molekule ne drsijo več prosto ena ob drugi, ampak se uredijo tako, da se sosednje molekule ustalijo na lokaciji $+z_0$ in $-z_0$ glede na neko izbrano ravnino $z = 0$ (Slika 5). Opazili so, da je vrednost z_0 povezana z dolžino enega zavoja P dvojne vijačnice (ang. pitch) in sicer

$$z_0 = \frac{1}{6}P. \quad (11)$$



Slika 5: Ureditev molekul v osnovni celici v 3D heksagonalni fazi, gledano vzdolž osi molekul ($a=b$). Molekule m_2 in m_3 so vzdolž osi zamaknjene glede na molekule m_1 za $+z_0$ oz. $-z_0$. [9]

V tej mezofazi torej tvorijo molekule tridimenzionalni kristal s translacijskim redom dolgega dosega. Pričakovali bi, da bo z večanjem koncentracije molekul tako urejanje najugodnejše, saj je v taki konfiguraciji zapolnitveno razmerje največje. Vendar se izkaže, da je nad koncentracijo 670mg/ml nestabilna tudi 3D heksagonalna mreža. Le-ta se namreč deformira v ortorombsko mrežo (Slika 6a), kljub temu, da je zapolnitveno razmerje manjše (Slika 6b).



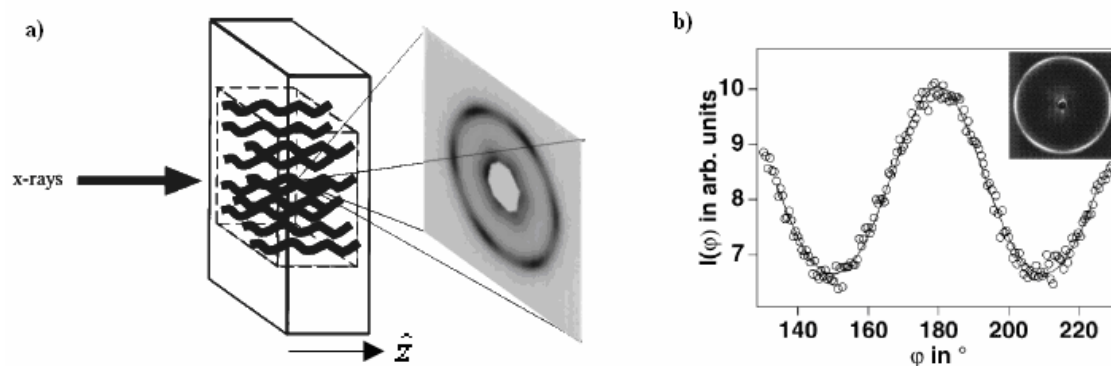
Slika 6: Ortorombska ureditev molekul; molekuli m_1 in m_2 sta vzdolž osi zamaknjena za $z' \approx 0.30P$ (slika a) [9]. Zapolnitveno razmerje v ortorombski ureditvi je manjše kot v heksagonalni (slika b). [12]

Iz zgornjega opisa mezofaz sklepamo, da se molekule DNK ne obnašajo kot enostavni valji, saj bi se sicer urejale v heksagonalno strukturo, ki bi z večanjem koncentracije morala postajati vedno bolj ugodna. Med molekulami obstajajo interakcije, ki so odvisne od strukture oz. njihove medsebojne lege vzdolž osi. Te interakcije so torej razlog za relativne zamike sosednjih molekul v smeri molekulskih osi.

5 Nitasta heksatična mezofaza

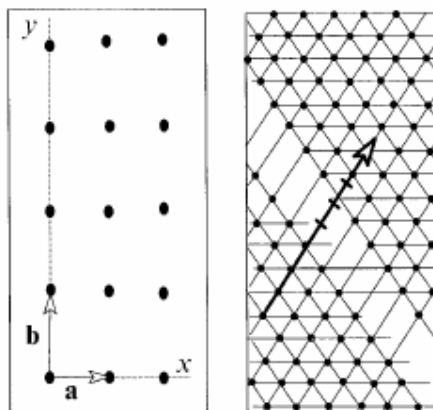
V [10] so opazovali urejanje 5 μm dolgih DNK molekul. Molekule so bile torej približno 100-krat daljše, kot v [9], kjer je bila dolžina okoli 50 nm ali 1 vztrajnostno dolžino. Vzorce raztopin z dimenzijami $l_x = 0.7 \text{ mm}$, $l_y = 5 \text{ mm}$, $l_z = 1 \text{ mm}$ so preiskovali s sipanjem rentgenskih žarkov z valovno dolžino $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$, pri čemer je bila vpadna smer rentgenskih žarkov vzporedna z osmi molekul.

Intenziteta rentgenskega sipanja je kazala izrazito heksagonalno simetrijo (Slika 7). Ker je bila smer vpadnih žarkov vzporedna z osmi molekul, se je svetloba sipala v smeri pravokotno na osi molekul ($\Delta\mathbf{q} \perp \hat{\mathbf{Z}}$). Opažena šestkratna simetrija je tako pokazala, da je imela tudi razporeditev osi molekul v vzorcu heksagonalno simetrijo. Urejanje molekul je podobno kot v 2D kolumnarni heksagonalni fazi, le da je v slednji prisoten tudi pozicijski red dolgega dosega (v ravnini X-). V [10] pa so prav tako s sipanjem rentgenskih žarkov ugotovili, da je v opaženi mezofazi pozicijska korelacijska dolžina λ_0 le nekaj molekulskih medosnih razdalj. V tej mezofazi torej ni pozicijskega reda.



Slika 7: Shematični prikaz poskusa, kjer je vpadna smer rentgenskih žarkov vzporedna z osmi molekul (slika a). [13] Šestkratna azimutalna simetrija rentgenskega sipanja (slika b) [10].

V vsaki ravnini, pravokotni na osi molekul, tvorijo točke, ki jih definirajo prebadajoče molekule, posebno vrsto mreže. Točkam ne moremo določiti lege, lahko pa jim določimo smer, pod katero določena točka v povprečju vidi šest svojih najbližjih sosedov. Pravimo, da je v tej mezofazi prisoten *vezavno-orientacijski* red dolgega dosega (Slika 8).

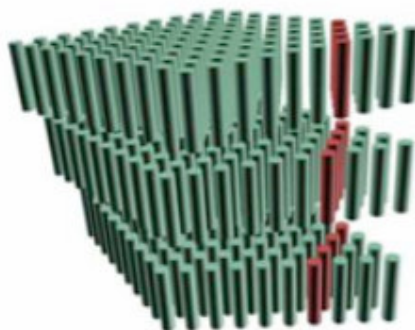


Slika 8: Primerjava pozicijskega reda v dveh dimenzijah z mrežnima vektorjema a in b (levo) in vezavno orientacijskega reda (desno). V slednjem primeru ni translacijske simetrije. [14]

Opisana mezofaza je sploh prvi realni sistem, kjer je bila nitasta heksatična faza eksperimentalno dokazana. Gre za tridimenzionalno strukturo, ki je analogna dvodimenzionalni heksatični fazi [15]. Teoretično so obstoj te faze v treh dimenzijah napovedali leta 1983 za nematske tekoče kristale [16] in leta 1990 za magnetne silnice v visokotemperaturnih superprevodnikih [17].

5.1 Frustracija

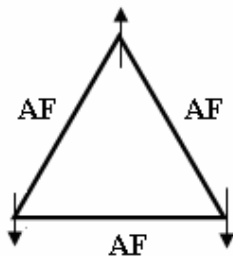
Dejstvo, da so nitasto heksatično fazo odkrili v DNK mezofazah, je bilo za mnoge presenetljivo. Za gradnike s kiralno simetrijo, katero DNK poseduje, so namreč napovedali [18], da bi lahko izkazovali vezavno-orientacijski red, vendar naj bi se le-ta sukal, ko bi se pomikali vzdolž njihovih osi (Slika 9). Zasuk naj bi bil istega reda, kot sukanje direktorja v kolesterični fazi, kjer se red molekul ponovi na približno $2 \mu\text{m}$.



Slika 9: Napovedana rotacija vezavno-orientacijskega reda za kiralne gradnike. [12]

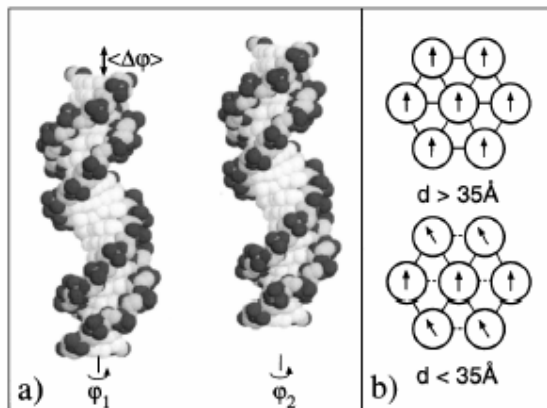
Vendar v [10] takega sukanja ni bilo. Vzorec se je v Z smeri raztezal $l_z = 1 \text{ mm}$, kar pomeni, da so imele molekule po celotni debelini približno isti vezavno-orientacijski red. Če bi se molekule namreč sukale s periodo $2 \mu\text{m}$, bi bile za vpadno svetlobo v povprečju razporejene enakomerno in intenziteta rentgenskega sipanja bi bila homogena po celotnem obodu, brez značilne šestkratne modulacije. V [10] so možen razlog za odsotnost vrtenja vezavno-orientacijskega reda pripisali *frustraciji* med sosednjimi molekulami.

Z besedo frustracija opišemo stanje sistema, ko le-ta ne more hkrati minimizirati vseh interakcijskih energij med gradniki. Pojav je prisoten tudi v drugih sistemih, npr. v spinskih steklih [19], kjer so gradniki spini, interakcije pa feromagnetne ali antiferomagnetne. Če tri spine postavimo v oglišča enakostraničnega trikotnika in so interakcije med njimi antiferomagnetne, potem se spini ne morejo urediti tako, da so hkrati minimizirane vse tri interakcijske energije (Slika 10).



Slika 10: Če je med pari spinov energijsko najugodnejša antiferomagnetna ureditev, potem se spini ne morejo urediti tako, da so minimizirane vse interakcijske energije, in sistem je frustriran.

Frustracija se kaže tudi v DNK mezofazah. V poglavju o silah med molekulami DNK v solnih raztopinah smo že omenili teorijo Kornysheva in Leikina, kjer se molekuli lahko privlačita, če sta v ustrezni medsebojni legi, ki jo določa relativni premik v smeri njunih osi. Lahko pa si zamislimo neskončno dolge molekule, kjer isto medsebojno lego dobimo, če eno molekulo zavrtimo okrog lastne osi za primeren kot $\Delta\varphi$ (Slika 11a). Kot analogijo si spet lahko predstavljamo neke podolgovate objekte v prostoru, npr. ljudi. V nematski fazi bi bili vsi ljudje pokončni in bi tako določali urejenost sistema, ravno kakor v DNK mezofazah to naredijo osi molekul. Ko pa koncentracijo zvečamo, se ljudje zblížajo in med njimi pridejo do izraza dodatne interakcije. Ljudje si lahko »nasprotujejo« in bodo zmeraj hoteli gledati v drugo stran, kot njihovi sosedi.



Slika 11: Medsebojno lego dveh molekul določa relativni premik vzdolž osi molekul, le-ta pa se »prevede« v relativni zasuk $\Delta\varphi$ okoli osi molekul (slika a). Ko je koncentracija molekul dovolj velika oz. razdalja d med molekulami dovolj majhna, je energijsko ugoden zasuk med molekulama $\Delta\varphi$ različen od nič in molekule se ne morejo usmeriti tako, da so minimizirane vse interakcijske energije (slika b).

Tudi med molekulami DNK so napovedali interakcije, ki so odvisne od zasuka med sosednjimi molekulami [4]. Ugotovili so, da je optimalen zasuk $\Delta\varphi_{OPT}$, kjer je interakcijska energija najnižja, odvisen od razdalje d med molekulama

$$\Delta\varphi_{OPT} = \Delta\varphi(d). \quad (12)$$

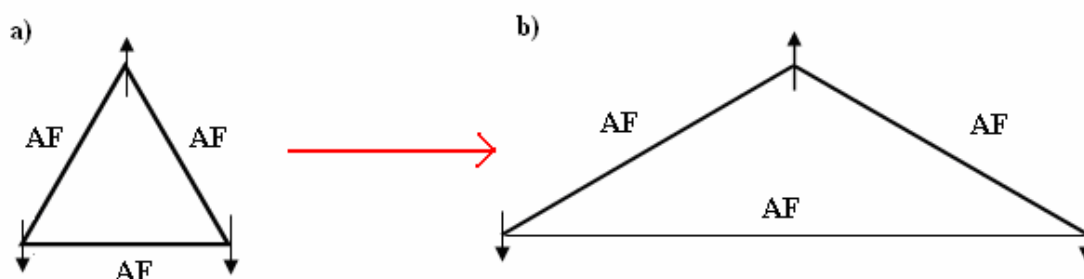
Pri majhnih koncentracijah oz. velikih razdaljah med molekulami je optimalen kot zasuka 0° , ko pa molekule približamo na kritično razdaljo $d \approx 36\text{\AA}$ in še bližje, začne optimalni kot $\Delta\varphi_{OPT}$ naraščati in na majhnih razdaljah d doseže vrednost okrog 90° . Na sliki 11b je primer heksatične ureditve, ki shematično prikazuje tudi orientacijo molekul okoli svoje osi. Ko je razdalja d manjša od 35° , je optimalen kot $\Delta\varphi_{OPT}$ različen od nič in molekule se ne morejo zasukati tako, da bi bile minimizirane vse interakcije. V takem primeru je torej mezofaza frustrirana.

V [10] so predvidevali, da je frustracija razlog za obstoj nitaste heksatične faze. Kiralna narava DNK molekul, ki naj bi imela za posledico sukanje vezavno-orientacijskega reda, zaradi frustracije sistema ne pride do izraza. Zato se po celotnem vzorcu vzpostavi vezavno-orientacijski red brez sukanja.

Frustracija lahko mogoče razloži tudi, zakaj v DNK mezofazah z večanjem koncentracije pozicijska korelacijska dolžina λ_0 pada [10]. Ko se molekule bolj bližajo ena drugi, je mogoče energijsko ugodneje, da se pozicijski red zmanjša in na račun tega tudi frustracija. Podobno se verjetno zgodi tudi v primeru prehoda iz 3D heksagonalne mreže v 3D ortorombsko mrežo. Če je interakcija, ki je odvisna od medsebojnega zasuka $\Delta\varphi$, dovolj močna, jo bo sistem bolj upošteval in ne bo hotel kršiti pravil urejanja, ki jih ta zahteva. Tako tudi ljudje, ki smo jih

zgoraj primerjali z DNK molekulami, ne bodo hoteli biti tesno eden zraven drugega, če s tem ne bodo mogli izpolniti zahteve po kotni orientaciji. Če so ti ljudje npr. vojaki in jim en poveljnik ukaže heksagonalno pozicijsko postavitev, drug poveljnik pa antiferomagnetno orientacijo, bodo morali presoditi, katera zahteva je pomembnejša oz. katerega poveljnika bodo bolj upoštevali. Vsekakor pa obeh zahtev ne bodo mogli izpolniti. Lahko pa se kršitvi pravil izognejo. Če je »prekršek« o njihovi medsebojni kotni orientaciji, v našem primeru antiferomagnetni, odvisen od njihove medsebojne razdalje (za večje oddaljenosti je »teža prekrška« manjša), se lahko v določenih smereh malo razmaknejo in na ta način delno rešijo nastalo situacijo.

Na sliki 12 je prikazan sistem treh spinov, med katerimi je interakcija antiferomagnetna. V trdni snovi spini ne morejo spreminjati svoje lege in se frustraciji ne morejo izogniti (Slika 12a). Če pa so spini gibljivi, se lahko prerazporedijo v takšno stanje, ki je energijsko bolj ugodno (Slika 12b).



Slika 12: Če so frustrirani spini gibljivi, lahko z deformacijo znižajo celotno energijo. Na desni sliki sta spodnja spina med sabo bolj oddaljena kot na levi sliki, tako da je zaradi napačne medsebojne orientacije njuna interakcijska energija manjša, kot v primeru na levi sliki.

Zaključek

V seminarju smo skušali prikazati osnovne lastnosti DNK mezofaz. Struktura molekul DNK in okolica, v kateri se nahajajo, pripelje do sil med molekulami, ki so lahko odbojne ali privlačne. S spreminjanjem koncentracije molekul v solnih raztopinah lahko zato opazimo različne mezofaze, ki jih prek sipanja rentgenskih žarkov okarakteriziramo.

Posebno zanimiva je nitasta heksatična faza, kjer je prisoten vezavno-orientacijski red. Omenjena mezofaza je bila sprva napovedana le teoretično, v DNK mezofazah pa je bila sploh prvič dejansko eksperimentalno dokazana. Ključno vlogo za nastanek te mezofaze igra frustracija, ki je posledica kotno odvisnih sil med molekulami.

Raziskovanje DNK mezofaz ni vezano samo na molekularno biologijo, ampak je primerljivo tudi z nekaterimi drugimi tekočerkristalnimi sistemi, kjer različnih parametrov v sistemu ne moremo tako enostavno spreminjati. Tako lahko upamo, da bodo pridobljena znanja o DNK mezofazah uporabna tudi na ostalih področjih, vsekakor pa je odprtih še veliko vprašanj, ki lahko ponudijo še mnogo zanimivih odgovorov.

Literatura

- [1] Poon, Wilson C.K., D. Andelman, *Soft condensed matter physics in molecular and cell biology*, (Taylor & Francis, 2006)
- [2] F. Osawa: *Polyelectrolytes*, Marcel Dekker, Inc., New York (1971)
- [3] M. Kanduč, *The origin of attractive interactions between DNA molecules*, (seminar, 2007), <http://www-f1.ijs.si/~rudi/sola/kanduc2.pdf>
- [4] A.A. Kornyshev, S. Leikin, *J. Chem. Phys.* **107**, 3656-3674 (1997); **108**, 7035(E) 1998
- [5] E. Allahyarov, G. Gompper, H. Löwen, *J. Phys.: Condensed Matter* **17**, S1827-S1840 (2005)
- [6] A. Naji, S. Jungblut, A.G. Moreira, R.R. Netz, *Physica A* **352**, 131-170 (2005)
- [7] R.R. Netz, H. Orland, *Eur. Phys. J. E* **1** 203-214 (2000)
- [8] H.H. Strey, R. Podgornik, D.C. Rau, V.A. Parsegian, *DNA-DNA interactions*, *Curr. Opin. Struct. Biol.* 1998 Jun, 8(3): 309-13
- [9] D. Durand, J. Doucet, F. Livolant, *J. Phys. II France* **2** (1992) 1769-1783
- [10] H.H. Strey, J. Wang, R. Podgornik, A. Rupprecht, L. Yu, V.A. Parsegian, E.B. Sirota, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3105-3108 (2000)
- [11] P.G. de Gennes: *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1974
- [12] R. Podgornik, *The nature and Characterization of order in high density DNA mesophases*, Plenarno predavanje na Evropskem polimernem kongresu, EPF2007, Portorož 2007, <http://www-f1.ijs.si/~rudi/lectures/PORTOROZ-2007.pdf>
- [13] R. Podgornik, H.H. Strey, K. Gawrisch, D.C. Rau, A. Rupprecht, V.A. Parsegian, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93**, 4261-4266 (1996)
- [14] Kumar, Satyendra, *Liquid crystals: experimental study of physical properties and phase transitions*, Cambridge University Press, 2001
- [15] B.I. Halperin, D.R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 121-124 (1978)
- [16] J. Toner, *phys. Rev. A* **27**, 1157-1163 (1983)
- [17] M.C. Marchetti, D.R. Nelson, *Phys. Rev. B* **41**, 1910-1920 (1990)
- [18] R.D. Kamien, *J. Phys. II France* **6** (1996) 461-475
- [19] J. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*. (Taylor and Francis, London, 1993).