

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA MATEMATIKO IN FIZIKO
ODDELEK ZA FIZIKO

SEMINARSKA NALOGA PRI FIZIKI MEHKE SNOVI

Manningova kondenzacija

Avtor: Matej Kanduč

Mentor: prof. dr. Rudi Podgornik

8. september 2006

Povzetek

V seminarju obravnavam protionsko kondenzacijo v polielektrolitih, ki je specifičen pojav za cilindrično geometrijo, kjer tekmujeta privlačna elektrostatska interakcija in Brownovo gibanje. Poleg preprostega modela dveh homogenih faz, navedem tudi točno rešitev Poisson-Boltzmannove enačbe, ki se izkaže na primeru osmotskega tlaka DNA za precej točno. Na primeru izsledkov nekaterih raziskovalcev se zdi, da je kritični pogoj za kondenzacijo precej neodvisen od ionskih korelacij. Na koncu podam še dva primera G. Manninga, kjer igra protionska kondenzacija pomembno vlogo.

Kazalo

1	Uvod	3
1.1	Nekaj osnov o polielektrolitih	3
1.2	Fizikalni model	3
1.3	Električni potencial okoli makroiona	4
2	Model dveh homogenih faz	4
3	Analitična rešitev za cilindrični makroion	7
4	Osmotske lastnosti DNA	11
5	Vpliv korelacijskih efektov	13
5.1	Limita močne sklopitve	13
5.2	Manningova kondenzacija v dveh dimenzijah	14
6	Primeri nadaljnjih aplikacij	14
6.1	Titracijska krivulja	15
6.2	Elektroforeza polielektrolitov	16
7	Zaključek	17

1 Uvod

Veliko polielektrolitov pa tudi drugih biopolimerov, kot so DNA, aktin, tubulin in fd virusi, je nabitih in togih. Na velikostni skali manjši od persistence dolžine jih lahko predstavimo kot ravne nabite cilindre. Brez prisotnosti dodatnih ionov tako potencial kot entropija naraščata z logaritmom razdalje, kar privede do tekmovanja obeh prispevkov k prosti energiji in s tem do protionske kondenzacije, kar močno spremeni nekatere termodinamske lastnosti sistema.

1.1 Nekaj osnov o polielektrolitih

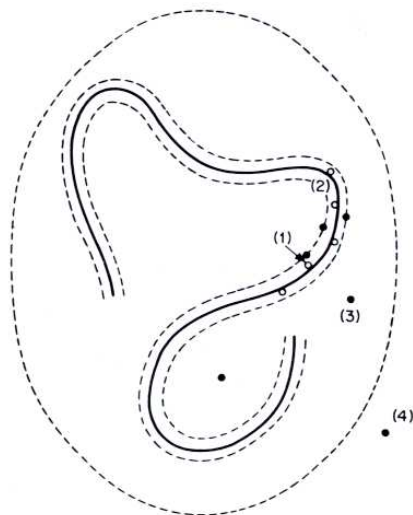
Polielektroliti so makromolekule z veliko elektrolitnimi funkcionalnimi skupinami. V raztopinah disociirajo v polivalentne makroione (poliione) in majhne ione nasprotnega naboja (protiione). Velik električni naboj makroiona proizvede električno polje, ki privlači protiione k sebi. Ta močna interakcija med makroioni in oblakom protiionov je izvor karakterističnih lastnosti polielektrolitov. Osmotski koeficient protiionov je zelo majhen tudi pri nizki koncentraciji polielektrolitov, dielektrična konstanta pa je zelo velika. Morfologija polivalentnih makroionov je osrednji problem polielektrolitov. Večinoma so makroioni dolge gibljive verige, ki se v raztopinah zaradi disociacije naboja zelo razprostrejo. Glede na koncentracijo naboja v raztopini, lahko zavzamejo morfologijo zvitkov do popolnoma razprostrenih niti. Že majhne razlike v interakcijah med makroioni, njihovimi funkcionalnimi skupinami in protiioni, imajo velik vpliv na lastnosti polielektrolitov. Za razlago osnovnih lastnosti polielektrolitov, kot jih kažejo eksperimenti, so se uveljavili različni modeli, ki jih za izbrane pogoje lahko rešimo. Najbolj razširjen preprost model predstavi polielektrolite kot dolge nabite gibljive verige s protiioni in morebitnimi ioni soli [1].

1.2 Fizikalni model

Makroioni so po svoji naravi zelo gibljivi, saj so ponavljajoče se enote ponavadi prosto gibljive okoli vezi med njimi. Tako lahko makroion zavzame veliko število možnih konformacij. Katere konformacije pa bo verjetneje zasedel, določa prosta energija, ki je odvisna od notranje proste energije, od interakcije med glavno in stransko verigo z ioni in molekulami v raztopini. Klasifikacija konformacij se v splošnem deli na zvitke (ang. random coil) in vijačnice (ang. helix). V zvitku zaporedni monomeri ne sledijo pravilnemu rotiranju in konformacija nima neke pravilne oblike dolgega dosega. Tu ima veliko število konformacij približno enako prosto energijo, zato se posamezne konformacije s časom izmenjujejo med seboj in tak polimer nima natančno določene oblike. Povprečen kvadrat razdalje med obema koncema verige je sorazmeren s številom monomerov. V vijačnici pa so koti med sosednjimi monomeri dosti bolj natančno določeni in tako ima celoten polimer dosti bolj določeno obliko. Tu je srednja razdaja med koncema polimera sorazmerna s številom monomerov. Konformacija zvitka, pa pri zelo nabitih makroionih zaradi lastne odbojne sile, preide v cilindrično konformacijo, kjer so makroioni bolj razprostrti. Poliakrilna kislina na primer ima pri nizkem pH obliko zvitka, z večanjem pH pa se začne razprostirati najprej v bolj sferično obliko ter nato v cilindrično [1].

1.3 Električni potencial okoli makroiona

Makroion v bolj ali manj zvitem stanju ustvarja nek potencial v svoji okolici, ki ga v preprostem modelu lahko razdelimo na nekaj področij. Vsaka nabita skupina na makroionu ustvarja ostro in globoko potencialno jamo v svoji neposredni okolici. Tu gre poleg električnih interakcij tudi za kemijske vezi. Več nabitih skupin skupaj na skali linearne verige ustvarja ozko potencialno dolino vzdolž makroiona. Zvit makroion v celoti ustvarja potencialni jarek (ang. trough) v prostoru med vijugami. Tako je celotni prostor razdeljen na štiri območja potenciala: jame pri nabitih skupinah, cilindrične doline vzdolž verige makroiona, sferični jarek med vijugami makroiona in območje zunaj makroiona [1].



Slika 1: Štiri območja potencialov makroiona. (1) Potentialna jama okoli nabitih funkcionalnih skupin, (2) potencialna dolina vzdolž makroiona, (3) potencialni jarek v območju med vijugami makroiona in (4) področje zunaj makroiona. Vir [1].

Protiioni so porazdeljeni v vseh štirih območjih. Za protiione v prvih treh območjih pravimo, da so vezani na makroion. Tisti, ki se nahajajo v potencialnih jamah, so lokalizirani in tvorijo ionske pare. Protiioni v potencialni dolini in jarku, pa so mobilni.

2 Model dveh homogenih faz

Ravnovesno stanje porazdelitve protiionov po vseh potencialnih področjih makroiona igra ključno vlogo pri termodinamskih lastnostih polielektrolitov. Točna določitev porazdelitve pa je v splošnem komplicirana, saj imamo opravka s problemom več teles. Zato so se izoblikovale razne približne poenostavljene teorije, ki približno opišejo porazdelitev. Eno od takšnih teorij, ki vsaj kvalitativno opiše nekatere lastnosti polielektrolitov in si jo bomo sedaj ogledali je leta 1957 predlagal Oosawa [1].

Bistvo te teorije je v poenostavitvi spreminjajočega potenciala na stopničastega, torej odsekoma konstantnega. Na ta način dobimo porazdelitev protiionov na dve homogeni fazi.

Zamislimo si raztopino velikosti V v kateri je N makroionov, od katerih vsak zavzema efektivno prostornino v . V raztopini vsak makroion sprosti n protiionov naboja e , tako da jih je v celotnem prostoru nN . V tem preprostem modelu dveh faz privzamemo, da je

je potencial znotraj makroionov konstanten in za $\delta\psi$ manjši od konstantnega potenciala zunaj makroionov. Tako se nekaj protiionov, ki jih označimo z $n'N$ nahaja znotraj efektivne prostornine makroionov Nv (vezani protiioni), ostali (prosti) $nN - n'N$ pa se nahajajo v vmesnem območju prostornine $V - Nv$. V skladu s kanonično porazdelitvijo je ravnovesje med vezanimi in prostimi protiioni podano kot

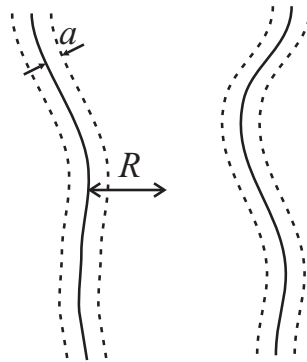
$$\frac{n'N}{Nv} = \frac{nN - n'N}{V - Nv} \exp\left(-\frac{e\delta\psi}{kT}\right), \quad (1)$$

oziroma

$$\ln \frac{1 - \alpha}{\alpha} = \ln \frac{\varphi}{1 - \varphi} - \frac{e\delta\psi}{kT}, \quad (2)$$

kjer je $\alpha = (n - n')/n = n^*/n$ stopnja disociacije makroiona, $\varphi = Nv/V$ pa je relativni volumen makroionov. Potencialni skok $\delta\psi$ je zelo odvisen od oblike makroiona oziroma od njegove konformacije.

Zanima nas predvsem primer cilindričnega makroiona, torej zelo razprostrtih polimerov persistentne dolžine bistveno večje od razdalje med sosednjimi polimeri v raztopini. V takšnem modelu si predstavljamo, da je makroion valj z radijem a in prostornino v , ki pravzaprav predstavlja potencialno dolino.



Slika 2: Cilindrični makroioni v raztopini.

Potencialno razliko med notranjostjo in zunanostjo makroiona si predstavljamo kot potencialno razliko med razdaljo a in R od cilindrično porazdeljenega naboja

$$\delta\psi = \frac{n^*e}{2\pi\epsilon\epsilon_0 l} \ln \frac{R}{a}, \quad (3)$$

kjer je $2R$ razdalja med sosednjimi makroioni, oziroma je R radij proste prostornine makroiona, l pa njegova dolžina. Relativni volumen makroionov je v tem primeru kar $\varphi = a^2/R^2$. Če označimo Bjerrumovo dolžino $l_B = \beta e_0^2/4\pi\epsilon\epsilon_0$ in povprečen razmak med sosednjimi naboji na makroionu z $d = l/n$, potem se potencialni skok zapiše tudi kot

$$\delta\psi = \alpha \frac{q^2 l_B}{d} \ln \varphi. \quad (4)$$

$$= \alpha Q \ln \varphi, \quad (5)$$

kjer smo uvedli Manningov parameter

$$Q = \frac{q^2 l_B}{d}. \quad (6)$$

Pri tem q predstavlja valenco protiionov. Manningov parameter je najpomembnejša količina v elektrostatici cilindrične geometrije, ki določa jakost vezave protiionov. Pri dani temperaturi je Manningov parameter sorazmeren s celotno količino naboja $Q \propto n$, torej je mera za količino vsega naboja, ki ga nosi cilindrični makroion.

Ravnovesna enačba (2) se sedaj glasi

$$\ln \frac{1 - \alpha}{\alpha} = \ln \frac{\varphi}{1 - \varphi} - \alpha Q \ln \varphi. \quad (7)$$

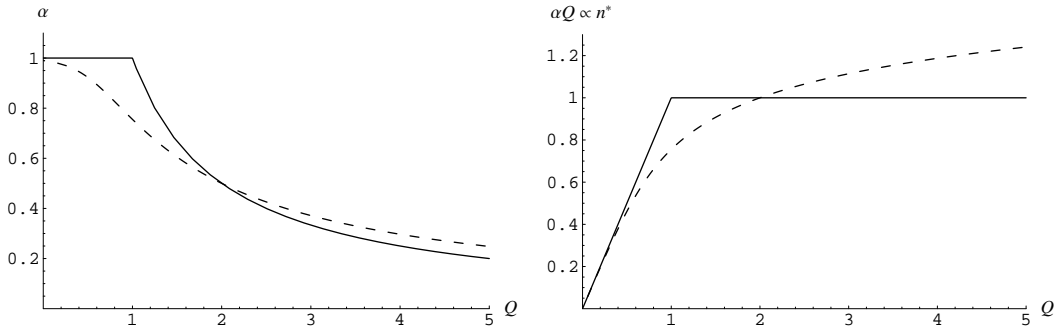
V razredčeni raztopini makroionov, ko je $\varphi \ll 1$ se zgornja enačba poenostavi v

$$\ln \frac{1 - \alpha}{\alpha} = (1 - \alpha Q) \ln \varphi. \quad (8)$$

Enačbo za disociacijo makroionov α znamo eksaktno rešiti le v limiti neskončne razredčenosti makroionov, torej $\varphi \rightarrow 0$. V tem primeru je $\ln \varphi \rightarrow -\infty$ na desni strani enačbe (8). Imamo dve možnosti, da zadostimo enačbi. Prva možnost je, da gre izraz v oklepaju na desni strani enačbe proti 0, tako da je produkt na desni nekaj končnega. Druga možna izbira pa je divergenca leve strani enačbe. Tako je v primeru $\varphi \rightarrow 0$ rešitev enačbe za disociacijo

$$\alpha = \begin{cases} 1 & \text{za } Q < 1, \\ 1/Q & \text{za } Q > 1. \end{cases} \quad (9)$$

Pomen zgornjega rezultata še boljše vidimo, če si ogledamo količino $\alpha Q \propto n^*$, ki podaja količino disociiranih (prostih) ionov.



Slika 3: Stopnja disociacije α (levo) in količina prostih protiionov (desno) kot funkcija Manningovega parametra. Polna črta prikazuje neskončno razredčenost $\varphi \rightarrow 0$, črtkana pa $\varphi = 0.01$.

V zelo razredčeni raztopini v režimu $Q < 1$, znaša $\alpha = 1$, kar pomeni $n^* = n$, ali z drugimi besedami, vsi protiioni v raztopini so prosti. Pri teh pogojih torej nabit valj ni zmožen vezati protiionov k sebi. Če povečujemo število nabojev na posameznem makroionu in s tem Manningov parameter Q , se vsi razpoložljivi naboji odcepijo stran od valja kot prosti protiioni. Ko pa presežemo vrednost $Q = 1$, se število prostih protiionov ustali na konstantni vrednosti. To pomeni, da s povečevanjem naboja Q ves presežek ostane vezan vzdolž cilindričnega makroiona. Pojav je neke vrste kondenzacija.

Podobno se dogaja z molekulami plina v zaprti posodi. Če povečujemo število molekul, s tem narašča tudi parni tlak plina vse do nasičenega parnega tlaka. Potem pa se presežek plina kondenzira v kapljevino. Nad kritično vrednostjo vseh molekul je le določen del molekul prostih v obliki plina, ostale pa se kondenzirajo. Pri nas pa namesto molekul

plina nastopajo protiioni, zato govorimo o protiionski ali Manningovi kondenzaciji. Ime je ime dobila po Geraldju Manningu, ki se je bil v 70. in 80. letih 20. stoletja njen utemeljitelj.

Vzrok za Manningovo kondenzacijo

Enačba (2) podaja ravnovesje med vezanimi in prostimi protiioni okoli cilindričnih makroionov. Glavni vzrok za pojav Manningove kondenzacije lahko pojasnimo iz dosti bolj kvalitativnega vidika. Predstavljajmo si nabiti valj, okoli katerega se nahaja točkast protiion e , ki je v termičnem ravnovesju. V ravnovesnem stanju je protiion zaradi Brownovega gibanja nagnjen k difuziji stran od makroiona, da bi čimbolj zvišal entropijo sistema. Hkrati pa ga električni privlak makroiona vleče k sebi. Entropija protiiona znaša $TS = 2kT \ln r$, kjer je r razdalja od cilindričnega makroiona, medtem ko je elektrostatska energija enaka $U = 2kT Q \ln r$. Oba prispevka sta logaritemske odvisnosti od razdalje. V celoti se sistem obnaša tako, da čimbolj zmanjša prosto energijo $F = 2kT(Q - 1)\ln r$. V primeru $Q < 1$ pričakujemo difuzijo protiiona stran od nabitega valja, pri $Q > 1$ pa prevlada elektrostatski privlak.

Seveda je to zgolj kvalitativna razlaga, ki temelji na enem samem protiionu okoli nabitega cilindra. Enačba (8) in primer njene rešitve na sliki 3 pa kaže, da pri večjem številu cilindrov (končen φ) ni več ostre meje Q zasičenja.

Osmotski koeficient

Prosti protiioni v raztopini ustvarjajo osmotski tlak na steno posode. Z eksperimentalnimi meritvami osmotskega tlaka tako lahko neposredno preverimo ujemanje med eksperimentom in teorijo. V modelu dveh faz so protiioni zaradi konstantnega potenciala v posamezni fazi enakomerno porazdeljeni po tistem delu prostora. Za osmotski tlak lahko uporabimo plinsko enačbo, kjer upoštevamo gostoto prostih protiionov

$$\Pi_i = \frac{n^* N}{V - vN} kT. \quad (10)$$

Jakost efekta protiionske kondenzacije pa lahko ugotovimo tudi tako, da osmotski tlak primerjamo s tlakom, ki bi ga imel hipotetični idealni plin protiionov v odsotnosti makroionov $\Pi_0 = (nN/V)kT$. To razmerje ponavadi navajamo kot osmotski koeficient

$$\phi = \frac{\Pi_i}{\Pi_0} \quad (11)$$

V primeru cilindrične geometrije v našem modelu dobimo za osmotski koeficient

$$\phi = \frac{\alpha}{1 - \varphi}. \quad (12)$$

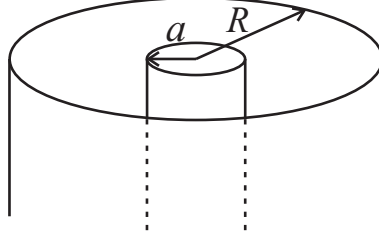
V limiti neskončne razredčenosti $\varphi \rightarrow 0$, je $\phi \simeq \alpha$.

3 Analitična rešitev za cilindrični makroion

V prejšnjem poglavju smo si ogledali preprostejšo teorijo, ki je slonela na ravnovesju dveh različnih faz. Protiioni so se lahko nahajali bodisi znotraj, bodisi zunaj makroiona v konstantnem potencialu. Metoda je preprosta, a da ponavadi zgolj kvalitativno ujemanje z bolj popolno Poisson-Boltzmannovo teorijo. Za primer cilindrične geometrije,

pa so Fuoss, Lifson in Katchalsky leta 1951 našli eksaktno analitično rešitev Poisson-Boltzmannove enačbe.

V tem poglavju si bomo ogledali to analitično izpeljavo [2]. Obravnavamo celični model za cilindrično geometrijo, torej neskončno dolg poln valj polmera a , ki je omejen z zunanjim plaščem polmera R . S tem smo dosegli podobno kot v prejšnjem poglavju, namreč da imamo raztopino z več cilindričnimi makroioni, ki so v povprečju na medsebojni razdalji $2R$.



Slika 4: Celični model cilindričnega makroiona z radijem a in zunanjim plaščem R . Protiioni se nahajajo med obema plaščema valjev.

Za protiione med obema plaščema valja velja Poisson-Boltzmannova enačba

$$\nabla^2 \psi = -\frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} c_+(r), \quad (13)$$

kjer je $c_+(r)$ koncentracija protiionov

$$c_+(r) = A \exp(-\beta e \psi). \quad (14)$$

Zaradi krajšega pisanja uvedimo brezdimenzijski potencial $u = \beta e \psi$. Robne pogoje druge vrste izberemo tako, da električno polje ob valju ustreza polju, ki ga povzroča sam nabit valj zaradi svojega naboja, polje na robu celice, pa mora biti enako 0, saj je to zaprt nevtralen sistem. Torej

$$\left. \frac{\partial u}{\partial r} \right|_a = \frac{2Q}{a}, \quad (15)$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial r} \right|_R = 0. \quad (16)$$

Analitični nastavek, ki reši zgornjo enačbo pa je [2]

$$u(r) = \ln \left[\frac{2Q}{B^2} \frac{r^2}{R^2 - a^2} \operatorname{sh}^2(B \ln br) \right], \quad (17)$$

kjer sta B in b konstanti, ki ju moramo določiti iz robnih pogojev. Iz naših robnih pogojev (15) in (16) sledi

$$Q = \frac{1 - B^2}{1 + B \operatorname{cth} \left(B \ln \frac{R}{a} \right)}, \quad (18)$$

$$B \ln b = -B \ln R - \operatorname{Arth} B. \quad (19)$$

Pogoj (19) lahko takoj vključimo v enačbo za potencial (17) in dobimo

$$u(r) = \ln \left\{ \frac{2Q}{B^2(1 - B^2)} \frac{r^2}{R^2 - a^2} \left[\operatorname{sh} \left(B \ln \frac{r}{R} \right) - B \operatorname{ch} \left(B \ln \frac{r}{R} \right) \right]^2 \right\}. \quad (20)$$

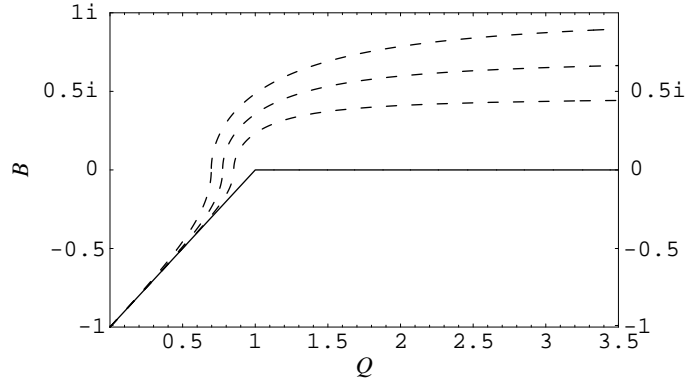
Iz danega nastavka dobimo tudi normalizacijsko konstanto A

$$A = \frac{Q}{\pi l_B q^2 (R^2 - a^2)}. \quad (21)$$

Koncentracija protiionov (14) okoli makroiona tako znaša

$$c_+(r) = \frac{B^2}{2\pi l_B q^2 r^2} \frac{1 - B^2}{\left[\operatorname{sh}\left(B \ln \frac{r}{R}\right) - B \operatorname{ch}\left(B \ln \frac{r}{R}\right)\right]^2} \quad (22)$$

Kljub analitični rešitvi pa moramo še vedno rešiti transcendentno enačbo (18) za konstanto B .



Slika 5: Vrednost konstante B kot funkcija Manningovega parametra pri različnih relativnih volumnih. Po vrsti od zgoraj navzdol sledijo vrednosti za $\varphi = 10^{-2}$, $\varphi = 10^{-3}$, $\varphi = 10^{-5}$ (črtkane) in $\varphi \rightarrow 0$ (polna črta).

Analiza pokaže, da realen B , ki lahko zavzame vrednosti od 0 do ± 1 zadošča vrednostim za Q od 0 do $\ln(R/a)/[1 + \ln(R/a)]$. Imaginaren B pa zadošča vrednostim Q od iste meje naprej.

Slika 5 prikazuje numerično izračunane vrednosti konstante B v odvisnosti od Q pri različnih relativnih volumnih φ . Konstanto B pa lahko izračunamo tudi analitično v približku, ko je relativni volumen $\varphi = a^2/R^2$ dovolj majhen.

- Režim $Q < 1$

V tej limiti je B realen, medtem ko je $R/a \rightarrow \infty$. V enačbi (18) funkcijo cth zaradi velikega argumenta prepisemo v

$$\operatorname{cth} x \approx 1 + 2e^{-2x}.$$

Tako dobimo kvazi-kvadratno enačbo za B

$$B^2 + BQ(1 + 2\varphi^B) + Q - 1 = 0, \quad (23)$$

kajti v prvem približku člen $2\varphi^B$ zanemarimo, saj je zelo majhen in dobimo $B = 1 - Q$. V drugem približku (druga iteracija) pa prvi približek upoštevamo pri prej izvrženem členu kot $2\varphi^{1-Q}$ in tako z razvojem do prvega reda dobimo

$$B = (1 - Q) \left(1 - \frac{Q}{1 - Q/2} \varphi^{1-Q}\right). \quad (24)$$

- Režim $Q > 1$

V tej limiti je konstanta B zelo majhna in imaginarna. Zapišemo jo lahko kot $B = i|B|$ in velja $|B| \rightarrow 0$. Enačbo (18) prepisemo v obliko

$$|B| \operatorname{ctg} \left(|B| \ln \frac{R}{a} \right) = 1 - \frac{1 + |B|^2}{Q}. \quad (25)$$

Ker je desna stran enačbe končna, mora biti tudi leva. Glede na to, da $|B| \rightarrow 0$, mora funkcija ctg divergirati. Temu pogoju je zadoščeno, če je argument v funkciji ctg enak π . Lahko bi bil tudi kak drug večkratnik π , toda potem to ne bi bila več prava rešitev, saj bi pripadala drugi veji. Rešitev je torej

$$|B| = \frac{2\pi}{\ln \varphi}. \quad (26)$$

Izraz za potencial $u(r)$ in gostoto protiionov $c_+(r)$ se v primeru neskončne razredčenosti $\varphi \rightarrow 0$, oziroma sistem enega samega cilindra, poenostavijo v

$$u(r) = 2Q \ln \frac{r}{a}, \quad \text{za } Q < 1, \quad (27)$$

$$u(r) = 2 \ln \frac{r}{a} + 2 \ln \left[1 + (Q - 1) \ln \frac{r}{a} \right], \quad \text{za } Q > 1, \quad (28)$$

$$c_+(r) = 0, \quad \text{za } Q < 1, \quad (29)$$

$$c_+(r) = \frac{Q(Q - 1)}{2\pi l_B r^2} \frac{1}{\left[1 + (Q - 1) \ln r/a \right]^2}, \quad \text{za } Q > 1. \quad (30)$$

Izrazi za potencial (27), ki velja za $Q < 1$ ima obliko potenciala nabitega cilindra brez protiionov. Pri $Q > 1$ pa prvi člen v izrazu (28) predstavlja potencial cilindra, kot da bi bil $Q = 1$. Do takšnega sklepa, da nabit cylinder veže protiione tako, da ne bo imel večjega efektivnega naboja od $Q = 1$, smo prišli tudi pri modelu dveh faz v prejšnjem poglavju.

Osmotski koeficient

Teorijo lahko enostavno preiskusimo preko osmotskega koeficienta, ki smo ga že definirali v prejšnjem poglavju (11). Osmotski tlak namreč predstavljajo trki protiionov ob steno zunanega plašča, torej je odvisen od koncentracije $c_+(R)$

$$\phi = \frac{c_+(R)}{c_0} = \frac{1 - B^2}{2Q}. \quad (31)$$

Iz približkov za B pri majhnih φ dobimo za osmotski koeficient

$$\phi = \left(1 - \frac{Q}{2} \right) \left[1 + \left(\frac{1 - Q}{1 - Q/2} \right)^2 \varphi^{1-Q} \right], \quad \text{za } Q < 1, \quad (32)$$

$$\phi = \frac{1}{2Q} \left(1 + \frac{4\pi^2}{\ln^2 \varphi} \right), \quad \text{za } Q > 1. \quad (33)$$

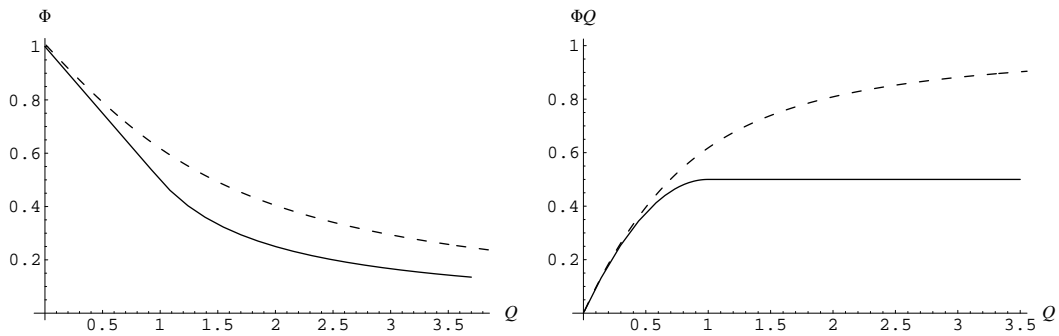
Če za relativni volumen postavimo $\varphi = 0$, imamo primer neskončno razredčene raztopine polielektrolitov, oziroma sistem enega samega cilindra s protiioni v neskončno velikem

prostoru $R \rightarrow \infty$ ali identično neskončno tanek cilinder $a \rightarrow 0$. Včasih to limito imenujemo Oosawa-Manningovo limito

$$\phi = 1 - \frac{Q}{2}, \quad \text{za } Q < 1, \quad (34)$$

$$\phi = \frac{1}{2Q}, \quad \text{za } Q > 1. \quad (35)$$

Pri eksaktni rešitvi Poisson-Boltzmannove enačbe dobimo torej nekoliko drugačne izraze za osmotski koeficient kot pri modelu dveh homogenih faz v prejšnjem poglavju. Pri $Q < 1$ je v tistem primeru osmotski koeficient enak 1, pri $Q > 1$ pa $1/Q$. Model dveh faz se torej le kvalitativno ujema z rešitvijo Poisson-Boltzmannove enačbe. Na sliki 6



Slika 6: Osmotski koeficient (levo) in količina prostih protiionov kot funkcija Manningovega parametra. Polna črta prikazuje primer neskončne razredčenosti $\varphi \rightarrow 0$, črtkana pa primer $\varphi = 0.01$.

desno imamo prikazano odvisnost števila prostih protiionov od Manningovega parametra. Tudi tukaj je očitna protiionska kondenzacija, ko se število prostih protiionov ustali kljub večanju naboja Q (Manningovega parametra) na cilindru. Seveda tudi tu kondenzacija pri večji koncentraciji makroionov (črtkana krivulja na sliki) nima ostrega prehoda, temveč zveznega okoli $Q = 1$.

4 Osmotske lastnosti DNA

Teorija Manningove kondenzacije se pri večini klasičnih polielektrolitov zelo dobro ujema z eksperimenti. Nekaj pozornosti pa bomo sedaj namenili nekoliko bolj kompleksnemu polielektrolitu namreč raztopini *B*-DNA. Osmotski koeficient pri molekuli DNA se lahko razlikuje tudi za faktor 2 v primerjavi z Oosawa-Manningovo napovedjo $1/2Q$. Razlog je predvsem razmeroma velik premer molekul DNA kot tudi značilna vijačna struktura v katero se posamezni protiioni ujamejo. Tokrat bomo eksperimentalne meritve primerjali z izračuni Poisson-Boltzmannove enačbe dveh modelov. Poleg modela iz prejšnjega poglavja, bomo dodali še nekoliko razširjeno izvedbo Lifson-Katchalskega modela, v tem smislu, da upoštevamo tudi ujete protiione v molekulo DNA[3].

Ponovno imamo celični model z notranjim valjem radija a ter zunanji omejitveni plašč radija R . Razlika je sedaj v tem, da protiioni lahko vdrejo v notranji cilinder. Pri DNA molekuli se namreč ioni lahko ujamejo v veliki ali mali jarek. Obravnavati bi morali cilinder kot delno prepusten, toda zaradi poenostavitve bomo tukaj vzeli, da je popolnoma votel. S tem bomo dobili drugo skrajno mejo glede na možnost popolnoma neprepustnega cilindra v prejšnjem poglavju. Nastavek $u_>(r)$ za Poisson-Boltzmannovo

enačbo zunaj valja $a < r < R$ je enak kot v primeru neprepustnega (17). Znotraj valja $r < a$ pa enačbo reši nastavek

$$u_{<}(r) = u_0 + 2 \ln(1 + cr^2). \quad (36)$$

Na meji valja morata biti zadoščena robna pogoja o zveznosti potenciala in skoku električnega polja, električno polje na zunanjem plašču pa mora biti 0.

$$u_{<}(a) = u_{>}(a), \quad (37)$$

$$\left. \frac{du_{>}(r)}{dr} \right|_a - \left. \frac{du_{<}(r)}{dr} \right|_a = \frac{2Q}{a}, \quad (38)$$

$$\left. \frac{du_{>}(r)}{dr} \right|_R = 0. \quad (39)$$

Določiti moramo še parametre za molekulo DNA. Glede na to, da vsak bazni par odda dva osnovna naboja in je razmak med dvem baznima paroma 3.4\AA , je parameter $d = 1.7\text{\AA}$, tako da znaša Manningov parameter za molekulo DNA $Q = 4.35$ [3]. Razmik med molekulami DNA a/R , oziroma relativni volumen φ , v eksperimentu ponavadi navajamo preko koncentracije fosfatnih skupin. Vsak bazni par v molekuli DNA namreč vsebuje dve fosfatni skupini, tako da na dolžino $d = 1.7\text{\AA}$ molekule pride ena fosfatna skupina. Koncentracija fosfatov v celotni raztopini je tako $c_{\text{DNA}} = 1/\pi R^2 d = \varphi/\pi d a^2$, kjer je $a = 10\text{\AA}$ polmer cilindra DNA. Tako imamo zvezo med koncentracijo fosfatov c_{DNA} in relativnim volumenom φ .

V primeru, ko v raztopini nimamo soli, je osmotski tlak enak

$$\Pi_{\text{osm}} = kTc_+(R). \quad (40)$$

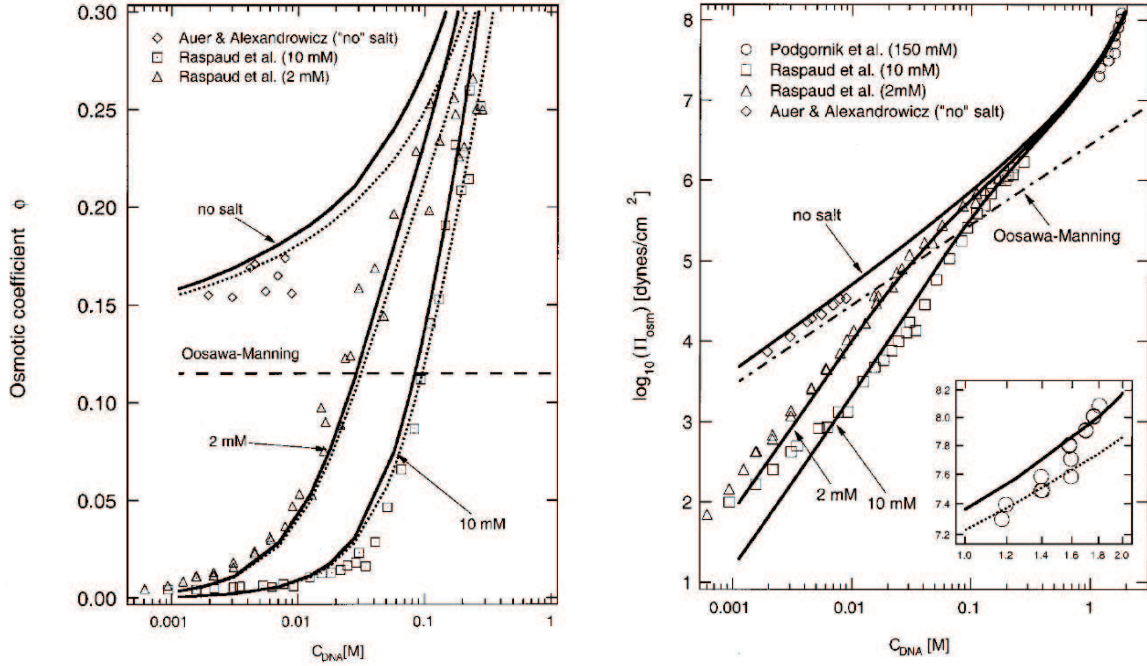
Če pa v raztopino dodamo monovalentno sol, celični model napoveduje $\Pi_{\text{osm}} = kT[n_+(R) + n_-(R) - 2n_0]$. Tu je $n_{\pm}(R) = n_0 \exp[\pm u(R)]$, kjer je $u(R)$ razlika potenciala med steno in kopeljo raztopine soli. V Donnanovi limiti, ko se potencial $u(r)$ malo spreminja, lahko naredimo dekompozicijo $n_+(R) \rightarrow c_+(R) + n_i$ in $n_-(R) \rightarrow n_i$, kjer je $c_+(R)$ gostota protiionov brez soli. V elektrokemijskem ravnovesju je [3]

$$n_i(c_+(R) + n_i) = n_0^2. \quad (41)$$

Ta približek dobro deluje, ko je koncentracija soli $2n_0$ majhna v primerjavi s koncentracijo protiionov $c_+(R)$. Osmotki koeficient je potem enak

$$\phi = \frac{c_+(R) + 2(n_i - n_0)}{n_{\text{DNA}}}. \quad (42)$$

Slika 7a prikazuje numerično izračunane vrednosti opisanega modela in nekatere eksperimentalne meritve. Preprosta Oosawa-Manningova teorija kondenzacije da zelo okvirno vrednost $1/2Q \simeq 0.11$, ki ni odvisna od koncentracije DNA (ravna prekinjena črta), kajti to je približek neskončno tankih cilindrov. V primeru brez dodane soli se numerično izračunani osmotski koeficient počasi spreminja z večanjem koncentracije DNA in se tudi zelo dobro ujema z analitičnim rezultatom (33) za majhne koncentracije. Zelo dobro se ujemajo tudi vrednosti z dodatkom soli (2 mM in 10 mM). Slika 7b prikazuje sam osmotski tlak kot funkcijo molarosti raztopine DNA. Z obeh slik opazimo, da da model votlega cilindra nekoliko boljše rezultate kot model votlega cilindra. Ujetje ionov med dvojno vijačnico očitno igra kar pomembno vlogo.



Slika 7: Levo: Izračunan in izmerjen osmotski koeficient v odvisnosti od c_{DNA} (DNA fosfati) pri različnih vrednostih dodane soli (0, 2 mM in 10 mM). Desno: Izračunan in izmerjen osmotski tlak. Polne krivulje ustrezajo modelu polnega, pikčaste pa modelu votlega cilindra. Vir: [3].

5 Vpliv korelacijskih efektov

5.1 Limita močne sklopitve

Nedavno so bile narejene tudi študije izven dosega teorije povprečnega polja, ki ga opisuje Poisson-Boltzmannova enačba. Druga skrajnost, ki je zanimiva predvsem pri proučevanju močno nabitih sistemov, je režim močne sklopitve [4]. Najbolj zanimivo vprašanje tu je, ali je kritični Manningov parameter za prehod še vedno $Q_c = 1$, kot je to vedno v približku povprečnega polja (za primer enega samega cilindra). V režimu močne sklopitve je sklopitveni parameter $\Xi = 2\pi q^3 l_B^2 \sigma_s$ bistveno večji od 1. Tedaj namreč ključno vlogo igrajo močne korelacije med protioni, kar privede sistem do precej drugačnih lastnosti kot v primeru povprečnega polja, kjer je $\Xi \ll 1$. Analitična rešitev gostote protionov okoli valja znaša [4]

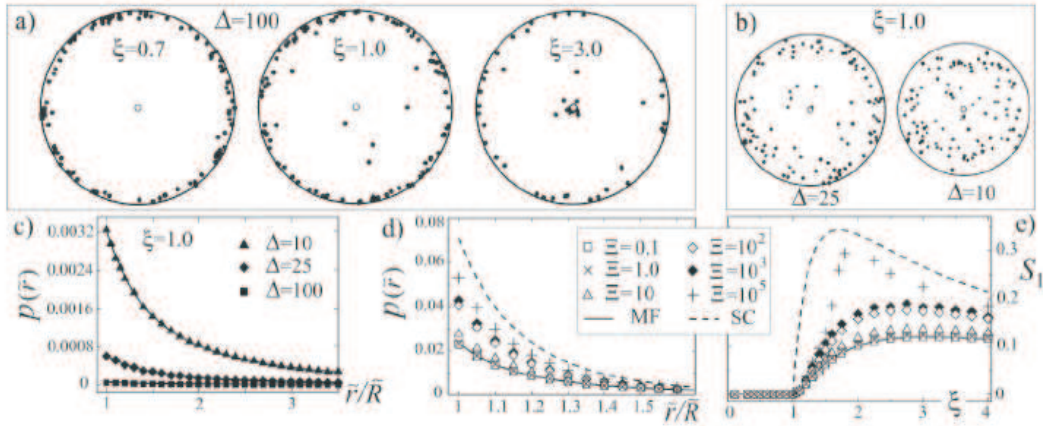
$$\tilde{c}_{+\text{SC}}(\tilde{r}) = \frac{Q - 1}{\pi Q^2 (1 - \varphi^{Q-1})} \left(\frac{\tilde{r}}{\tilde{a}} \right)^{-2Q}, \quad (43)$$

in je preprostejša kot v primeru povprečnega polja, ko je potrebno posebej izračunati koeficient iz dodatne enačbe.

Monte-Carlo simulacije (slika 8) prikazujejo kopičenje protionov ob zunanem plašču pod kritično vrednostjo Manningovega parametra in kondenzacijo nad kritično vrednostjo.

V režimu močne sklopitve se zaradi korelacijskih efektov poveča gostota protionov (glede na Gouy-Chapmanovo dolžino) v okolici nabitega valja (slika 8d).

Glavna dognanja Monte-Carlo simulacij, ki so sledila iz proučevanja Manningove kondenzacije pa so univerzalnost kritičnih količin. Kritični Manningov parameter v okviru napake simulacij znaša $Q_c = 1.000 \pm 0.002$ [4], medtem pa se tudi drugi kritični eksponent



Slika 8: (a) Kopičenje protionov v celičnem modelu z radijem $\Delta = \ln(R/a) = 100$ pri različnih Manningovih parametrih $\xi = Q$ in (b) $\xi = 1.0$ pri dveh različnih velikostih sistema (število delcev je 100, sklopitveni parameter pa $\Xi = 0.1$). (c) Radialna gostota protionov za različne velikosti sistema pri $\Xi = 0.1$. (d) Porazdelitev protionov pri $\xi = 3.0$ za različne sklopitvene parametre Ξ , ki se nahajajo med dvema skrajnima limitama za povprečno polje (MF-polna krivulja) in močno sklopitev (SC-črtkana krivulja). (e) Ureditveni parameter [4] kot funkcija Manningovega parametra za različne sklopitve. Vir: [4].

amenti ujemaajo z napovedmi teorije povprečnega polja. Kot kaže, korelacije na kritično obnašanje nimajo vpliva.

5.2 Manningova kondenzacija v dveh dimenzijah

V prid univerzalnosti kritičnega Manningovega parametra pa govori tudi teorija Manningove kondenzacije v dveh dimenzijah. Posrečilo se je namreč eksaktno rešiti hamiltonijan dvodimenzionalnega problema nabitega cilindra s protioni [5]. Tu so tako interakcije med protioni in cilindrom, kot tudi med protioni samimi logaritmske odvisnosti. Eksperimentalna realizacija problema bi lahko bil sistem snopa vzporednih cilindričnih polielektrolitov. Bolj pomembno pri takšnem modelu pa je dejstvo, da se protionska kondenzacija prav tako pojavi nad vrednostjo $Q = 1$.

V dveh dimenzijah torej korelacijski efekti nikakor ne vplivajo na kritično vrednost Manningovega parametra. Glede na to, da so korelacijski efekti v treh dimenzijah manjši, to dejstvo nakazuje, da bi tudi v treh dimenzijah kritična vrednosti za kondenzacijo lahko bila univerzalna, $Q_c = 1$.

6 Primeri nadaljnjih aplikacij

Pojav protionske kondenzacije igra zelo pomembno vlogo pri vseh lastnostih polielektrolitov, ki imajo zato bistveno drugačne lastnosti od ostalih preprostejših raztopin. Kot smo videli je že sam pojav Manningove kondenzacije zelo težko eksaktno opisati s teoretičnega stališča. Kompleksnejši pojavi na katere ima protionska kondenzacija vpliv lahko zato teoretično popišem le z zelo preprostimi modeli. V seminarju bomo omenili dva zanimiva pojavi, kjer igra Manningova kondenzacija pomembno vlogo in ki se jih da razmeroma preprosto opisati.

6.1 Titracijska krivulja

Prvi primer je t.i. titracijska krivulja polielektrolitov, ki opisuje parametre v kislinsko-bazičnih reakcijah. Ta namreč kaže precejšnja odstopanja od običajne raztopine kisline ali baze [6]. Pri tem je naš problem izračun ravnovesne konstante kisline, ki jo opiše ravnovesna reakcija med vodikovim ionom in kislino $\text{H}^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{HA}$. V primeru idealne raztopine dobimo znan zakon o kemijskem ravnovesju

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}, \quad (44)$$

kjer je konstanta K_a odvisna od temperature. Če definiramo stopnjo disociacije $\alpha = [\text{A}^-]/([\text{AH}] + [\text{A}^-])$, dobimo za pH vrednost raztopine dobro znano enačbo iz fizikalne kemije

$$\text{pH}_0 = \text{pK}_a^0 + \log \frac{\alpha_0}{1 - \alpha_0}, \quad (45)$$

kjer smo definirali $\text{pK}_a^0 = -\log K_a$. Vendar pa zgornja enačba velja zgolj za idealne raztopine, kjer ni nikakršnih prostorskih korelacije med skupinami A^- in AH . To seveda ne drži v primeru polielektrolitov, kjer so kislinske skupine porazdeljene vzdolž cilindričnega makroiona. Odvisno od kislosti medija se aktivira različno število skupin in odda vodikov ion. Na ta način se poveča naboj makroiona in s tem Manningov parameter. Povprečen razmak med ioniziranimi skupinami A^- je odvisen od stopnje disociacije

$$d(\alpha) = \frac{\bar{d}}{\alpha}, \quad (46)$$

pri čemer je \bar{d} razmak med naboji pri popolni disociaciji ($\alpha = 1$). Ker je Manningov parameter obratno sorazmeren z razmakom med naboji, je

$$Q(\alpha) = \alpha \bar{Q}, \quad (47)$$

kjer je \bar{Q} maksimalni Manningov parameter pri popolni disociaciji. Problem zahteva obravnavo protiionov (in ko-ionov) po treh področjih potenciala. Poleg kondenziranih v potencialni dolini (ang. territorially bound) in prostih, upoštevamo še ravnovesje s protiioni (protoni) vezanih na funkcionalne skupine oz. potencialne jame kot smo to imenovali v prvem poglavju (ang. site-bound). Celotno število protiionov, ki nastopajo v sistemu lahko izrazimo kot vsoto tistih, ki jih sprosti makroion, torej $n_{\text{HA}} + n_{\text{A}}$ in tistih, ki so v raztopini kot posledica soli n_s

$$n_1^t = n_s + n_{\text{HA}} + n_{\text{A}}. \quad (48)$$

Potrebno je določiti elektrostatsko prosto entalpijo za takšno porazdelitev, ki se izkaže da je [6]

$$G_{\text{el}} = -n_{\text{A}}RT \left(1 - \frac{n_1^b}{n_{\text{HA}} + n_{\text{A}}} \right)^2 Q(\alpha) \ln \kappa_s d(\alpha), \quad (49)$$

kjer n_1^b predstavlja število kondenziranih (territorially bound) protiionov. Porazdelitev protiionov dobimo tako, da minimiziramo prosto entalpijo po vseh prostih parametrih. Z nekaj računanja pridemo do izraza za konstanto kisline v polielektrolitu [6]

$$\text{pK}_a = \text{pK}_a^0 - 0.313 + 2 \log \alpha \bar{Q} - \frac{0.434}{\alpha \bar{Q}} - \log c_s, \quad (50)$$

pri čemer je pK_a^0 vrednost kisline brez polielektrolitskih efektov. Teorija da izraz za kislin-sko ravnovesje brez prostih parametrov. Primerjava z eksperimentalnimi vrednostmi kaže na relativno dobro ujemanje, saj se izračunana in izmerjena vrednost za pK_a načeloma ne razlikujeta za več kot 0.25.

6.2 Elektroforeza polielektrolitov

Kot drug primer pa si opisno oglejmo teorijo mobilnosti polielektrolitov pri elektroforezi, torej pri gibanju makroionov skozi raztopino v električnem polju. Seveda preprosta teorija elektroforeze, ki velja za enostavne elektrolite, povsem odpove pri polielektrolitih. Obravnava teorije elektroforeze ima vsaj dva velika pomena. Prvi je seveda aplikativna uporaba elektroforeze v biotehnologiji. Iz fizikalnega vidika pa je pomembno predvsem razumevanje posameznih kompleksnih pojavov, ki se jih da z eksperimentalnim primerjanjem bolje razumeti.

Modelov elektroforeze je razumljivo več, saj gre za obravnavo zelo kompleksnega mehanizma, tukaj pa na kratko preglejmo nekaj zamisli modela, ki ga je leta 1980 predlagal Gerald Manning [7].

Pri elektroforezi se nabit delec giblje pod vplivom električne sile $F = qE$ s konstantno hitrostjo v zaradi viskoznega upora

$$F = f_E v, \quad (51)$$

kjer je f_E koeficient upora. Na velikost koeficienta upora makromolekul vplivajo vsaj štirje dejavniki. Prvi dejavnik je intrinzična interakcija, ki predstavlja lasten upor posamezne enote (monomera) makroiona zaradi viskoznega upora raztopine. Drug pomemben dejavnik je hidrodinamska interakcija med posameznimi enotami. Vsaka gibajoča enota namreč povzroča interakcijo na sosede preko viskoznega medija. Tretji dejavnik je dodaten upor gibajočih se ionov v okolici makroiona, ki se gibljejo v nasprotni smeri pod vplivom električnega polja. Četrty dejavnik pa je deformacija ionske atmosfere v okolici makroiona. V ravnovesju je namreč polion obdan s simetrično porazdeljenim oblakom majhnih ionov, imenovano "atmosfera", ki je v primeru protiionov posledica Mannigove kondenzacije, oziroma Debye-Hückelova plast v primeru dodane soli. Ob prisotnosti električnega polja pa se ionska atmosfera zaradi naboja pomakne v nasprotni smeri gibanja makroiona. Zaradi svoje asimetrične oblike povzroči polje ionov električno polje v nasprotni smeri zunanega. Pojav nekateri imenujejo tudi asimetrijski efekt. Ko imamo v raztopini dovolj soli, je atmosfera ionov tekoča, kajti majhni ioni se gibljejo vzdolž makroiona, zadaj pa jih nadomeščajo novi. Na kratko povzemimo nekaj rezultatov tega zadnjega efekta [7]. Nekoliko težji račun da za tok ionov izraz

$$J_i/E \propto 1 - \left(1 - \frac{D_i}{D_i^s}\right) \left(1 \pm \frac{Q}{f_E u_i^s}\right). \quad (52)$$

Enačba velja za raztopino enostavne soli. Indeks $i = 1$ predstavlja količine, ki se tičejo protiionov, indeks $i = 2$ pa ko-ionov. Pri \pm znaku se zgornji nanaša na $i = 1$, spodnji pa na $i = 2$. D_i je difuzijski koeficient ionov v polielektrolitni raztopini, D_i^s pa koeficient ionov v raztopini brez prisotnosti makroionov. Drugi člen v enačbi namreč predstavlja asimetrijski efekt, ki povzroči polje ΔE_{ip} , ki deluje na ione v atmosferi

$$\frac{\Delta E_{ip}}{E} = \left(1 - \frac{D_i}{D_i^s}\right) \left(1 \pm \frac{Q}{f_E u_i^s}\right). \quad (53)$$

Iz teorije lahko dobimo tudi razmerje difuzijskih koeficientov, ki precej splošno velja

$$1 - \frac{D_i}{D_i^s} = \frac{1}{3} \frac{z_i^2}{|z_1 z_2|} \frac{Q}{\nu_1 + \nu_2} \frac{N c_p}{c_s}, \quad (54)$$

kjer je $N c_p / c_s$ razmerje koncentracij med makroioni in malimi ioni, ν_1 in ν_2 število atomov posemzne vrste na molekulo enostavne soli, z_i pa valenca ionov. Celotno asimetrično polje je seveda prispevek tako pozitivnih kot negativnih ionov, torej $\Delta E_p = \Delta E_{p1} + \Delta E_{p2}$. Iz definicije koeficienta upora $v = (q/f_E)E$, definirajmo preostalo polje $E^* = E - \Delta E_p$ in s tem tudi koeficient brez asimetrije polja $v = (q/f_E^*)E^*$, tako da dobimo za celoten koeficient

$$f_E = \frac{f_E^*}{1 - \frac{\Delta E_p}{E}}. \quad (55)$$

Primerjave rezultatov med teorijo in eksperimentalnimi meritvami dajo, glede na kompleksnost vseh mehanizmov, zadovoljive rezultate, ki se ujema na okoli 30% [7].

7 Zaključek

Pri proučevanju porazdelitev majhnih gibljivih ionov v okolici polimerov, koloidov, biomembran in biomolekul se je na začetku 20. stoletja uveljavila Poisson-Boltzmannova teorija. Kljub temu, da je to zgolj približek povprečnega polja, je zaradi svoje nelinearnosti matematično dokaj komplicirana. Ker je bilo že dolgo znano, da Poisson-Boltzmannova enačba ne opiše zadovoljivo popolnoma vseh sistemov, ker ne upošteva korelacij, so nastajale razne druge posebne teorije in modeli, ki temeljijo na dodatnih predpostavkah [8]. Kot primer smo v seminarju opisali model Oosawe, ki temelji na dveh homogenih fazah. Seveda tudi te teorije popolnoma eksaktno ne opišejo sistema, ja pa ponavadi njihva prednost v preprostosti.

Na področju protiionske kondenzacije je G. Manning v letih 1969 in 1977 razvil dve teoriji protiionske kondenzacije ob nabitih cilindrih. Prva temelji na zvezni porazdelitvi naboja po valju in se v primeru brez soli ujame s Poisson-Boltzmannovo rešitvijo za tanek cylinder (Oosawa-Manningova limita). Druga pa predstavi točkaste naboje porazdeljene v ravni vrsti. Obe teoriji sta bili zelo uspešni in sta razložili razne koligativne lastnosti polielektrolitov [6, 7, 8, 9].

Pojavili so se zagovorniki tako približnih teorij, ki so dajale zadovoljive rezultate ob svoji preprostosti kot zagovorniki fizikalno dosti bolj utemeljene Poisson-Boltzmannove teorije. Preko raznih testov in primerjav med teorijami se je izkazalo, da da Poisson-Boltzmannova teorija manjšo prosto energijo kot druge teorije, kar pomeni točnejši rezultat. Zato ima Poisson-Boltzmannova teorija še danes veliko veljavo [8].

Literatura

- [1] F. Oosawa: *Polyelectrolytes*, Marcel Dekker, inc., New York (1971)
- [2] S.Lifson, A. Katchalsky: *The Electrostatic Free Energy of Polyelectrolyte Solutions*, J. Polymer Sci., **13**, 43 (1954)
- [3] P.L. Hansen, R. Podgornik, A.A. Parsegian: *Osmotic properties of DNA: Critical evaluation of counterions condensation theory*, Phys. Rev. E **64**, 021907
- [4] A. Naji, R.R. Netz: *Counterions at Charged Cylindres: Criticality and Universality beyond Mean-Field Theory*, Phys. Rev. Lett. **95**, 186703
- [5] Y. Burak, H. Orland: *Manning condensation in two dimensions*, cond-mat/0509126
- [6] G. Manning: *Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions. 6: Theory of Titration Curve*, J. Phys. Chem. **85**, 877-881
- [7] G. Manning: *Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions. 7: Electrophoretic Mobility and Conductance*, J. Phys. Chem. **85**, 1506-1515
- [8] D. Stigter: *Evaluation of the Counterion Condensation Theory of Polyelectrolytes*, Bioph. J. **69**, 380-388
- [9] G. Manning: *Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions: I. Colligative Properties*, J. Phys. Chem. **51**, 3