

СУБТЕРАГЕРЦЕВЫЕ ПРОДОЛЬНЫЕ ФОНОННЫЕ МОДЫ, РАСПРОСТРАНЯЮЩИЕСЯ В ПОГРУЖЕННОМ В ВОДНУЮ СРЕДУ ЛИПИДНОМ БИСЛОЕ

*В. Е. Захватаев**

*Федеральный исследовательский центр
«Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»
660036, Красноярск, Россия*

*Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 6 октября 2017 г.

Теоретически исследуются свойства субтерагерцевых продольных акустических фононных мод в гидрофобной толще липидного бислоя, погруженного в сжимаемую вязкую водную среду. Получено приближенное выражение для компонент Манделштама – Бриллюэна динамического структурного фактора бислоя. В основу проводимого анализа положены обобщенная гидродинамическая модель системы двумерный липидный бислой + трехмерная жидкая среда, а также известные точные оценки частот и времен жизни длинноволновых продольных акустических фононов в свободном гидратированном липидном бислое и в воде, полученные по результатам экспериментов по неупругому рентгеновскому рассеянию и численного моделирования методом молекулярной динамики. Показано, что для характерных значений параметров мембранной системы затухание субтерагерцевых продольных фононоподобных возбуждений в гидрофобной толще бислоя оказывается меньше критического. При этом вклад вязкого течения водной среды в затухание продольной мембранной моды мал по сравнению со вкладом липидного бислоя. Количественные оценки фактора затухания хорошо согласуются с экспериментальными результатами для колебательной моды фермента лизоцима в водном растворе [1]. Также показано, что связь продольных фононных мод бислоя с релаксационными процессами в его жидком окружении приводит к возникновению дополнительного пика в спектре рассеяния, соответствующего нераспространяющейся моде.

DOI: 10.7868/S0044451018040132

200, 450 ГГц) в водном растворе значения фактора затухания

1. ВВЕДЕНИЕ

$$R = \omega_s / \Gamma_s$$

Субтерагерцевая (частоты 30 ГГц–6 ТГц) коллективная динамика биологических наноструктур интенсивно исследуется в последнее время. Недавние экспериментальные исследования обнаружили, что в различных биологических наноструктурах в водных растворах осуществляются субтерагерцевые фононоподобные моды с затуханием ниже критического. Так, эксперименты с использованием фемтосекундной спектроскопии для наблюдения оптического эффекта Керра показали [1], что для субтерагерцевых колебательных возбуждений фермента лизоцима и комплекса фермент–ингибитор (частоты

(ω_s — циклическая частота возбуждения и $1/\Gamma_s$ — время его жизни) оказываются несколько больше двух, т. е. затухание колебаний оказывается значительно ниже критического ($R = 1$). Важно, что эти колебания соответствуют коллективным модам фермента, влияющим на связывание лигандов [1]. Эксперименты с использованием той же техники обнаружили [2], что значения фактора затухания R субтерагерцевых колебаний ДНК в водной среде в физиологических условиях (частоты 1.4, 2.8 ТГц) еще выше, чем в случае фермента. В обоих случаях [1, 2] речь идет о когерентных делокализованных фононных модах, вовлекающих в себя большое число атомов.

* E-mail: v.09@mail.ru

Эксперименты по неупругому рассеянию рентгеновских лучей [3] и расчеты методом молекулярной динамики [4] показывают, что в свободном липидном бислое продольные (в плоскости бислоя) акустические фононные моды частот порядка сотен гигагерц также характеризуются субкритическим затуханием. То же имеет место и для воды [5]. Кроме того, аналитические расчеты [6] и численное моделирование [7] свидетельствуют о возможности существования в липидных бислоях распространяющихся локализованных импульсов плотности. В то же время теоретические оценки [8,9] свидетельствуют о том, что затухание субтерагерцевых поперечных колебаний липидных мембран в воде должно быть выше критического. Исследование этого вопроса важно по многим причинам. Прежде всего, субтерагерцевая коллективная динамика липидного бислоя биомембран является источником флуктуирующих сил, влияющих на конформацию и функционирование трансмембранных белков [10]. Микроскопическое трение нанобъектов в мембране и диффузионное движение также зависят от интенсивности и корреляционных времен пикосекундных флуктуаций [10]. Кроме того, становится ясно, что субтерагерцевые коллективные тепловые флуктуации липидного бислоя способны контролировать пассивный транспорт малых молекул через мембрану [3].

В настоящей работе аналитически исследуются свойства субтерагерцевых акустических фононных мод в гидрофобных цепях липидов в системе липидный бислой + объемная водная среда. Ограничение анализа только продольными модами позволяет рассматривать бислой как подсистему, динамика которой сравнительно слабо связана с водным окружением. Получено приближенное выражение для компонент Мандельштама – Бриллюэна динамического структурного фактора бислоя в случае, когда вектор рассеяния параллелен плоскости бислоя. В основу проводимого анализа положены: а) обобщенная гидродинамическая модель системы двумерный липидный бислой + трехмерная жидкая среда, развивающая соответствующую модель свободного бислоя [4, 11, 12]; б) известные точные оценки частот и времен жизни длинноволновых продольных акустических фононов в свободном гидратированном липидном бислое и в воде, полученные по результатам экспериментов по неупругому рентгеновскому рассеянию [3, 5, 13] и численного моделирования методом молекулярной динамики [4, 14]. Показано, что для характерных значений параметров мембранной системы затухание субтерагерцевых продольных мембранных фононоподобных воз-

буждений в гидрофобной толще бислоя оказывается меньше критического, как и в случаях ферментов [1] и ДНК [2] в водных растворах. Показано также, что связь продольных фононных мод бислоя с жидкой средой приводит к возникновению дополнительного пика в спектре рассеяния, соответствующего нераспространяющейся моде. Этот пик обусловлен релаксационными процессами в жидком окружении бислоя.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Временной масштаб равновесных флуктуаций в гидрофобной части свободного липидного бислоя составляет величину порядка 10 пс [15]. Главный источник этих флуктуаций может быть связан со структурными изменениями, вызванными вращательной изомеризацией ацильной цепи липида, осуществляющейся на пикосекундном временном масштабе [10]. Субтерагерцевая коллективная динамика в липидном бислое и в воде соответствует модам с длинами волн, близкими к межмолекулярным расстояниям. Эти моды, являясь собственными состояниями неупорядоченной системы, соответствуют фононоподобным возбуждениям. Они проявляются, в частности, в спектрах неупругого рассеяния нейтронов или рентгеновских лучей [3, 5, 16–19]. Результаты экспериментов по неупругому рентгеновскому рассеянию (в интервале волновых чисел q от 2.5 до 5 nm^{-1} ; вектор рассеяния параллелен плоскости бислоя) [3], а также численных расчетов методом молекулярной динамики (в интервале q от 0.34 до 5 nm^{-1}) [4] свидетельствуют о возможности распространения длинноволновых ($q < 5 \text{ nm}^{-1}$) продольных акустических фононов в гидрофобных цепях липидов в гидратированном липидном бислое в плоскости бислоя. Как показано в работе [4], для волновых чисел $q \lesssim 5 \text{ nm}^{-1}$ указанные выше акустические моды свободного липидного бислоя могут быть описаны в рамках обобщенной гидродинамики. А именно, на примере гидратированного бислоя ДМФХ (липиды в $L\alpha$ -фазе) показано, что для волновых чисел $q \lesssim 5 \text{ nm}^{-1}$ при соответствующей подгонке параметров обобщенные гидродинамические уравнения достаточно хорошо описывают динамический структурный фактор липидного бислоя; скорость звука и коэффициент его затухания соответствуют своим экспериментальным значениям, несмотря на некоторые отклонения.

Обобщенная гидродинамика сохраняет форму классических гидродинамических уравнений, но

термодинамические величины и коэффициенты переноса становятся зависимыми от частоты возбуждений [20, 21]. В работе [12] была обоснована гидродинамическая модель бислоя [4]. Распространение фононов в липидной мембране связано с релаксацией механических напряжений. Моделирование методом молекулярной динамики [4] показывает, что релаксация напряжений в гидратированном липидном бислое ДМФХ существенно проявляется для волновых чисел q , начиная по крайней мере с $q \approx 0.34 \text{ нм}^{-1}$ (при температуре 300 К): имеет место резкий рост модуля поверхностной сжимаемости (так что скорость звука в липидном бислое возрастает от $\sim 200 \text{ м/с}$ до $\sim 2000 \text{ м/с}$) и соответствующее резкое уменьшение эффективной вязкости липидного бислоя. В работе [4] в области волновых чисел от 0.34 до 5 нм^{-1} зависимость модулей упругости и коэффициентов вязкости от частоты явно не учитывалась — эффективные высокочастотные значения параметров в обобщенных гидродинамических уравнениях получались по данным расчета методом молекулярной динамики. Проводимый в настоящей работе анализ основывается на этом результате.

Подобным образом для воды при волновых числах $q < 0.03 \text{ нм}^{-1}$ имеется продольная акустическая мода, распространяющаяся со скоростью, равной адиабатической, а при больших волновых числах имеет место рост скорости звука до значений порядка 3000 м/с («быстрый звук»). Это явление соответствует распространяющейся коллективной моде при частотах, сравнимых или больших обратного времени механической релаксации жидкости. Переход от нормального звука к быстрому осуществляется в области волновых чисел примерно от 1 до 4 нм^{-1} . При волновых числах $q \lesssim 2 \text{ нм}^{-1}$ спектры рассеяния воды (динамический структурный фактор) объясняются в рамках вязкоупругой гидродинамической модели (модель обобщенной гидродинамики) [5, 19].

На этой основе липидный бислой будем описывать моделью обобщенной гидродинамики [4, 12] со значениями параметров из работы [4]. Для водной среды будем также использовать вязкоупругую гидродинамическую модель. Сопряжение динамики в липидном бислое и водной среде будем осуществлять посредством законов сохранения массы и импульса.

Рассмотрим симметричную мембранную систему — двумерную жидкую бислоюную липидную мембрану, состоящую из монослоев $+$ и $-$, граничащих соответственно с объемными жидкостями

ми $+$ и $-$. Ограничиваясь описанием компонент Мандельштама–Бриллюэна динамического структурного фактора, связанных с термическими флуктуациями, обусловленными давлением, рассматриваем плотность как функцию только давления, пренебрегая ее зависимостью от температуры. Это является удовлетворительным приближением при рассмотрении длинноволновых фононов [4, 5]. Кроме того, рассматриваем для простоты однокомпонентный случай. Пусть x_1, x_2, x_3 — прямоугольные декартовы координаты и t — время. В равновесном состоянии системы нормаль к бислою параллельна оси x_3 и монослой разделены плоскостью x_1x_2 . Предположим, что вариации поверхностной плотности липидов и смещения мембраны относительно равновесного состояния малы.

Нашей целью является определить приближенно выражение для компонент Мандельштама–Бриллюэна динамического структурного фактора гидрофобной части липидного бислоя. Бислоюные липидные мембраны подобны жидкой среде в продольных направлениях и упорядочены в нормальном к плоскости мембраны направлении. Доминирующими взаимодействиями в гидрофобной части бислоя, состоящей из ацильных цепей липидов, являются взаимодействия Леннард-Джонса. Вследствие этого динамика в плоскости бислоя сходна с динамикой леннард-джонсовских жидкостей, хотя имеются существенные различия [4]. Динамический структурный фактор жидкости определяется по корреляционной функции Ван Хофа [22]. Для жидкой системы, состоящей из N точечных частиц, коррелятор плотность–плотность имеет в общем случае вид

$$G(t, \mathbf{R}) \propto \sum_{l,m=1}^N \langle \delta(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_l(t')) \delta(\mathbf{R}' + \mathbf{R} - \mathbf{R}_m(t' + t)) \rangle = \langle \rho_N(t', \mathbf{R}') \rho_N(t' + t, \mathbf{R}' + \mathbf{R}) \rangle \equiv \frac{1}{T} \frac{1}{V} \int_0^T dt' \int_{R^3} d\mathbf{R}' \rho_N(t', \mathbf{R}') \rho_N(t' + t, \mathbf{R}' + \mathbf{R}),$$

где

$$\rho_N(t, \mathbf{R}) = \sum_{l=1}^N \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_l(t))$$

— плотность частиц, $\delta(\mathbf{R})$ — дельта-функция, $\mathbf{R} = (x_1, x_2, x_3)$, V — объем, T — длина временного интервала, по которому проводится усреднение [4]. Определение динамического структурного фактора для описания возбуждений в плоскости липидного бислоя обсуждается в работе [11].

Динамический структурный фактор свободного липидного бислоя можно определить по корреляционной функции Ван Хова для плотности, усредненной по переменной x_3 :

$$G(t, \mathbf{r}) \propto \langle \rho(t', \mathbf{r}') \rho(t' + t, \mathbf{r}' + \mathbf{r}) \rangle,$$

где $\mathbf{r} = (x_1, x_2)$ [4]. При этом ρ находится из уравнений обобщенной гидродинамики. Обсуждение возможности применения этого подхода на рассматриваемых пространственных и временных масштабах см. в работе [11]. Сам же динамический структурный фактор липидного бислоя определяется как

$$S(\omega, \mathbf{q}) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \int_{R^2} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{q}} G(t, \mathbf{r}),$$

где $\mathbf{q} = (q_1, q_2)$. Далее для величин, относящихся к бислою, будем подразумевать указанное усреднение по x_3 .

Введем следующие обозначения: ρ^\pm — поверхностные плотности липидов монослоев $+/-$, проектируемые на срединную поверхность бислоя — границу контакта гидрофобных цепей липидов разных монослоев (индекс «+» соответствует монослою $+$, а индекс «-» — монослою $-$); ρ_0 — равновесное значение поверхностной плотности липидов; u_α^\pm — x_α -компонента вектора скорости в монослое $+/-$ ($\alpha = 1, 2$); $\rho^{\pm f}$, ρ_0^f — соответственно плотность и ее равновесное значение в жидкой среде, в которую погружена мембрана (индекс «+ f » соответствует области $x_3 > 0$, а индекс «- f » — области $x_3 < 0$); $u_i^{\pm f}$ — x_i -компонента вектора скорости в жидкой среде ($i = 1, 2, 3$); $p^{\pm f}$ — давление в жидкой среде. Пусть уравнение $x_3 = h(x_1, x_2, t)$ описывает усредненную форму мембраны.

Свободную энергию бислоя (в представлении Монжа с точностью до величин второго порядка малости) определим соотношением [12, 23]

$$F' = \int \left\{ \frac{k_L}{2} \left[\frac{\rho^+ - \rho_0}{\rho_0} + d_0 \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial x_2^2} \right) \right]^2 + \frac{k_L}{2} \left[\frac{\rho^- - \rho_0}{\rho_0} - d_0 \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial x_2^2} \right) \right]^2 + \frac{k_b}{2} \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial x_2^2} \right)^2 \right\} dx_1 dx_2, \quad (1)$$

где k_L — модуль поверхностной сжимаемости монослоя, k_b — изгибная жесткость бислоя, связанная с его средней кривизной, d_0 — равновесная толщина гидрофобной части монослоя. Отметим, что на рассматриваемых пространственных масштабах становится существенной упругая деформация тилта и

ряд других эффектов [12, 24]. Как показано в работе [12], на этих масштабах деформацию тилта, а также заданное извне натяжение и спонтанную кривизну мембраны можно учесть, переопределив величины

$$k_L \rightarrow k_L + k_1 q^2,$$

где q — модуль волнового вектора в плоскости бислоя,

$$k_1 = \left(k_t + \frac{\sigma}{2} - \frac{k_b C}{d_0} \right) d_0^2,$$

k_t , σ и C — эффективные высокочастотные значения соответственно упругого модуля тилта, приложенного натяжения и спонтанной кривизны монослоя. Поэтому в последующем под k_L можно понимать этот эффективный переопределенный модуль.

В рамках флуктуационной гидродинамики [25] динамические переменные представим в виде суммы их равновесных значений и флуктуаций:

$$\rho^\pm = \rho_0 + \delta\rho^\pm, \quad u_\alpha^\pm = \delta u_\alpha^\pm, \quad \rho^{\pm f} = \rho_0^f + \delta\rho^{\pm f}, \\ u_i^{\pm f} = \delta u_i^{\pm f}, \quad p^{\pm f} = p_0^f + \delta p^{\pm f}, \quad h = \delta h,$$

а девиаторные тензоры напряжений в монослоях, S^\pm , и в жидкой среде, $S^{\pm f}$, представим в виде суммы средних и флуктуирующих компонент:

$$S^\pm = S^{\pm(av)} + \delta S^\pm, \quad S_{\alpha\beta}^{\pm(av)} = \\ = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} [\eta_S (\delta_{\alpha\mu} \delta_{\beta\nu} + \delta_{\alpha\nu} \delta_{\beta\mu}) + (\eta_L - 2\eta_S) \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mu\nu}] \times \\ \times \left(\frac{\partial u_\mu^\pm}{\partial x_\nu} + \frac{\partial u_\nu^\pm}{\partial x_\mu} \right), \quad (2)$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера, индексы α, β, μ, ν пробегают значения 1 и 2, η_L и η_S — поверхностные продольная и сдвиговая вязкости монослоев,

$$S^{\pm f} = S^{\pm f(av)} + \delta S^{\pm f}, \quad S_{ij}^{\pm f(av)} = \\ = \frac{1}{2} \sum_{kl} \int_0^t \left\{ \left[\eta_S'^f(t-t') (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) + \right. \right. \\ \left. \left. + (\eta_L'^f(t-t') - 2\eta_S'^f(t-t')) \delta_{ij} \delta_{kl} \right] \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{\partial u_k^{\pm f}(t')}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l^{\pm f}(t')}{\partial x_k} \right) \right\} dt', \quad (3)$$

где индексы i, j, k, l пробегают значения от 1 до 3, $\eta_L'^f(t)$ и $\eta_S'^f(t)$ — «функции памяти», описывающие соответственно отклик продольных и сдвиговых напряжений жидкости к изменению скоростей деформаций, $\eta_L'^f(t) < 0$, $\eta_S'^f(t) < 0$ при $t < 0$. Заметим,

что продольная и сдвиговая вязкости жидкой среды определяются фурье-преобразованием функций памяти соответственно $\eta_L^{\prime f}(t)$ и $\eta_S^{\prime f}(t)$.

Флуктуационные части диссипативных потоков, δS^\pm и $\delta S^{\pm f}$, подчиняются соотношениям

$$\langle \delta S_{\alpha\beta}^\pm(t, \mathbf{r}) \rangle = 0, \quad \langle \delta S_{ij}^{\pm f}(t, \mathbf{R}) \rangle = 0.$$

Другие статистические свойства величин δS^\pm и $\delta S^{\pm f}$ приводятся ниже.

Исходная система уравнений имеет вид

$$\frac{\partial \delta \rho^\pm}{\partial t} + \rho_0 \frac{\partial \delta u_\alpha^\pm}{\partial x_\alpha} = 0, \quad (4)$$

$$\rho_0 \frac{\partial \delta u_\alpha^\pm}{\partial t} = -\rho_0 \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \frac{\delta F'}{\delta \rho^{\pm A}} + \frac{\partial}{\partial x_\beta} S_{\beta\alpha}^\pm \pm \pm S_{\alpha 3}^{\pm f}(x_3 = \pm 0) \pm b(\delta u_\alpha^- - \delta u_\alpha^+), \quad (5)$$

$$\delta p^{+f}(x_3 = +0) - \delta p^{-f}(x_3 = -0) - S_{33}^{+f}(x_3 = +0) + S_{33}^{-f}(x_3 = -0) = -\frac{\delta F'}{\delta h}. \quad (6)$$

В областях $x_3 > 0/x_3 < 0$ (монослой +/монослой -) —

$$\frac{\partial \delta \rho^{\pm f}}{\partial t} + \rho_0^f \frac{\partial \delta u_i^{\pm f}}{\partial x_i} = 0, \quad (7)$$

$$\rho_0^f \frac{\partial \delta u_i^{\pm f}}{\partial t} = -(c_0^f)^2 \frac{\partial}{\partial x_i} \delta \rho^{\pm f} + \frac{\partial}{\partial x_j} S_{ji}^{\pm f}. \quad (8)$$

При $x_3 = 0$ —

$$\frac{\partial \delta h}{\partial t} = \delta u_3^{+f} = \delta u_3^{-f}, \quad (9)$$

$$\delta u_1^\pm = \delta u_1^{\pm f}, \quad \delta u_2^\pm = \delta u_2^{\pm f}. \quad (10)$$

При $x_3 \rightarrow \pm\infty$ —

$$\delta u_1^{\pm f} \rightarrow 0, \quad \delta u_2^{\pm f} \rightarrow 0, \quad \delta u_3^{\pm f} \rightarrow 0. \quad (11)$$

Здесь $\delta F'/\delta \rho^\pm$, $\delta F'/\delta h$ — соответствующие функциональные производные свободной энергии бислоя F' , b — феноменологический коэффициент трения монослоев, $S_{i3}^{\pm f}(x_3 = \pm 0)$ — компоненты девиаторного тензора напряжений в жидкой среде на внешней поверхности монослоя +/- при $x_3 = \pm 0$, $(c_0^f)^2 = \partial p^{\pm f}(\rho_0^f)/\partial \rho^{\pm f}$ — квадрат низкочастотной скорости звука в жидкой среде. Здесь и далее подразумевается суммирование по повторяющимся индексам.

Уравнение (4) является уравнением неразрывности в монослоях, соотношения (5) и (6) в совокупности с (1) и (2) выражают соответственно баланс касательных и нормальных напряжений в монослоях. Уравнение (7) представляет собой уравнение неразрывности в областях $x_3 > 0/x_3 < 0$, а уравнение (8) в совокупности с (3) — баланс импульса в рамках вязкоупругой модели жидкости, контактирующей с бислоем. Соотношения (9) и (10) являются стандартными кинематическим условием и условием отсутствия проскальзывания [23]. Система уравнений (1)–(11) обобщает классическую модель квазидвумерной липидной бислоевой мембраны [23] (см. также работы [26, 27]).

Положим

$$\delta \rho = \frac{\delta \rho^+ + \delta \rho^-}{2}, \quad \delta \rho' = \frac{\delta \rho^+ - \delta \rho^-}{2},$$

$$\delta u_\alpha = \frac{\delta u_\alpha^+ + \delta u_\alpha^-}{2}, \quad \delta u'_\alpha = \frac{\delta u_\alpha^+ - \delta u_\alpha^-}{2}.$$

В системе (1)–(11) задача для $\delta \rho$ и δu_α отщепляется от задачи для $\delta \rho'$, $\delta u'_\alpha$ и δh :

$$\frac{\partial \delta \rho}{\partial t} + \rho_0 \frac{\partial \delta u_\alpha}{\partial x_\alpha} = 0, \quad (12)$$

$$\rho_0 \frac{\partial \delta u_\alpha}{\partial t} = -\frac{k_L}{\rho_0} \frac{\partial \delta \rho}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{S_{\mu\alpha}^{+(av)} + S_{\mu\alpha}^{-(av)}}{2} + \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{\delta S_{\mu\alpha}^+ + \delta S_{\mu\alpha}^-}{2} + \frac{\delta S_{\alpha 3}^{+f(av)}(x_3 = +0) - \delta S_{\alpha 3}^{-f(av)}(x_3 = -0)}{2} + \frac{S_{\alpha 3}^{+f}(x_3 = +0) - S_{\alpha 3}^{-f}(x_3 = -0)}{2}. \quad (13)$$

При $x_3 = 0$ имеем

$$\delta u_\alpha = \frac{\delta u_\alpha^{+f} + \delta u_\alpha^{-f}}{2}, \quad (14)$$

а в областях $x_3 > 0/x_3 < 0$ —

$$\frac{\partial \delta \rho^{\pm f}}{\partial t} + \rho_0^f \frac{\partial \delta u_i^{\pm f}}{\partial x_i} = 0, \quad (15)$$

$$\rho_0^f \frac{\partial \delta u_i^{\pm f}}{\partial t} = -(c_0^f)^2 \frac{\partial}{\partial x_i} \delta \rho^{\pm f} + \frac{\partial}{\partial x_j} S_{ji}^{\pm f(av)} + \frac{\partial}{\partial x_j} \delta S_{ji}^{\pm f}. \quad (16)$$

Большинство экспериментальных исследований динамического структурного фактора липидного

бислоя в субтерагерцевом случае с помощью неупругого рассеяния рентгеновских лучей ($q \geq 2.5 \text{ нм}^{-1}$) [3, 11, 13, 16] и нейтронов ($q \gtrsim 0.1 \text{ нм}^{-1}$) [17, 18], а также численных исследований [4, 14, 18, 28] фокусируется на анализе коллективного движения ацильных цепей липидов как функции передачи продольного импульса. В последующем мы ограничимся рассмотрением системы (12)–(16), т. е. только продольных фононных мод (согласно выражениям (12)–(16) продольные колебания плотности центра масс молекул липидов отщепляются от поперечных колебаний формы мембраны). Это соответствует случаю, когда вектор рассеяния (передачи импульса) располагается в плоскости бислоя. Из системы (12)–(16) видно, что при этом из рассмотрения выпадают как поперечные моды, так и мода, связанная с вязким проскальзыванием монослоев. Эти моды в различных частотных диапазонах и в различных приближениях исследовались, в частности, в работах [23, 26, 27, 29–33]. Низкочастотные продольные моды в приближении несжимаемой жидкой среды исследовались в работах [23, 27, 29] (см. также [34]).

Заметим, что в силу граничного условия (9) имеет место соотношение

$$\frac{S_{\alpha 3}^{+f(av)}(x_3 = +0) - S_{\alpha 3}^{-f(av)}(x_3 = -0)}{2} = \frac{1}{2} \int_0^t \eta_S^f(t-t') \left(\frac{\partial \delta u_{\alpha}^{+f}(t', \mathbf{r}, x_3 = +0)}{\partial x_3} - \frac{\partial \delta u_{\alpha}^{-f}(t', \mathbf{r}, x_3 = -0)}{\partial x_3} \right) dt'.$$

С учетом этого преобразуем уравнения (12), (13) к следующему уравнению:

$$\frac{\partial^2 \delta \rho(t, \mathbf{r})}{\partial t^2} - \frac{k_L}{\rho_0} \frac{\partial^2 \delta \rho(t, \mathbf{r})}{\partial x_{\alpha}^2} - \frac{\eta_L}{\rho_0} \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha}^2} \frac{\partial \delta \rho(t, \mathbf{r})}{\partial t} + \frac{1}{2} \int_0^t \eta_S^f(t-t') \frac{\partial}{\partial x_3} \left(\frac{\partial \delta u_{\alpha}^{+f}(t', \mathbf{r}, x_3 = +0)}{\partial x_{\alpha}} - \frac{\partial \delta u_{\alpha}^{-f}(t', \mathbf{r}, x_3 = -0)}{\partial x_{\alpha}} \right) dt' = \Phi(t, \mathbf{r}), \quad (17)$$

где

$$\Phi(t, \mathbf{r}) = \frac{\partial^2}{\partial x_{\beta} \partial x_{\alpha}} \frac{\delta S_{\alpha\beta}^{+} + \delta S_{\alpha\beta}^{-}}{2} + \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\delta S_{13}^{+f}(x_3 = +0) - \delta S_{13}^{-f}(x_3 = -0)}{2} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{\delta S_{23}^{+f}(x_3 = +0) - \delta S_{23}^{-f}(x_3 = -0)}{2}. \quad (17')$$

3. ВЫЧИСЛЕНИЕ КОМПОНЕНТ МАНДЕЛЬШТАМА – БРИЛЛЮЭНА ДИНАМИЧЕСКОГО СТРУКТУРНОГО ФАКТОРА ЛИПИДНОГО БИСЛОЯ

Две подсистемы рассматриваемой мембранной системы — продольные моды липидного бислоя и моды жидкой среды — связаны посредством сдвиговых напряжений $S_{13}^{\pm f}$, $S_{23}^{\pm f}$ на границах бислоя. Разброс возможных циклических частот ω и обратных времен жизни Γ фононоподобных возбуждений в системе следующий: от значений в свободном липидном бислое (обозначим их ω_{10} и Γ_{10}) до соответственных значений в жидкой среде (без мембраны) (ω_{20} и Γ_{20}). Для определенности рассмотрим далее случай, когда модуль волнового вектора возбуждений в плоскости бислоя равен $q = 1 \text{ нм}^{-1}$. По данным работы [4] $\omega_{10} \approx 2.4 \cdot 10^{12}$ Гц и $\Gamma_{10} \approx 9.4 \cdot 10^{11}$ Гц (гидратированный бислой ДМФХ, липиды в L α -фазе при температуре 300 К). По данным работы [5] $\omega_{20} \approx c_{\infty}^f q \approx 2.9 \cdot 10^{12}$ Гц, где $c_{\infty}^f \approx 2860$ м/с — высокочастотная скорость звука в воде (300 К), и $\Gamma_{20} \approx 6 \cdot 10^{11}$ Гц. Видно, что разброс частот ω и скоростей затухания Γ относительно мал.

Как показано ниже, связь между подсистемами посредством сдвиговых напряжений $S_{13}^{\pm f}$, $S_{23}^{\pm f}$ на границах бислоя достаточно слаба, так что можно говорить о модах $\omega^{(1)}$ в бислое и модах $\omega^{(2)}$ в жидкой среде и рассматривать влияние жидкой среды на продольные бислойные моды $\omega^{(1)}$ как малое возмущение. При рассмотрении бислойных мод в качестве первого приближения естественно тогда принять $\omega = \omega_{10}$, $\Gamma = \Gamma_{10}$ — соответствующие значения для свободного липидного бислоя.

Применив к уравнению (17) преобразование Фурье по t и $\mathbf{r} = (x_1, x_2)$,

$$F[f(t, \mathbf{r})] \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \int_{\mathbb{R}^2} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{q}} f(t, \mathbf{r}),$$

где $\mathbf{q} = (q_1, q_2)$, получим

$$\delta \rho(\omega, \mathbf{q}) \left(-\omega^2 + i\omega \frac{\eta_L}{\rho_0} q^2 + \frac{k_L}{\rho_0} q^2 \right) + \frac{1}{2} \eta_S^f(\omega) F \frac{\partial}{\partial x_3} \left(\frac{\partial \delta u_{\alpha}^{+f}(t, \mathbf{r}, x_3 = +0)}{\partial x_{\alpha}} - \frac{\partial \delta u_{\alpha}^{-f}(t, \mathbf{r}, x_3 = -0)}{\partial x_{\alpha}} \right) = \Phi(\omega, \mathbf{q}), \quad (18)$$

где

$$\delta \rho(\omega, \mathbf{q}) = F[\delta \rho(t, \mathbf{r})], \quad \Phi(\omega, \mathbf{q}) = F[\Phi(t, \mathbf{r})],$$

$$\eta_S^{\prime f}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \eta_S^{\prime f}(t), \quad q = |\mathbf{q}|.$$

Положим

$$\delta u_{\alpha}^{\pm f}(t, \mathbf{r}, x_3) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} \int_{R^2} d\mathbf{q} \times \\ \times \exp[-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{q} \mp q_3(\omega, \mathbf{q})x_3] \delta u_{\alpha}^{\pm f}(\omega, \mathbf{q}), \quad (19)$$

где $q_3(\omega, \mathbf{q})$ — комплексная величина, определяемая ниже из дисперсионного соотношения для подсистемы «жидкость», причем $\text{Re } q_3(\omega, \mathbf{q}) > 0$ в силу граничного условия (11). Аналогично положим для других динамических переменных в областях $x_3 > 0/x_3 < 0$.

Граничное условие (10) дает

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} \int_{R^2} d\mathbf{q} e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{q}} \delta u_{\alpha}^{\pm f}(\omega, \mathbf{q}) = \delta u_{\alpha}^{\pm}(t, \mathbf{r}),$$

тогда

$$\delta u_{\alpha}^{\pm f}(\omega, \mathbf{q}) = \delta u_{\alpha}^{\pm}(\omega, \mathbf{q}). \quad (20)$$

Из (19) следует

$$\frac{\partial}{\partial x_3} \delta u_{\alpha}^{\pm f}(t, \mathbf{r}, x_3 = \pm 0) = \\ = \mp \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} \int_{R^2} d\mathbf{q} e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{q}} q_3(\omega, \mathbf{q}) \delta u_{\alpha}^{\pm f}(\omega, \mathbf{q}).$$

Отсюда и из соотношения (20) получим

$$F \left[\frac{\partial}{\partial x_3} \delta u_{\alpha}^{\pm f}(t, \mathbf{r}, x_3 = \pm 0) \right] = \\ = \mp q_3(\omega, \mathbf{q}) \delta u_{\alpha}^{\pm}(\omega, \mathbf{q}). \quad (21)$$

Оценим параметры системы в случае $q = 1 \text{ нм}^{-1}$. При этом, как отмечено выше, пренебрежем малыми температурными эффектами. Примем, что поверхностная плотность липидов равна $\rho_0 \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^2$ [35]. Согласно работе [4] в исследуемой в настоящей работе области волновых чисел $0.3 \text{ нм}^{-1} \lesssim q \lesssim 5 \text{ нм}^{-1}$ времена существенных релаксационных процессов в липидном бислое больше рассматриваемых характерных времен динамики бислоя, так что скорость звука в бислое выходит на свое приблизительно постоянное высокочастотное значение, а вязкость бислоя приблизительно сводится к нерелаксированной вязкости. Эффект релаксации вязкости бислоя в точной постановке здесь для простоты не рассматриваем. В соответствии с работой [4] примем

$$\eta_L = 2\rho_0\Gamma_{10}/q^2, \quad k_L = \rho_0(\omega_{10}^2 + \Gamma_{10}^2)/q^2, \quad (22)$$

$\omega_{10} \approx 2.4 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$, $\Gamma_{10} \approx 9.4 \cdot 10^{11} \text{ Гц}$ (ДМФХ, 300 К). Тогда $k_L \approx 26.6 \text{ кг/с}^2$, $\eta_L \approx 7.5 \cdot 10^{-12} \text{ кг/с}$.

В качестве жидкости, в которую погружена мембрана, рассмотрим воду. Для релаксации продольной вязкости в водной среде примем следующее соотношение, отражающее два процесса релаксации — (медленную) структурную и (быструю) микроскопическую — в соответствии с работой [5]:

$$\eta_L^{\prime f}(t) = \rho_0^f(c_{\infty}^{f2} - c_0^{f2}) \exp(-t/\tau_L^f) + \eta_{L1}^f \delta(t).$$

Здесь c_{∞}^f и c_0^f — высокочастотная и низкочастотная скорости звука в воде, τ_L^f — время структурной релаксации продольной вязкости, η_{L1}^f — нерелаксированная вязкость; микроскопическая релаксация приближенно представлена марковским процессом, поскольку ее временной масштаб много меньше рассматриваемых временных масштабов [5]. Тогда

$$\eta_L^{\prime f}(\omega) = \rho_0^f(c_{\infty}^{f2} - c_0^{f2}) \frac{\tau_L^f}{1 + i\omega\tau_L^f} + \eta_{L1}^f, \quad (23)$$

так что эффективная продольная вязкость водной среды задается выражением

$$\eta_L^f(\omega) = \text{Re } \eta_L^{\prime f}(\omega) = \frac{\rho_0^f(c_{\infty}^{f2} - c_0^{f2})\tau_L^f}{1 + (\omega\tau_L^f)^2} + \eta_{L1}^f, \quad (23a)$$

а эффективный продольный модуль упругости водной среды —

$$k_L^f(\omega) = \rho_0^f(c_0^f)^2 - \omega \text{Im } \eta_L^{\prime f}(\omega) = \\ = \rho_0^f \left(c_0^{f2} + \frac{(c_{\infty}^{f2} - c_0^{f2})(\omega\tau_L^f)^2}{1 + (\omega\tau_L^f)^2} \right). \quad (23b)$$

По данным работы [5] при $T = 300 \text{ К}$ примем, что $\rho_0^f \approx 10^3 \text{ кг/м}^3$, $c_0^f \approx 1510 \text{ м/с}$, $c_{\infty}^f \approx 2860 \text{ м/с}$, $\tau_L^f \approx 5.9 \cdot 10^{-13} \text{ с}$, $\eta_{L1}^f \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}\cdot\text{с}$. Тогда из выражения (23) получим $\eta_L^f(\omega_{10}) \approx 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}\cdot\text{с}$ и $k_L^f(\omega_{10}) \approx 6.2 \cdot 10^9 \text{ кг/м}\cdot\text{с}^2$.

Время релаксации сдвиговой вязкости можно оценить как $\tau_S^f \approx 3.3 \cdot 10^{-13} \text{ с}$ ($T = 292 \text{ К}$) [36]. Учитывая, что $\omega_{10}\tau_S^f < 1$, для релаксации сдвиговой вязкости в водной среде примем максвелловское соотношение с одним временем релаксации [37]:

$$\eta_S^{\prime f}(t) = \frac{\eta_{S0}^f}{\tau_S^f} \exp\left(-\frac{t}{\tau_S^f}\right),$$

где η_{S0}^f — низкочастотная сдвиговая вязкость. Тогда

$$\eta_S^{\prime f}(\omega) = \frac{\eta_{S0}^f}{1 + i\omega\tau_S^f}, \quad (24)$$

так что эффективная сдвиговая вязкость водной среды равна

$$\eta_S^f(\omega) = \text{Re } \eta_S'^f(\omega) = \frac{\eta_{S0}^f}{1 + (\omega\tau_S^f)^2}, \quad (24a)$$

а эффективный сдвиговый модуль упругости водной среды —

$$k_S^f(\omega) = -\omega \text{Im } \eta_S'^f(\omega) = \frac{\eta_{S0}^f \omega^2 \tau_S^f}{1 + (\omega\tau_S^f)^2}. \quad (24b)$$

Воспользуемся следующей оценкой низкочастотной сдвиговой вязкости воды: $\eta_{S0}^f \approx 8.5 \cdot 10^{-4}$ кг/м·с ($T = 300$ К) [5]. Тогда из выражения (24) получим

$$\eta_S^f(\omega_{10}) \approx 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м·с}, \quad k_S^f(\omega_{10}) \approx 1 \cdot 10^9 \text{ кг/м·с}^2.$$

Из приведенных выше численных оценок имеем

$$\frac{k_S^f(\omega_{10})}{k_L q} \approx 0.04, \quad \frac{\eta_S^f(\omega_{10}) \omega_{10}}{k_L q} \approx 0.05,$$

$$\frac{k_S^f(\omega_{10})}{\omega_{10} \eta_L q} \approx 0.06, \quad \frac{\eta_S^f(\omega_{10})}{\eta_L q} \approx 0.07.$$

С учетом этих оценок и оценок $q_r(\omega, \mathbf{q}) \equiv \text{Re } q_3(\omega, \mathbf{q}) \leq O(q)$, $q_i(\omega, \mathbf{q}) \equiv \text{Im } q_3(\omega, \mathbf{q}) \leq O(q)$ (см. ниже выражение (30)) следует

$$\begin{aligned} \eta_S^f(\omega_{10}) q_r(\omega_{10}, \mathbf{q}) &\ll \eta_L q^2, \\ \frac{k_S^f(\omega_{10})}{\omega_{10}} q_i(\omega_{10}, \mathbf{q}) &\ll \eta_L q^2, \\ \eta_S^f(\omega_{10}) \omega_{10} q_i(\omega_{10}, \mathbf{q}) &\ll k_L q^2, \\ k_S^f(\omega_{10}) q_r(\omega_{10}, \mathbf{q}) &\ll k_L q^2. \end{aligned} \quad (25)$$

Из соотношений (18), (21), (12) с учетом (22)–(24), проведя в малых слагаемых, соответствующих граничным сдвиговым напряжениям, замену $\omega \rightarrow \omega_{10}$, найдем

$$\delta\rho(\omega, \mathbf{q}) = \frac{\Phi(\omega, \mathbf{q})}{D(\omega, \mathbf{q})}, \quad (26)$$

где

$$\begin{aligned} D(\omega, \mathbf{q}) &= -\omega^2 + i\omega \left(\frac{\eta_L}{\rho_0} q^2 + \frac{\eta_S^f(\omega_{10})}{\rho_0} q_r(\omega_{10}, \mathbf{q}) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{k_S^f(\omega_{10})}{\rho_0 \omega_{10}} q_i(\omega_{10}, \mathbf{q}) \right) + \frac{k_L}{\rho_0} q^2 + \\ &\quad + \frac{k_S^f(\omega_{10})}{\rho_0} q_r(\omega_{10}, \mathbf{q}) - \frac{\eta_S^f(\omega_{10})}{\rho_0} \omega_{10} q_i(\omega_{10}, \mathbf{q}), \quad (26') \\ q_r(\omega, \mathbf{q}) &= \text{Re } q_3(\omega, \mathbf{q}), \quad q_i(\omega, \mathbf{q}) = \text{Im } q_3(\omega, \mathbf{q}). \end{aligned}$$

Из выражений (25) и (26') видно, что в рассматриваемом случае касательные напряжения $S_{13}^{\pm f}$, $S_{23}^{\pm f}$ водной среды на границах монослоев играют роль малого возмущения. Поэтому мы определим приближенный динамический структурный фактор бислоя в водной среде тем же соотношением,

$$S(\omega, \mathbf{q}) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \int_{R^2} dr e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{q}} \langle \rho(t', \mathbf{r}') \rho(t'+t, \mathbf{r}'+\mathbf{r}) \rangle,$$

что и для свободного бислоя [4]. Следуя работе [25], положим

$$S(\omega, \mathbf{q})(2\pi)^3 \delta(\omega - \omega') \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') = \langle \delta\rho^*(\omega, \mathbf{q}) \delta\rho(\omega', \mathbf{q}') \rangle, \quad (27)$$

где звездочка означает комплексное сопряжение.

Флуктуационные части диссипативных потоков δS^{\pm} и $\delta S^{\pm f}$ подчиняются следующим соотношениям в соответствии с флуктуационно-диссипационной теоремой [25] и с учетом соотношений (2) и (3):

$$\begin{aligned} \langle \delta S_{\alpha\beta}^{+*}(\omega, \mathbf{q}) \delta S_{\mu\nu}^+(\omega', \mathbf{q}') \rangle &= \\ &= \langle \delta S_{\alpha\beta}^{-*}(\omega, \mathbf{q}) \delta S_{\mu\nu}^-(\omega', \mathbf{q}') \rangle = \\ &= (2\pi)^3 2k_B T [\eta_S (\delta_{\alpha\mu} \delta_{\beta\nu} + \delta_{\alpha\nu} \delta_{\beta\mu}) + \\ &\quad + (\eta_L - 2\eta_S) \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mu\nu}] \delta(\omega - \omega') \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}'), \\ \langle \delta S_{\alpha\beta}^{+*}(\omega, \mathbf{q}) \delta S_{\mu\nu}^-(\omega', \mathbf{q}') \rangle &= 0, \\ \langle \delta S_{\alpha\beta}^{+*}(\omega, \mathbf{q}) \delta S_{ij}^{+f}(\omega', \mathbf{q}') \rangle &= \\ &= \langle \delta S_{\alpha\beta}^{-*}(\omega, \mathbf{q}) \delta S_{ij}^{-f}(\omega', \mathbf{q}') \rangle = 0, \\ \langle \delta S_{i3}^{+*}(\omega, \mathbf{q}) \delta S_{k3}^{+f}(\omega', \mathbf{q}') \rangle &= \\ &= \langle \delta S_{i3}^{-*}(\omega, \mathbf{q}) \delta S_{k3}^{-f}(\omega', \mathbf{q}') \rangle = \\ &= (2\pi)^3 2k_B T [\eta_S^f (\delta_{ik} \delta_{33} + \delta_{i3} \delta_{3k})] \times \\ &\quad \times \delta(\omega - \omega') \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}'), \end{aligned} \quad (28)$$

где $i = 1, 2$, $k = 1, 2$, $\delta S_{ij}^{\pm f}(\omega, \mathbf{q})$ — преобразование F от $\delta S_{ij}^{\pm f}(t, \mathbf{r}, x_3 = \pm 0)$, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Величины $q_r(\omega, \mathbf{q})$ и $q_i(\omega, \mathbf{q})$ определяются уравнениями для жидкости (15), (16), которые содержат флуктуационные силы $\delta S^{\pm f}$, и в принципе должны зависеть от последних. Однако, учитывая соотношения (25), с точностью до членов второго порядка малости по δS^{\pm} и $\delta S^{\pm f}$ получаем

$$\left\langle \frac{\Phi^*(\omega, \mathbf{q}) \Phi(\omega', \mathbf{q}')}{D^*(\omega, \mathbf{q}) D(\omega', \mathbf{q}')} \right\rangle \approx \frac{\langle \Phi^*(\omega, \mathbf{q}) \Phi(\omega', \mathbf{q}') \rangle}{D^*(\omega, \mathbf{q}) D(\omega', \mathbf{q}')}, \quad (29)$$

при этом величины $q_r(\omega, \mathbf{q})$ и $q_i(\omega, \mathbf{q})$, входящие в $D(\omega, \mathbf{q})$, определяются дисперсионным соотношением для жидкости (усредненными уравнениями без $\delta S^{\pm f}$). Из уравнений (15) и (16) без $\delta S^{\pm f}$ легко увидеть, что

$$-\omega^2 + [q^2 - q_3^2(\omega, \mathbf{q})] \left(i\omega \frac{\eta_L^f(\omega)}{\rho_0^f} + (c_0^f)^2 \right) = 0,$$

или

$$q_3(\omega, \mathbf{q}) = q \sqrt{1 - \frac{\rho_0^f \omega^2}{q^2 [i\omega \eta_L^f(\omega) + \rho_0^f (c_0^f)^2]}}. \quad (30)$$

Для динамического структурного фактора, учитывая соотношения (26), (27) и (29), имеем

$$S(\omega, \mathbf{q}) (2\pi)^3 \delta(\omega - \omega') \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \approx \frac{\langle \Phi^*(\omega, \mathbf{q}) \Phi(\omega', \mathbf{q}') \rangle}{D^*(\omega, \mathbf{q}) D(\omega', \mathbf{q}')}. \quad (31)$$

Рассмотрим сначала случай фиксированных значений сдвиговой вязкости и сдвигового модуля упругости жидкости в (24):

$$\eta_S^f = \eta_S^f(\omega_{10}), \quad k_S^f = k_S^f(\omega_{10}).$$

Из (31), (17') и (28) получим

$$S(\omega, \mathbf{q}) \approx k_B T \frac{\eta_L q^4 + \eta_{S0}^f q^2}{(\omega^2 - \Omega_s^2)^2 + 4\Gamma_s^2 \omega^2}, \quad (32)$$

где

$$\begin{aligned} \Omega_s^2 &= \frac{k_L}{\rho_0} q^2 + \frac{1}{\rho_0} \left[k_S^f(\omega_{10}) q_r(\omega_{10}, \mathbf{q}) - \omega_{10} \eta_S^f(\omega_{10}) q_i(\omega_{10}, \mathbf{q}) \right], \\ \Gamma_s &= \frac{\eta_L}{2\rho_0} q^2 + \frac{1}{2\rho_0} \left[\eta_S^f(\omega_{10}) q_r(\omega_{10}, \mathbf{q}) + \frac{k_S^f(\omega_{10})}{\omega_{10}} q_i(\omega_{10}, \mathbf{q}) \right]. \end{aligned} \quad (33)$$

Отметим, что в соответствии с изотропией в плоскости бислоя динамический структурный фактор зависит от $q = |\mathbf{q}|$. Выражение (32) можно преобразовать к виду, в котором в явном виде отражен дублет Мандельштама – Бриллюэна:

$$S(\omega, \mathbf{q}) \approx k_B T \frac{\eta_L q^4 + \eta_{S0}^f q^2}{4\Omega_s^2 \Gamma_s} \times \left(\frac{\Gamma_s + \xi(\omega + \omega_s)}{(\omega + \omega_s)^2 + \Gamma_s^2} + \frac{\Gamma_s - \xi(\omega - \omega_s)}{(\omega - \omega_s)^2 + \Gamma_s^2} \right), \quad (32')$$

где $\omega_s^2 = \Omega_s^2 - \Gamma_s^2$, $\xi = \Gamma_s / \omega_s$.

Из (32) следует, что промежуточная функция рассеяния

$$F(t, \mathbf{q}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} S(\omega, \mathbf{q}) \propto \frac{\exp(-\Gamma_s |t|) \cos(\omega_s |t| - \phi)}{\cos \phi},$$

где $\omega_s = \sqrt{\Omega_s^2 - \Gamma_s^2}$ и $\text{tg } \phi = \xi = \Gamma_s / \omega_s$ [37]. Таким образом, ω_s – циклическая частота возбуждения, $1/\Gamma_s$ – время его жизни, а фактор затухания R для рассматриваемых мембранных фононов определится как $R = \omega_s / \Gamma_s$ [3].

Для свободного бислоя следует принять $\omega_s = \omega_{10}$, $\Gamma_s = \Gamma_{10}$. Тогда с учетом $\omega_{10} \approx 2.4 \cdot 10^{12}$ Гц и $\Gamma_{10} \approx 9.4 \cdot 10^{11}$ Гц имеем

$$R \approx 2.6, \quad (34)$$

т. е. затухание фононов субкритическое.

Оценим R для бислоевой моды $\omega^{(1)}$ в системе липидный бислой + водная среда. Имеем

$$R = \frac{\sqrt{\Omega_s^2 - \Gamma_s^2}}{\Gamma_s}.$$

В рассматриваемом случае с учетом (23) из выражения (30) получим

$$q_3(\omega_{10}, \mathbf{q}) \approx q(0.6 + 0.3i) = 0.6 + 0.3i \text{ нм}^{-1}.$$

Тогда из (33), (22)–(24) имеем $\omega_s \approx 2.4 \cdot 10^{12}$ Гц, $\Gamma_s \approx 9.9 \cdot 10^{11}$ Гц и

$$R \approx 2.4. \quad (35)$$

Сравнение величин (34) и (35) показывает, что сопряжение продольной динамики бислоя с динамикой водного окружения приводит в рассматриваемом случае к сравнительно небольшому увеличению затухания. Продольные фононные моды в гидрофобной части бислоя остаются распространяющимися.

Важно отметить, что по данным работ [3, 4] прослеживается тенденция увеличения R с уменьшением q . Эта тенденция соответствует тому, что линейное соотношение $\Gamma \propto q$, имеющее место при достаточно больших q [4], при уменьшении q приближается к чисто гидродинамическому квадратичному соотношению $\Gamma \propto q^2$.

Сравнительно низкая диссипация энергии рассматриваемой моды определяется следующими обстоятельствами. Во-первых, устраняется механизм излучения колеблющейся мембраной звуковых волн

в водную среду посредством нормальных напряжений на границе раздела (по аналогии с торсионной модой колебаний сферических наночастиц в водной среде [38]). Во-вторых, на субтегагерцевых частотах эффективная вязкость в липидном бислое резко убывает, а эффективная упругость нарастает за счет релаксационных эффектов. В-третьих, структура дисперсионного соотношения системы приводит к уменьшению вклада вязкого течения жидкости в диссипацию (на субтегагерцевых частотах).

Отметим, что касательные напряжения $S_{13}^{\pm f}, S_{23}^{\pm f}$ на границах бислоя реализуются в прилегающем к бислою тонком слое воды. Для гидратной оболочки бислоя величина τ_S^f существенно растет, однако при ее увеличении, скажем, до $8 \cdot 10^{-12}$ с результаты практически не меняются.

Аналогичные количественные оценки были получены в работе [39] методом нормальных мод (вне флуктуационной гидродинамики).

По аналогии с рассмотрением многокомпонентных задач [25] учет многокомпонентности липидного бислоя не приведет к отличию структуры выражения для компонент Манделъштама – Бриллюэна от таковой для однокомпонентного случая. Динамика фононных мод будет определяться по-прежнему только скоростью звука и коэффициентом его затухания.

Полный спектр однокомпонентной неизотермической системы содержит также рэлеевскую линию, пропорциональную $(A_1 + A_2\omega)/(\omega^2 + \Gamma_h^2)$ и соответствующую нераспространяющейся диффузионной моде, причем полуширина линии Γ_h определяется теплопроводностью (A_1, A_2 – постоянные, выражающиеся через параметры неизотермической системы). Определение этой линии выходит за рамки настоящей работы.

Проводимый анализ предсказывает, что вследствие релаксации сдвиговой вязкости жидкости, граничащей с бислоем, уже в изотермическом случае в спектре бислоя должна появиться новая компонента, соответствующая нераспространяющейся моде. Ее возникновение станет видно, если уточнить рассмотренное выше приближение и не фиксировать в выражении (24) значения сдвиговой вязкости и модуля упругости жидкости, $\eta_S^f = \eta_S^f(\omega)$, $k_S^f = k_S^f(\omega)$, взяв, например, вместо (33) следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \Omega_s^2 &= \frac{k_L}{\rho_0} q^2 + \frac{\eta_{S0}^f}{\rho_0} \frac{\omega^2 \tau_S^f}{1 + (\omega \tau_S^f)^2} q_r(\omega_{10}, \mathbf{q}) - \\ &\quad - \frac{\eta_{S0}^f}{\rho_0} \frac{\omega_{10}}{1 + (\omega_{10} \tau_S^f)^2} q_i(\omega_{10}, \mathbf{q}), \\ \Gamma_s &= \frac{\eta_L}{2\rho_0} q^2 + \frac{\eta_{S0}^f}{2\rho_0} \frac{1}{1 + (\omega \tau_S^f)^2} q_r(\omega_{10}, \mathbf{q}) + \\ &\quad + \frac{\eta_{S0}^f}{2\rho_0} \frac{\omega_{10} \tau_S^f}{1 + (\omega_{10} \tau_S^f)^2} q_i(\omega_{10}, \mathbf{q}). \end{aligned} \tag{36}$$

Сопоставление выражений (32), (36) с результатами работы [40] показывает, что в динамическом структурном факторе бислоя должна появиться новая компонента, аналогичная пику Маунтина [40],

$$\frac{B_1 + B_2\omega}{\omega^2 + \Gamma_0^2},$$

с полушириной Γ_0 , определяемой релаксационными процессами (B_1 и B_2 – постоянные, выражающиеся через параметры системы). Новый момент здесь состоит в том, что появление нераспространяющейся моды обусловлено релаксацией не в самой системе (бислое), а в смежной с ней (жидкости). Эта компонента позволяет независимо оценивать параметры соответствующих релаксационных процессов. Очевидно, что учет релаксации вязкости в бислое приведет к появлению чисто маунтиновского пика. Таким образом, полный спектр будет иметь следующую структуру:

$$\begin{aligned} S(\omega, \mathbf{q}) \propto k_B T \left(\frac{A_1 + A_2\omega}{\omega^2 + \Gamma_h^2} + \frac{B_1 + B_2\omega}{\omega^2 + \Gamma_0^2} + \right. \\ \left. + \frac{\Gamma'_s + \xi'(\omega + \omega'_s)}{(\omega + \omega'_s)^2 + \Gamma_s'^2} + \frac{\Gamma'_s - \xi'(\omega - \omega'_s)}{(\omega - \omega'_s)^2 + \Gamma_s'^2} \right). \end{aligned}$$

Отметим, что как видно из выражения (32), взаимодействие продольных мод бислоя с окружающей жидкостью приводит к увеличению амплитуды компонент Манделъштама – Бриллюэна, незначительному в случае воды.

Рассмотрим теперь периодическую многослойную систему бислоевых мембран (в приближении несжимаемой жидкой среды продольная упругая мода в системе бислоев, разделенных жидкой пленкой, была рассмотрена в работе [29]). Пусть все указанные выше уравнения баланса и условия выполняются для каждой мембраны. Считаем, что вектор рассеяния по-прежнему параллелен плоскости бислоя. Достаточно ограничиться областью $-d < x_3 < d$ с периодическими граничными условиями ($2d$ – пространственный период системы). В этом случае анализ совершенно аналогичен проведенно-

му выше. В соответствии с соотношениями (15) и (16) мы должны вместо (19) положить

$$\delta u_{\alpha}^{\pm f}(t, \mathbf{r}, x_3) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} \int_{R^2} d\mathbf{q} e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{q}} \times \\ \times \text{ch} \left[q_3(\omega, \mathbf{q}) \left(x_3 \mp \frac{d}{2} \right) \right] \delta u_{\alpha}^{\pm f}(\omega, \mathbf{q}),$$

где $q_3(\omega, \mathbf{q})$ определяется соотношением (30). Тогда вместо (20) получим

$$\text{ch} \left(\frac{q_3(\omega, \mathbf{q}) d}{2} \right) \delta u_{\alpha}^{\pm f}(\omega, \mathbf{q}) = \delta u_{\alpha}^{\pm}(\omega, \mathbf{q}),$$

а вместо (21) —

$$F \left(\frac{\partial}{\partial x_3} \delta u_{\alpha}^{\pm f}(t, \mathbf{r}, x_3 = \pm 0) \right) = \\ = \mp q_3(\omega, \mathbf{q}) \text{th} \left(\frac{q_3(\omega, \mathbf{q}) d}{2} \right) \delta u_{\alpha}^{\pm}(\omega, \mathbf{q}).$$

Отсюда видно, что переход от случая одиночной мембраны к многослойной системе осуществляется заменой

$$q_3(\omega, \mathbf{q}) \rightarrow q_3(\omega, \mathbf{q}) \text{th} \left(\frac{q_3(\omega, \mathbf{q}) d}{2} \right).$$

В рассмотренном выше случае одиночной мембраны ($q = 1 \text{ нм}^{-1}$) при $d = 30 \text{ нм}$ получим

$$\text{th} \left(\frac{q_3(\omega, \mathbf{q}) d}{2} \right) \approx 1,$$

так что в этом характерном случае результат для многослойной системы практически совпадает количественно с результатом для одиночной мембраны. В пределе $d \rightarrow \infty$ получаем результат для одиночной мембраны. Однако при значениях d , сравнимых с толщиной бислоя, рассматриваемую модель квазидвумерной мембраны следует уточнить на случай трехмерного бислоя с учетом его ненулевой толщины. Этот вопрос выходит за рамки настоящей статьи. Тем не менее отметим, что выражение для динамического структурного фактора для свободного бислоя удовлетворительно соответствует экспериментальным результатам исследований неупругого рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей на стопках мембран [4]. Отметим также, что, согласно экспериментальным результатам, индивидуальные липидные цепи соседних мембран в стопках мембран оказываются некоррелированными для коротковолновых возбуждений [11].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получено приближенное выражение для компонент Манделъштама–Бриллюэна динамического структурного фактора липидного бислоя в водном окружении в случае, когда вектор рассеяния параллелен плоскости бислоя. Показано, что для характерных значений параметров мембранной системы затухание продольных фононных мод в гидрофобной толще бислоя оказывается меньше критического. Оценочное значение фактора затухания R при волновом числе мембранных возбуждений $q \approx 1 \text{ нм}^{-1}$ (частота примерно 380 ГГц) составляет величину примерно 2.4 (бислой ДМФХ, липиды в $L\alpha$ -фазе, при температуре 300 К), что хорошо согласуется с экспериментальными результатами для колебательной моды фермента лизоцима в водном растворе ($R \approx 2.3$) со сходной частотой примерно 446 ГГц [1]. Важно, что вклад вязкого течения водной среды в затухание продольной мембранной моды мал по сравнению со вкладом липидного бислоя. Тем самым термически возбуждаемые продольные акустические фононные моды в гидрофобных цепях липидов могут быть распространяющимися не только в свободном гидратированном липидном бислое, но и в бислое, погруженном в объемную водную среду.

Проведенный анализ показывает также, что вследствие релаксации сдвиговой вязкости жидкости, граничащей с бислоем, в спектре бислоя должен появиться новый пик, соответствующий нераспространяющейся моде, аналогичный пику Маунтина [40]. В отличие от чисто маунтиновского пика новая нераспространяющаяся мода в системе (бислое) обусловлена релаксацией не в самой системе, а в смежной с ней (жидком окружении).

Как аргументируется в работах [6, 12, 39], результаты настоящего анализа для однокомпонентной мембраны можно в разумном приближении распространить на случай биомембраны. Следует отметить, что общие выводы по результатам анализа компонент Манделъштама–Бриллюэна динамического структурного фактора для однокомпонентного липидного бислоя традиционно переносят на биомембраны [3, 13, 14]. Таким образом, полученные результаты вносят вклад в обоснование продольных когерентных фононоподобных возбуждений и в биомембранах. Эти возбуждения были постулированы еще в работах [41, 42], однако количественные оценки их затухания до сих пор являются предметом дискуссии.

Рассматриваемые возбуждения могли бы играть важную роль в биомембранных процессах. Как уже отмечено выше, продольные акустические фононы в липидном бислое могут быть важны для пассивного мембранного транспорта [3, 4, 13, 14]. Кроме того, субнаносекундные флуктуации могут регулировать такие процессы, как проводимость ионных каналов [43]. Заметим, что вычисленные в настоящей работе частота, время жизни и фактор затухания типичного фононоподобного возбуждения в гидрофобной толще липидного бислоя, погруженного в водную среду, при характерной скорости распространения около 2000 м/с соответствует длине распространения примерно 2 нм. Тем самым рассматриваемые распространяющиеся фононные моды могут в принципе быть физическим фактором во взаимодействии соседних мембранных белков в соответствии с современной концепцией влияния взаимодействий белок–липид на функционирование мембранных белков [44].

Автор выражает благодарность Р. М. Мемесхаймеру за внимание к работе. Работа выполнена при поддержке проекта Erasmus Mundus ERANET-Mundus, финансируемого Европейской комиссией и координируемой Университетом Барселоны (проект № 2011-2573/001-001-ЕМА2).

ЛИТЕРАТУРА

1. D. A. Turton, H. M. Senn, T. Harwood et al., *Nature Comm.* **5**, 3999 (2014).
2. M. Gonzalez-Jimenez, G. Ramakrishnan, T. Harwood et al., *Nature Comm.* **7**, 11799 (2016).
3. M. Zhernenkov, D. Bolmatov, D. Soloviov et al., *Nature Comm.* **7**, 11575 (2016).
4. E. G. Brandt and O. Edholm, *Biophys. J.* **96**, 1828 (2009).
5. G. Monaco, A. Cunsolo, G. Ruocco, and F. Sette, *Phys. Rev. E* **60**, 5505 (1999).
6. В. Е. Захватаев, *Биофизика* **62**, 497 (2017).
7. C. Aponte-Santamaría, J. Brunken, and F. Grater, *J. Amer. Chem. Soc.* **139**, 13588 (2017).
8. R. K. Adair, *Biophys.* **82**, 1147 (2002).
9. R. K. Adair, *Bioelectromagn.* **24**, 39 (2003).
10. P. Stevenson and A. Tokmakoff, *J. Amer. Chem. Soc.* **139**, 4743 (2017).
11. T. M. Weiss, P. J. Chen, H. Sinn et al., *Biophys. J.* **84**, 3767 (2003).
12. В. Е. Захватаев, *ЖЭТФ* **152**, 197 (2017).
13. S. H. Chen, C. Y. Liao, H. W. Huang et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 740 (2001).
14. V. C. Nibali, G. D'Angelo, and M. Tarek, *Phys. Rev. E* **89**, 050301 (2014).
15. O. Kel, A. Tamimi, M. C. Thielges, and M. D. Fayer, *J. Amer. Chem. Soc.* **135**, 11063 (2013).
16. P. J. Chen, Y. Liu, T. M. Weiss et al., *Biophys. Chem.* **105**, 721 (2003).
17. M. C. Rheinstädter, C. Ollinger, G. Fragneto et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 108107 (2004).
18. J. S. Hub, T. Salditt, M. C. Rheinstädter, and B. L. de Groot, *Biophys. J.* **93**, 3156 (2007).
19. K. Amann-Winkel, M. C. Bellissent-Funel, L. E. Bove et al., *Chem. Rev.* **116**, 7570 (2016).
20. N. K. Ailawadi, A. Rahman, and R. Zwanzig, *Phys. Rev. A* **4**, 1616 (1971).
21. R. D. Mountain, *Adv. Molec. Relax. Proc.* **9**, 225 (1976).
22. L. Van Hove, *Phys. Rev.* **95**, 249 (1954).
23. U. Seifert and S. A. Langer, *Europhys. Lett.* **23**, S71 (1993).
24. A. F. Bitbol, D. Constantin, and J. B. Fournier, *PLoS ONE* **7**(11), e48306 (2012).
25. J. M. Ortiz de Zárate and J. V. Sengers, *Hydrodynamic Fluctuations in Fluids and Fluid Mixtures*, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (2006).
26. F. Brochard and J. F. Lennon, *J. de Phys.* **36**, 1035 (1975).
27. E. I. Kats and V. V. Lebedev, *Phys. Rev. E* **49**, 3003 (1994).
28. M. Tarek, D. J. Tobias, S. H. Chen, and M. L. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 238101 (2001).
29. E. I. Kats, V. V. Lebedev, and S. V. Malinin, *ЖЭТФ* **113**, 2096 (1998).
30. S. V. Baoukina and S. I. Mukhin, *ЖЭТФ* **126**, 1006 (2004).
31. E. G. Brandt, A. R. Braun, J. N. Sachs et al., *Biophys. J.* **100**, 2104 (2011).
32. M. C. Watson, Y. Peng, Y. Zheng, and F. L. H. Brown, *J. Chem. Phys.* **135**, 194701 (2011).

33. R. J. Bingham, S. W. Smye, and P. D. Olmsted, *Europhys. Lett.* **111**, 18004 (2015).
34. E. I. Kats and V. V. Lebedev, *ЖЭТФ* **94**, 134 (1988).
35. T. Heimburg, *Biochim. Biophys. Acta* **1415**, 147 (1998).
36. I. P. Omelyan, I. M. Mryglod, and M. V. Tokarchuk, *Condens. Matter Phys.* **8**, 25 (2005).
37. U. Bafle, E. Guarini, and F. Barocchi, *Phys. Rev. E* **73**, 061203 (2006).
38. L. Saviot, C. H. Netting, and D. B. Murray, *J. Phys. Chem. B* **111**, 7457 (2007).
39. В. Е. Захватаев, Биологические мембраны (принято к публикации).
40. R. D. Mountain, *J. Res. Nat. Bur. Standards A, Phys. and Chem.* **70A**, 207 (1966).
41. Н. Д. Девятков, М. Б. Голант, О. В. Бецкий, *Миллиметровые волны и их роль в жизнедеятельности*, Радио и связь, Москва (1991).
42. H. Fröhlich, *Int. J. Quant. Chem.* **2**, 641 (1968).
43. T. W. Allen, O. S. Andersen, and B. J. Roux, *Gen. Physiol.* **124**, 251 (2004).
44. R. Phillips, T. Ursell, P. Wiggins, and P. Sens, *Nature* **459**, 379 (2009).