

Существует ли сегнетоэлектричество в ДНК?

© В.К. Ярмаркин, С.Г. Шульман, В.В. Леманов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lemanov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 23 декабря 2008 г.)

Исследованы диэлектрические свойства ДНК (натриевой соли из тимуса теленка) при нагревании и охлаждении образцов в диапазоне температур 20–60°C на воздухе, в камере влажности и в вакууме. Показано, что полученные результаты могут быть объяснены увеличением проводимости образцов в результате выделения в отдельную фазу воды из состава ДНК при повышении температуры и образования двойного электрического слоя на границах раздела ДНК с металлическими электродами без привлечения представлений о наличии сегнетоэлектричества в ДНК. Высказано предположение, что и приведенные в литературе данные для ДНК и РНК, качественно подобные полученным нами, не связаны с наличием в них сегнетоэлектричества.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-00112), программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ-2628.2008.2) и программы ОФН РАН.

PACS: 77.22.Ch, 77.84.Jd

1. Введение

Дезоксирибонуклеиновые и рибонуклеиновые кислоты (ДНК и РНК) являются важнейшими соединениями, входящими в состав всех живых организмов, и ответственны за хранение и модификацию генетической информации, за воспроизведение и синтез белков. Многочисленные экспериментальные исследования электрических свойств различных биологических тканей животных и растений показали наличие в них пьезо- и пироактивности (см. обзор [1] и приведенные в нем ссылки). В процессе исследования диэлектрических свойств некоторых ДНК [2] и РНК [3] были высказаны предположения о сегнетоэлектрической природе этих материалов. В связи с этим в последние годы даже появился новый термин — „биосегнетоэлектричество“ [4,5]. Нужно отметить, что 60-е годы XX века были временем своеобразной „сегнетоэлектрической эйфории“, когда после открытия сегнетоэлектричества в титанате бария члены молодого сегнетоэлектрического сообщества считали, что сегнетоэлектричество присуще многим материалам, в том числе и биологическим. К этому времени относятся и работы [2,3].

В то же время приведенные в [2,3] экспериментальные данные вызывают определенные сомнения в справедливости гипотезы о наличии сегнетоэлектричества в ДНК и РНК. Так, обнаруженное в [2] резкое (на порядки) увеличение диэлектрической проницаемости натриевой соли ДНК, извлеченной из эритроцитов петуха, при повышении температуры от комнатной до 70°C было воспринято авторами этой работы как указание на наличие в исследуемом материале сегнетоэлектричества с температурой Кюри $T_C = 50–60^\circ\text{C}$ (по аналогии с характером изменения диэлектрической проницаемости титаната бария в области сегнетоэлектрического фазового перехода

при 120°C), в то время как (в отличие от титаната бария) в образцах ДНК не наблюдалось уменьшения диэлектрической проницаемости при $T > T_C$. То же можно утверждать и в отношении приведенных в этой работе петель диэлектрического гистерезиса, происхождение которых, как известно, может быть обусловлено наличием диэлектрических потерь и в отсутствие сегнетоэлектричества [6] (в случае линейного диэлектрика эти петли могут быть скомпенсированы соответствующим выбором параметров схемы измерения Сойлера–Тауэра). Следует отметить, что, согласно [2], исследованные там образцы, представлявшие собой спрессованные волокна, содержали в своем составе около 20 wt.% воды. Качественно подобные результаты были получены и в [3] при исследовании образцов РНК, где наблюдались резкое увеличение значений диэлектрической проницаемости при повышении температуры от 30 до 110°C и наличие петель диэлектрического гистерезиса, не содержащих областей насыщения поляризации. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют подтверждения или опровержения существования сегнетоэлектричества в ДНК и РНК.

С целью проверки обоснованности высказанных в [2] соображений о сегнетоэлектрической природе ДНК нами проведены исследования диэлектрических свойств пленок и спрессованных образцов ДНК в зависимости от времени их выдержки на воздухе в камере влажности, в вакууме при различных температурах.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Мы использовали коммерческую ДНК с $MW \approx 10^6$ в виде натриевой соли из тимуса теленка (DNA Sodium

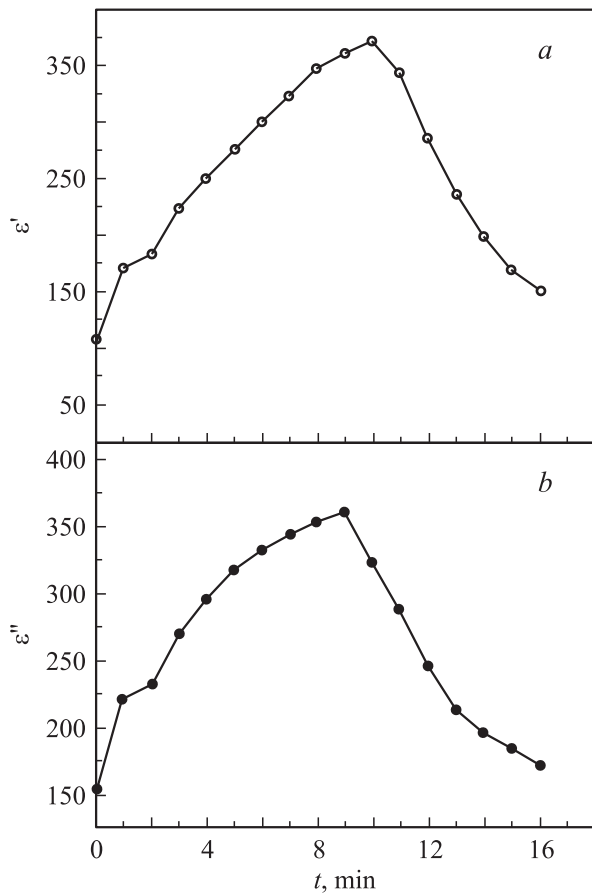


Рис. 1. Зависимости ϵ' (a) и ϵ'' (b) пленок ДНК от времени пребывания в камере влажности (при $t < 10$ min) и после извлечения из нее (при $t > 10$ min).

Salt from Calf Thymus, SIGMA). Для получения пленки ДНК использовался водный раствор (0.5 wt.%), который наносился на твердую подложку (металл, стекло) и высушивался в эксикаторе над CaCl_2 . Пленка ДНК толщиной $20 \mu\text{m}$ для электрических измерений была отделена от подложки, после чего на ее противоположные поверхности были нанесены серебряные электроды (контактол) площадью около 20mm^2 . Образцы ДНК в виде волокон прессовались в форме тонких шайб диаметром 5mm и толщиной 0.6mm , которые помещались между плоскопараллельными медными электродами для проведения электрических измерений.

Емкость образцов C и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ измерялись на воздухе и в вакууме 10^{-1}bar на частоте 1kHz при амплитуде напряжения около 1V с помощью моста E7-8. Петли диэлектрического гистерезиса были получены с помощью обычной схемы Сойера–Тауэра на частоте 1kHz (пленки) и 50Hz (шайбы). Пироэлектрический отклик образцов измерялся методом ступенчатого воздействия ИК-излучения [7].

На рис. 1 показаны рассчитанные по измеренным значениям C и $\text{tg } \delta$ зависимости ϵ' и ϵ'' исходных пленок от времени пребывания в камере со 100% относительной

влажностью и после извлечения их из камеры. Величина ϵ' рассчитывалась по формуле плоского конденсатора в допущении, что толщина диэлектрика в конденсаторе совпадает с толщиной пленки. Видно, что пленка ДНК активно взаимодействует с влагой, содержащейся в окружающей атмосфере, причем ее увлажнение приводит к увеличению ϵ' и ϵ'' .

Рис. 2 иллюстрирует температурные зависимости ϵ' , ϵ'' и сопротивления R пленок ДНК при их нагревании и охлаждении в вакууме. С повышением температуры происходит увеличение ϵ' и ϵ'' и уменьшение R , причем наблюдается отчетливо выраженный гистерезис при переходе от нагревания образцов к их охлаждению.

Пики в температурной зависимости ϵ'' свидетельствуют о диэлектрической релаксации. При дебаевской

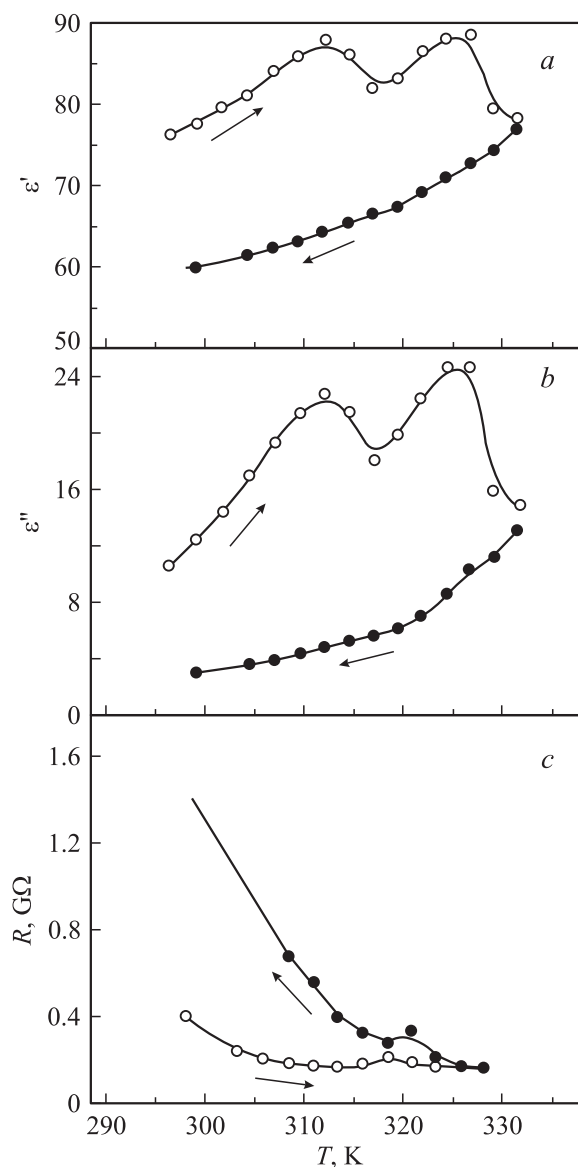


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (a), ϵ'' (b) и сопротивления изоляции R (c) пленок ДНК при измерениях в вакууме.

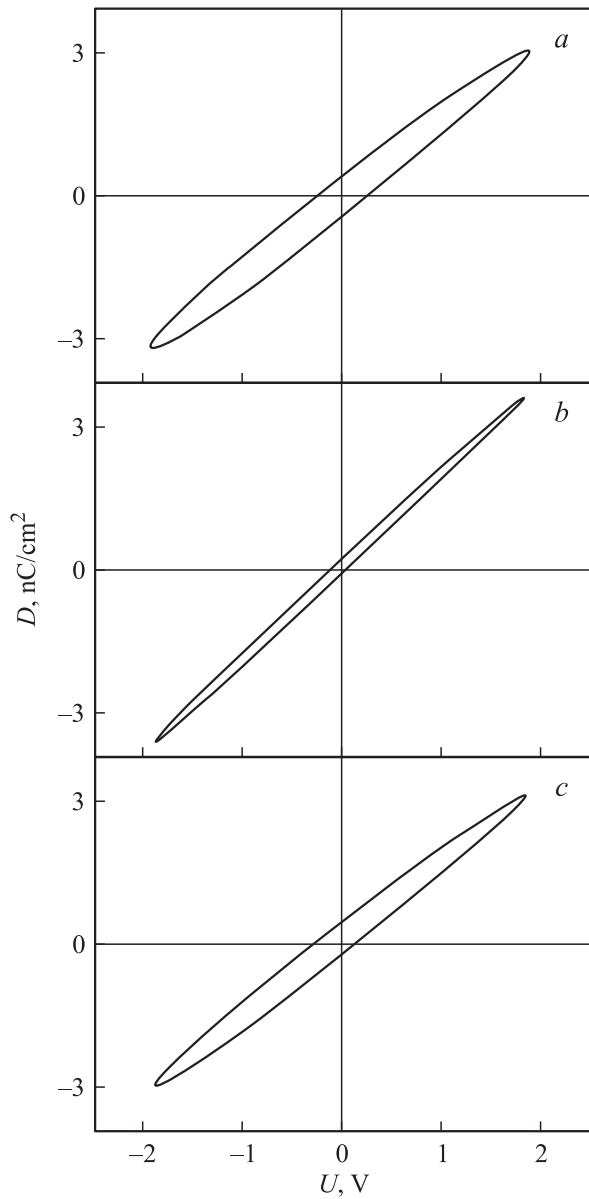


Рис. 3. Петли диэлектрического гистерезиса пленок ДНК. *a* — в исходном состоянии, *b* — после выдержки в камере влажности в течение 10 min, *c* — через 10 min после извлечения из нее.

релаксации температурная зависимость ϵ'' описывается выражением

$$\epsilon''(T) = \Delta\epsilon\omega\tau(T)/(1 + \omega^2\tau(T)^2). \quad (1)$$

Здесь $\Delta\epsilon = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)$, где ϵ_s — статическая диэлектрическая проницаемость ($\omega\tau \ll 1$), ϵ_∞ — проницаемость при $\omega \gg 1$.

Для времени релаксации по Аррениусу имеем $\tau = \tau_0 \exp(U/T)$. Из экспериментальных данных получаем, что для низкотемпературного пика релаксация является дебаевской с параметрами релаксации $U \approx 0.5$ eV, $\tau_0 \approx 10^{-11}$ s. Высокотемпературная релаксация возможно тоже дебаевская, но с нефизическим значением τ_0 .

На рис. 3 представлены петли диэлектрического гистерезиса свежеприготовленных пленок ДНК при комнатной температуре на воздухе, в камере влажности и после извлечения образца из камеры. Видно, что петля гистерезиса, будучи в исходном состоянии пленок подобной наблюдавшимся в [2,3], во влажной среде существенно сужается, а после извлечения из камеры влажности восстанавливает прежнюю форму. Отмеченное сужение петель гистерезиса при увлажнении пленок обусловлено уменьшением диэлектрических потерь образцов в результате увеличения их емкости при относительно небольшом уменьшении сопротивления изоляции (в соответствии с выражением для потерь в конденсаторе с утечкой $\text{tg } \delta = (\omega CR)^{-1}$, где $\omega = 2\pi f$ и f — частота измерения).

Качественно подобные результаты были получены на прессованных образцах ДНК (рис. 4, 5), с тем лишь отличием, что удельное объемное сопротивление этих образцов оказалось меньше удельного сопротивления пленок более чем на три порядка.

Полученные результаты могут быть объяснены следующим образом. Известно, что в состав наиболее распространенной формы ДНК (B-ДНК) входит достаточно большое (около 30 wt.%) количество структурно связанной воды. При повышении температуры происходит выделение некоторого количества воды в отдельную фазу (синерезис). Это приводит к уменьшению

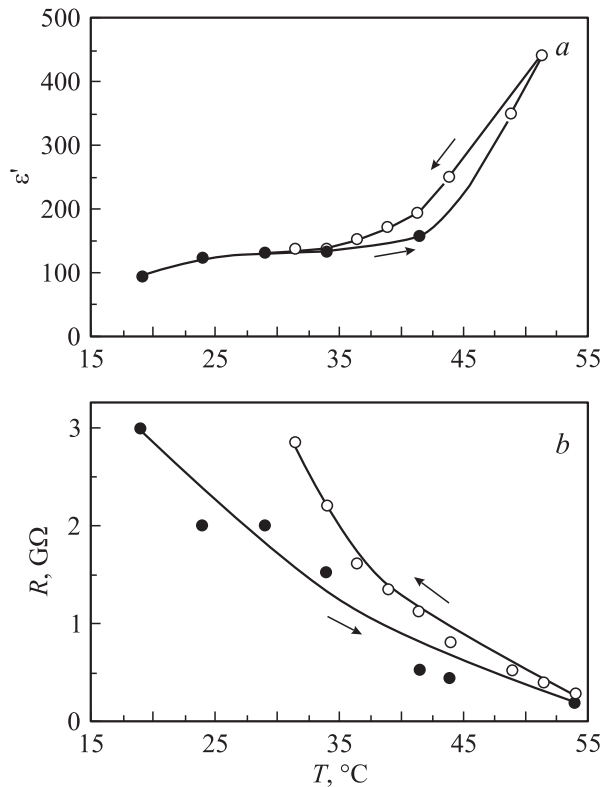


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (*a*) и электрического сопротивления R (*b*) прессованных образцов ДНК при измерениях в вакууме.

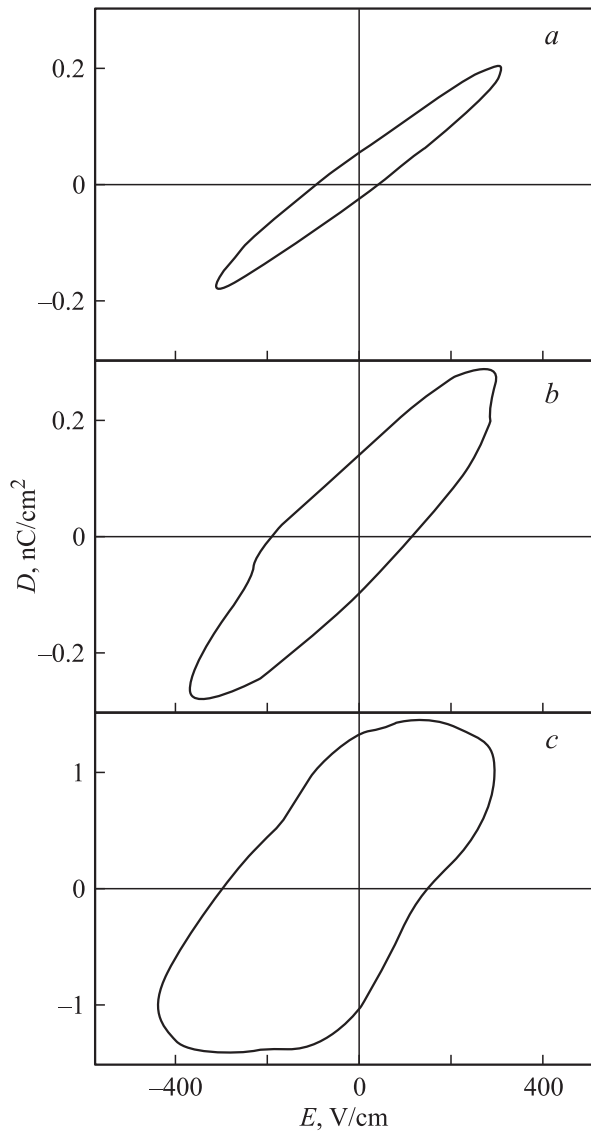


Рис. 5. Петли диэлектрического гистерезиса прессованных образцов ДНК на воздухе при различных температурах. $T, ^\circ\text{C}$: $a - 20$, $b - 30$, $c - 50$.

электрического сопротивления образцов и перераспределению измерительного напряжения по их толщине. На границах раздела проводящей жидкости (воды с растворенными в ней подвижными носителями заряда — ионами) с металлическими электродами образуется высокоомный двойной электрический слой [8], на котором преимущественно падает приложенное к образцам напряжение. При достаточно высокой концентрации ионов в растворе толщина этого слоя может оказаться на несколько порядков меньше толщины исследуемых образцов, вплоть до величины порядка радиуса иона (несколько Å), так что электрическая емкость такого слоя может достигать значений порядка 10^{-5} F/cm^2 . В этом случае использование при расчете величины ϵ' исследуемых образцов их полной толщины, значительно превышающей толщину двойного электрического слоя,

может приводить к сильно завышенным значениям, так что, например, при толщине образца $\sim 1 \text{ mm}$ и толщине двойного электрического слоя $\sim 10 \text{ Å}$ вычисленное из измерений емкости образцов кажущееся значение ϵ' может достигать нескольких миллионов при истинной величине ϵ' материала образца порядка единицы. С учетом сказанного представленные на рис. 1–5 изменения значений ϵ' , ϵ'' , R и вида петель диэлектрического гистерезиса образцов ДНК при изменении температуры и окружающей атмосферы могут быть объяснены процессами увлажнения-сушки образцов, а не наличием в них сегнетоэлектричества; наблюдаемый при этом гистерезис в изменении характеристик ДНК может быть объяснен необратимой потерей воды из объема образцов при их нагревании.

Дополнительным аргументом в пользу отсутствия сегнетоэлектричества в исследованной нами ДНК может служить также отсутствие сколько-нибудь заметного пирозлектрического отклика образцов (как не подвергавшихся предварительной поляризации, так и поляризованных в поле $\sim 1 \text{ kV/cm}$) при чувствительности методики измерения пироккоэффициента порядка $10^{-12} \text{ C/cm}^2 \cdot \text{K}$, что составляет почти 10^{-5} от пирозэффекта TGS.

Предложенный механизм был наглядно продемонстрирован в модельном эксперименте с использованием в аналогичных измерениях вместо ДНК заведомо несегнетоэлектрического губчатого полимера. Исследуемый материал помещался между изолированными друг от друга плоскопараллельными металлическими пластинами площадью около 1 cm^2 с фиксированным расстоянием между ними, служившими электродами плоского конденсатора. Емкость этого конденсатора измерялась в исходном (сухом) состоянии материала и после введения в его объем с боковой поверхности нескольких капель дистиллированной воды. В результате увлажнения материала емкость конденсатора увеличивалась от значений порядка 0.1 pF до нескольких тысяч pF , что соответствовало изменению величины ϵ' , рассчитанной по формуле плоского конденсатора в допущении постоянства исходной толщины диэлектрика, от 1 до значений порядка 10^4 ; измеренные при этом значения $\text{tg } \delta$ изменялись от $\sim 10^{-3}$ до нескольких единиц, а сопротивления изоляции R — от нескольких $\text{G}\Omega$ до $10\text{--}100 \text{ k}\Omega$. Учитывая, что в описанном эксперименте количество введенной в материал воды было близко к указанному в работе [2], можно полагать, что и полученные там аномально высокие значения ϵ' , равно как и наличие петель диэлектрического гистерезиса, обусловлены не сегнетоэлектрическим фазовым переходом, а описанным выше перераспределением измерительного напряжения по толщине образцов. То же самое, по-видимому, может быть отнесено и к выводам, сделанным в работе [3].

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что в образцах ДНК, использованных в настоящей работе и в [2], сегнетоэлектричество не наблюдается, а петли $D(E)$ и аномальное возрастание диэлектрической

проницаемости ε' при нагревании связаны с выделением из ДНК воды в виде отдельной фазы, приводящим к преимущественному падению измерительного напряжения на двойном электрическом слое в области электродов.

Вместе с тем вопрос о существовании сегнетоэлектрических свойств в ДНК остается открытым. ДНК может находиться в разных фазовых состояниях [9]: изотропная жидкость в водном растворе — жидкокристаллическая фаза (нематик, холестерик) — кристалл. Как известно, отрицательно заряженные спирали ДНК в водных растворах могут конденсироваться [10]. Эта конденсация обусловлена электростатическим взаимодействием при наличии в растворе положительно заряженных противоионов (counterions), которые скапливаются в желобках (grooves) двойных спиралей [10–13]. При определенных условиях могут быть получены монокристаллы ДНК [14,15] с размерами до долей миллиметра. Монокристаллы существуют в разных модификациях с разной симметрией, в том числе с симметрией полярных групп. Сообщается [14,15] о следующих полярных группах кристаллов В-ДНК: $C2 (C_2^3)$ (моноклиная сингония), $R3(C_3^3)$ (тригональная сингония), $P6(C_6^1)$ или $P6_1(C_6^2)$ и $P6_5(C_6^3)$ (гексагональная сингония). Кристаллы таких групп должны быть пьезоэлектриками и в принципе могут быть сегнетоэлектриками. Для окончательного выяснения вопроса о сегнетоэлектрических свойствах ДНК необходимо проведение экспериментов на монокристаллах или в жидкокристаллической фазе (или в крайнем случае на ориентированных образцах, в которых оси молекул ДНК выстроены в одном направлении) [12].

Список литературы

- [1] V.V. Lemanov. In: Piezoelectric materials: advances in science, technology and applications / Eds C. Galassi, M. Dinescu, K. Uchino, M. Sayer. Kluwer-Academic Publ. (2000). P. 1.
- [2] J. Polonsky, P. Douzou, C. Sadron. C.R. Acad. Sci. (Paris) **250**, 3414 (1960).
- [3] A.L. Stanford, R.A. Lorey. Nature **219**, 1250 (1968).
- [4] H.R. Leuchtag. Ferroelectris **86**, 105 (1988).
- [5] V.S. Bystrov, G.I. Ovchinnikova, T.R. Tazieva, A.N. Soloshenko, Yu.A. Pirogov, V.K. Novik. Ferroelectris **258**, 79 (2001).
- [6] М.Е. Лайнс, А.М. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [7] В.К. Ярмаркин, С.Г. Шульман, Г.А. Панкова, В.В. Леманов. ФТТ **47**, 204 (2005).
- [8] В.А. Киреев. Курс физической химии. Химия. М. (1975). 775 с.
- [9] V. Lorman, R. Podgornik, B. Zeks. Phys. Rev. Lett. **87**, 218 101 (2001).
- [10] B.-Y. Ha, A.J. Liu. Phys. Rev. Lett. **79**, 1289 (1997).
- [11] B.I. Shklovskii. Phys. Rev. Lett. **82**, 3268 (1999).
- [12] H.H. Strey, J. Wang, R. Podgornik, A. Rupperecht, L. Yu, V.A. Parsegian, E.B. Sirota. Phys. Rev. Lett. **84**, 3105 (2000).
- [13] G.M. Grason. Phys. Rev. Lett. **97**, 027 802 (2006).
- [14] H.M. Berman. Biopolymers **44**, 23 (1997).
- [15] M. McCall, T. Brown, O. Kennard. J. Mol. Biol. **183**, 385 (1985).