

значения $2\text{\AA}$. Расчеты по НЭ демонстрируют большую чувствительность ΔG к изменению радиуса полости. Так при его увеличении всего на один ангстрем величина ΔG уменьшается на $2kT$ при $\lambda_{3(\text{cav})} = 2\text{\AA}$ для расчета по трехмодовой модели. Эти два обстоятельства открывают возможность объяснить стабилизацию иона в полости, особенно если ввести в рассмотрение дополнительное взаимодействие иона с зарядами белковых α -спиралей, направленных в центр полости, как это сделано в работе [2].

Таким образом, изучение эффекта нелокальности диэлектрического экранирования полей применительно к иону в сферической полости, окруженной низкополярной средой, показало, что нелокально-электростатические эффекты существенно влияют на стабилизацию иона в полости. Поэтому для решения фундаментально важной для понимания функционирования ионных каналов проблемы объяснения, каким образом ионы преодолевают выталкивающее действие биомембраны и стабилизируются в центре полостей внутри ее каналов, заполненных водой и окруженных слабополярной диэлектрической средой, необходимо учитывать NE-эффекты.

Приведем пример, как полученные нами результаты можно будет использовать для оценки селективности транспорта моновалентных ионов при их прохождении полостей, рассмотренных в данной работе. В формуле для потока J ионов типа i должен появиться множитель $u_i \exp(-\Delta G_i)$, где u_i — подвижность, а ΔG_i изменение свободной энергии перехода иона из неограниченного раствора в полость. Отношение таких множителей для моновалентных ионов равно селективности транспорта ионов разного типа. Нелокально-электростатические расчеты величин ΔG_i представлены в данной работе. Таким образом, селективность транспорта различных моновалентных ионов зависит от параметров системы, изученной в данной работе, — соотношения диэлектрических проницаемостей полости и ее окружения, а также радиуса полости.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

*Методы нелокальной электростатики
для пространственно ограниченных сред.
Соотношения для подхода, основанного
на обратном диэлектрическом
приближении (IDA) [38]*

Метод обратного диэлектрического приближения был разработан М.А. Воротынцевым (М.А. Vorotyntsev) с соавторами в [38–40]. В связи

с тем, что он имеет решающее значение для получения результатов данной работы, целесообразно кратко обсудить его основные моменты.

При определенных условиях, установленных в работе [38] (см. также Приложение 2 в книге [21]), индукция $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ тождественно совпадает с полем в вакууме $\mathbf{G}_{\text{vac}}(\mathbf{r})$, которое создается той же системой внешних зарядов $\rho(\mathbf{r})$, а именно:

1. Для локального однородного диэлектрика: поверхности всех непроводящих полостей должны быть эквипотенциальными поверхностями поля $\mathbf{G}_{\text{vac}}$. Тогда $\mathbf{D}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{G}_{\text{vac}}(\mathbf{r})$.

2. Для локального неоднородного диэлектрика: если $\varepsilon(\mathbf{r})$ меняется на границе скачком, то должно выполняться условие для локального однородного диэлектрика (поверхности всех непроводящих полостей должны быть эквипотенциальными поверхностями поля $\mathbf{G}_{\text{vac}}$). Кроме того, должно выполняться условие: $\mathbf{G}_{\text{vac}}(\mathbf{r})$ параллельно $\text{grad } \varepsilon(\mathbf{r})$. Тогда $\mathbf{D}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{G}_{\text{vac}}(\mathbf{r})$.

3. Для диэлектрика с пространственной дисперсией: если $\varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и границы раздела обладают той же симметрией, что и $\mathbf{G}_{\text{vac}}$, то $\mathbf{D}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{G}_{\text{vac}}(\mathbf{r})$.

В частности, это условие выполняется в системах, где границы раздела сред и их диэлектрические функции обладают той же симметрией, что и поле в вакууме $\mathbf{G}_{\text{vac}}(\mathbf{r})$, определяемое распределением внешнего заряда. К таким системам относятся: 1) однородная и изотропная среда, занимающая все пространство; 2) плоская граница раздела $z = 0$, разделяющая среды либо с локальным откликом, либо обладающие диэлектрическими функциями, которые являются однородными и изотропными вдоль поверхности раздела, где плотность внешних зарядов зависит только от z ; 3) сферически симметричная граница (или несколько сферически симметричных границ с тем же центром) $r = a$, разделяющая среды либо с локальным откликом, либо обладающие диэлектрическими функциями с той же сферической симметрией, где плотность внешних зарядов зависит только от r ; 4) аналогичная система с цилиндрической симметрией. В случаях 2–4 при контакте двух нелокально-диэлектрических сред предполагается, что отсутствует корреляция флуктуаций поляризации в точках по разные стороны от межфазной границы, т.е. для таких значений пространственных координат диэлектрическая функция в формуле (3.2) основного текста (интегрирование в ней проводится по всему пространству):

$$D_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = \int \varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) E_{\beta}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2$$

равна нулю, и это свойство автоматически выполняется и в следующих формулах (интегрирование в них тоже проводится по всему пространству):

$$P_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = \int \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) E_{\beta}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2,$$

$$E_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = \int \varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) D_{\beta}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2,$$

$$P_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = \int \chi_{\alpha\beta}^{(D)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) D_{\beta}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2,$$

где восприимчивость среды $\chi_{\alpha\beta}^{(D)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ определяется соотношением:

$$\chi_{\alpha\beta}^{(D)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = (4\pi)^{-1} [\delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - \varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)]. \quad (\text{A1})$$

Тогда соотношение (A.2) дает окончательный ответ для распределения электрического поля внутри пространственной области V, занятой средой с обратной диэлектрической функцией $\varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$:

$$E_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = \int_V \varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (G_{\text{vac}})_{\beta}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2, \quad (\text{A2})$$

где поле в вакууме, естественно, зависит только от распределения внешних зарядов, но не зависит ни от формы границы раздела, ни от диэлектрических свойств среды. Потенциал поля $\phi(\mathbf{r})$ определяется согласно формуле (5), т.е. интегрированием выражения для электрического поля.

Аналогично, соотношение (A3) дает выражение для распределения поляризации среды внутри той же области V:

$$P_{\alpha}(\mathbf{r}_1) = \int_V \chi_{\alpha\beta}^{(D)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (G_{\text{vac}})_{\beta}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2. \quad (\text{A3})$$

Заметим, что для любого распределения $G_{\text{vac}}(\mathbf{r})$, удовлетворяющего условию симметрии системы, существует соответствующее распределение плотности внешних зарядов. Поэтому формулу (A3) можно рассматривать как линейный отклик поляризации диэлектрической среды на произвольное внешнее поле. Тогда флуктуационно-диссипационная теорема выражает ядро $\chi_{\alpha\beta}^{(D)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ в формуле (A3) через коррелятор флуктуаций поляризации в отсутствие внешних полей $\langle P_{\alpha}(\mathbf{r}_1, t_1) P_{\beta}(\mathbf{r}_2, t_2) \rangle$, который отражает пространственно-временную структуру полярной среды [21, 43].

Если предположить, что эта структура среды остается неизменной вплоть до ее границ, то восприимчивость среды $\chi_{\alpha\beta}^{(D)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, однородной и изотропной вдали от ее границ, сохраняет этот вид во всей пространственной области, занятой средой, т.е. зависит только от расстояния между аргументами функции: $\chi_{\alpha\beta}^{(D)}(|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|)$. Согласно со-

отношению (A1) такое свойство имеет и обратная диэлектрическая функция $\varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$, которая в этом случае связана с фурье-образом диэлектрической функции $\varepsilon(k)$ [20, 21] (интегрирование во втором равенстве (A4) по всему $\mathbf{k}$ пространству):

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) &\equiv \delta_{\alpha\beta} \varepsilon^{-1}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \\ &= \delta_{\alpha\beta} (2\pi)^{-3} \int [\varepsilon(k)]^{-1} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] d\mathbf{k} = \quad (\text{A4}) \\ &= \delta_{\alpha\beta} (2\pi^2 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)^{-1} \int_0^{\infty} [\varepsilon(k)^{-1} k \sin[k|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|]] dk. \end{aligned}$$

Таким образом, задание геометрии системы (в частности, пространственной области V, занятой полярной средой), фурье-образа ее диэлектрической функции в отсутствие границ $\varepsilon(k)$ и распределение электрического поля внешних зарядов в отсутствие диэлектрических сред $G(\mathbf{r})$ внутри этой пространственной области V позволяют найти распределение электрического поля в присутствии диэлектрических сред $E(\mathbf{r})$ по формулам (A2) и (A4).

Практически для систем, перечисленных выше (для которых индукция $D(\mathbf{r})$ совпадает с полем в вакууме), решение сводится к однократным интегралам по соответствующей переменной. Поэтому это вычисление может быть легко проведено численно для *любого функционального вида диэлектрической функции*, т.е. $\varepsilon(k)$. Эта особенность данного подхода дает ему огромное преимущество по сравнению с широко используемым альтернативным методом, основанным на “диэлектрическом приближении” (DA), в котором аналогичное предположение делается относительно диэлектрической функции среды $\varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ в соотношении (3), что приводит к необходимости решать интегральное уравнение для нахождения обратной диэлектрической функции *в ограниченной области*, где формула (A4) уже не применима.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Список обозначений

Сокращения в тексте:

NE	нелокальная электростатика
LE	локальная электростатика
DA	диэлектрическая аппроксимация
IDA	обратная диэлектрическая аппроксимация
ΔW ($\Delta W < 0$)	изменение энергии сольватации иона при его переходе из свободного раствора в центр водной полости ($\Delta G = -\Delta W$: работа по переносу иона из раствора внутрь полости)