

DNA 平衡离子凝聚的动态光散射分析*

林瑜 杨光参 王艳伟†

(温州大学物理与电子信息工程学院, 温州 325035)

(2012 年 12 月 19 日收到; 2013 年 2 月 2 日收到修改稿)

利用动态光散射技术系统地研究了不同化合价的平衡离子氯化钠 (Na^+)、氯化镁 (Mg^{2+})、三氯六氨络合钴 ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) 和精胺 ($[\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_{30}]^{4+}$) 与 DNA 之间的相互作用. 实验结果显示, 当缓冲液中只包含 Na^+ 或 Mg^{2+} , 且浓度 $c \geq 5 \text{ mM}$ 时, DNA 电泳迁移率之比约为 2:1; 当缓冲液单独包含 Na^+ 或 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 且浓度 $c \geq 5 \text{ mM}$ 时, DNA 的电泳迁移率之比约为 4.5:1. 而当平衡离子的化合价为 4 时, 观察到 DNA 的电泳迁移率由负变正, 意味着发生了电荷反转. 在平衡离子浓度 $c < 5 \text{ mM}$ 时, 随着离子浓度的增大, 迁移率之比逐渐增大. 对于一价或二价平衡离子情形, 实验结果与 Manning 的平衡离子凝聚理论的预言相符. 对于三价平衡离子, 实验结果与理论值有明显偏离. 而对于四价离子, 由于发生了 DNA 电荷逆转, 基于平均场的平衡离子凝聚理论失效. 另外, 通过原子力显微镜观察到当平衡离子的化合价大于等于 3 时, DNA 分子的构型发生变化. 因此, 自由溶液中的聚电解质的构型和离子关联效应在聚电解质迁移过程中起重要作用.

关键词: 电泳迁移率, 平衡离子, 动态光散射, DNA

PACS: 87.50.C-, 83.85.Vb, 92.60.Ls, 87.14.gk

DOI: 10.7498/aps.62.118702

1 引言

DNA 作为一种生物大分子, 与中性高分子和简单电解质相比, 它是一种有着不同特性的聚电解质 [1,2]. 当溶解于极性溶剂时, DNA 将离解成高带电量的聚离子, 且周围布满了许多小的平衡离子. 由于 DNA 附近不同化合价的平衡离子分布不均匀, 导致 DNA 的长程静电相互作用和熵发生变化, 从而改变 DNA 的构型.

通常人们利用平衡离子凝聚理论 [3,4], 蒙特卡罗模拟 [5] 或者通过解泊松-玻尔兹曼方程 [6] 来研究聚电解质周围的平衡离子分布, 这些理论研究结果表明平衡离子在聚电解质表面凝聚形成一种薄层结构. 其中 Manning 的平衡离子凝聚理论通常用于描述在溶液中小离子与聚电解质的非特异性结合. 强带电的线性聚电解质将吸附它周围的平衡离子, 吸附的平衡离子中和了聚电解质上的电荷. 当溶液里只存在一种化合价为 Z 的平衡离子, 根据 Manning 理论 [2] 可知聚电解质上的电荷被中和的

部分与原来的电荷之比 θ 可写为

$$\theta = 1 - \frac{1}{Z\xi}, \quad (1)$$

其中 $\xi = \frac{l_B}{b}$, $l_B = \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T}$, ξ 为 Manning 电荷系数, l_B 为贝耶伦常数, b 为聚电解质上两单位电荷之间的距离, q 为质子电荷, ϵ 为溶剂的介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为开尔文温度. 例如双链 DNA, 在 25°C 的水溶液中, 双链 DNA 以 B 型结构的形式存在, 此时 $b = 1.7 \text{ \AA}$, $\xi = 4.2$, 则当溶液中只存在一种单价的平衡离子, 即 $Z = 1$, 此时 $\theta = 1 - \frac{1}{\xi} = 0.76$, 这表明当缓冲液中只存在单价平衡离子时 DNA 上的电荷被中和了 76%, 即 DNA 上的有效电荷 $(1 - \theta)$ 为原来的 24%. 同理当溶液中只存在一种二价或者三价的平衡离子, 即 $Z = 2$ 或者 $Z = 3$, 此时的 θ 分别为 0.88 和 0.92.

DNA 是遗传信息的载体, 细胞中的 DNA 必须凝聚成特定结构装载到细胞核中. 因此, DNA 凝聚在人工基因转移与转染过程 [7,8]、基因治疗 [9,10] 和

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974146, 11274245) 和浙江省自然科学基金 (批准号: Y6090222) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wangyw@wzu.edu.cn

基因重组^[11,12]等方面有潜在的应用. 从 Manning 的平衡离子凝聚理论可知, 平衡离子能中和 DNA 上的大部分电荷, 但 DNA 上还有部分未被中和的电荷, DNA 分子之间还存在着静电排斥力. 如何克服这个剩余静电排斥力, Shklovskii^[13] 研究小组提出了一种新的理论解释. 他们认为, 由于强的横向排斥效应, 平衡离子在 DNA 表面形成了一种类似 Wigner 晶体结构的强关联流体结构. 吸附在 DNA 表面的平衡离子屏蔽了 DNA 的电荷, 从而使得 DNA 间的排斥力减小, 当 DNA 之间的静电排斥力小于静电吸引力时, DNA 发生凝聚. 多价平衡离子在 DNA 表面形成的强关联流体结构使得平衡离子的结合能大于 $k_B T$, 这导致了更多的平衡离子吸附在 DNA 表面. 当多价平衡离子的浓度达到一个临界值时, 吸附在 DNA 表面的平衡离子的总电荷在绝对值上将大于 DNA 的电荷, 使得 DNA 的净电荷的符号发生了反转, 这种现象就叫做 DNA 的电荷反转.

在过去的几十年里, 有很多关于 DNA 和平衡离子相互作用的理论和实验研究^[14-16]. 如 Vuleti 等^[1] 利用荧光关联光谱 (FCS) 和介电光谱研究了在非常低的单价盐浓度 ($c_{\text{salt}} < 0.05 \text{ mM}$, $1 \text{ M} = 1 \text{ mol/L}$) 的水溶液中棒状聚电解质上的有效电荷. 他们验证了 Manning 的凝聚和电导模型适用于描述处于稀溶液中的棒状聚电解质. Ma 等^[17] 通过凝胶电泳实验测量了 DNA (1000—5000 bp) 在不同结构和不同化合价的平衡离子的溶液情况下的有效电荷. 他们的实验结果与两种平衡离子共存的理论结果相符合. Besteman 等^[18] 利用动态光散射 (DLS) 和磁镊技术研究了多价平衡离子导致 DNA 发生电荷反转. 实验结果表明对于四价平衡离子, DNA 的电泳迁移率随着平衡离子浓度的增大由负变为正, 即 DNA 的电荷发生反转. 而对于三价平衡离子, DNA 的电泳迁移率随着离子浓度的增大逐渐减小但始终为负. 在理论上, Luan 等^[19] 通过分子动力学模拟研究了平衡离子导致的 DNA 电荷反转. 他们发现对于三价或者四价平衡离子, 随着平衡离子浓度的增大, DNA 的迁移率发生反转. 但是对于单价或者二价平衡离子, 随着平衡离子浓度的增大, DNA 的迁移率逐渐减小但不会反转.

然而, 对于自由溶液中 DNA 的电泳迁移率与不同化合价的平衡离子之间的关系还没有系统的实验研究. 本文利用 DLS 技术系统地研究了 DNA 的电泳迁移率与平衡离子 (化合价 1—4) 浓度的关

系. 同时, 利用原子力显微镜 (AFM) 研究了 DNA 分子构型随不同化合价平衡离子的变化.

2 实验过程

2.1 实验材料

实验选用的噬菌体 λ -DNA (原始浓度是 $500 \text{ ng}/\mu\text{L}$) 购买于 New England Biolabs 公司, 使用前无需提纯. 实验选用的单价和二价平衡离子分别为 NaCl 和 MgCl_2 , 二者均购买于 Inalco-America 公司. 纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) 是经密理博超纯化系统去离子与净化处理. 多价离子三氯六氨络合钴 ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) 和精胺 ($[\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_{30}]^{4+}$) 购买于 Sigma 公司.

2.2 DLS 实验的样品制备

动态光散射仪器采用 Malvern 公司的 Zetasizer Nano ZS 设备, 光源是氩氛气体激光 ($\lambda = 633 \text{ nm}$), 探测角为 90° , 利用 M3-PALS 技术测量电泳迁移率. 实验中所需的缓冲液为 Tris 溶液 (10 mM Tris, $\text{pH} = 8.0$), 用该缓冲液配制不同浓度的平衡离子溶液. 在不同浓度的平衡离子溶液中加入 DNA, 使得 DNA 的最终浓度为 $1 \text{ ng}/\mu\text{L}$. 混合液在室温条件下培育 10 min , 然后取 1 mL 的混合液注入 Zeta 电位毛细管样品池, 置于动态光散射的样品槽中进行测量.

2.3 AFM 实验的样品制备与扫描

实验仪器选用日本岛津的 SPM-9600 原子力显微镜, 工作模式为轻敲模式. 实验中采用 1 Hz 的扫描速度采集图像, 图像像素是 512×512 . 通过 AFM 本身的 off-line 软件分析 DNA 图像的高度、宽度等信息. 将云母片切成 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, 新解离即用. 实验所用的缓冲液为 $1 \times \text{TE}$ 溶液 (10 mM Tris-HCl, 1 mM EDTA, $\text{pH} = 8.0$), 用该缓冲液配制不同浓度的平衡离子与 DNA 的混合溶液, 其中 DNA 的浓度为 $1 \text{ ng}/\mu\text{L}$. 混合液在室温条件下培育 10 min , 然后用移液器取 $20 \mu\text{L}$ 的混合液滴在新解离的云母表面, 室温培育 5 min 后, 每次用 $20 \mu\text{L}$ 的超纯水冲洗, 共冲洗 $10-15$ 次, 去除云母表面未吸附的 DNA 分子和杂质, 接着用氮气吹干, 放于干燥箱 $1-2 \text{ h}$ 后扫描. 所有的实验结果至少重复三次, 确保实验结果的准确性.

3 结果与讨论

3.1 单价和二价平衡离子与 DNA 的相互作用

DNA 可看成一种线性的强带电的聚电解质, 且每个磷酸根基团都带有一个单位的负电荷, 当溶于极性溶剂中, 平衡离子将在 DNA 周围凝聚成一个薄层. 根据 Stern (斯特恩) 模型, 这个薄层应该分成两个部分: 第一部分包括吸附在表面的一层离子, 形成了一个内部紧密的双电层, 称为 Stern 层; 第二部分为 Gouy-Chapman 扩散层. 按照 Stern 模型, DNA 分子在运动时, 应该与 Stern 层不可分离, 似乎切动面就是 Stern 面. 但是由于固体表面吸附的离子仍然保持溶剂化 (至少在扩散层的一侧), 故 DNA 分子运动除了与吸附的平衡离子一起外, 还会带着一薄层溶剂化的液体, 因此实际运动的切动面应该在 Stern 面的更右侧一点, 这个切动面上的电势就称为 ζ (Zeta) 电势或动电势.

当溶液处于电场中, 在外加电场的作用下, DNA 分子向着与自己的电荷相反的电极方向迁移, 而平衡离子与之作相对运动, 这种现象称为电泳. DNA 的电泳迁移率 μ 由下式给出:

$$\mu = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} f(kr), \quad (2)$$

其中 ζ 为 Zeta 电势, ε 为溶剂的介电常数, η 为溶剂的黏度系数, $f(kr)$ 为 Henry 函数. 通过 DLS 实验我们可以直接测量 DNA 分子的 Zeta 电位, 如图 1 所示, 利用 (2) 式可以得到 DNA 的电泳迁移率.

在外加电场的作用下, 假设 DNA 分子的电泳迁移率只与 DNA 上的有效电荷有关^[17], 则根据 Manning 的平衡离子凝聚理论可得缓冲液中只包含单价平衡离子 (下标 a) 时的电泳迁移率与缓冲液中只包含 Z 价平衡离子 (下标 z) 时的电泳迁移率之比为

$$\frac{\mu_a}{\mu_z} = \frac{1 - \theta_a}{1 - \theta_z}, \quad (3)$$

其中 θ 为 DNA 上的电荷被中和的部分与原来的电荷之比, μ 为 DNA 的电泳迁移率. 当 $a = 1$, $z = 2$ 时, 由 Manning 的平衡离子凝聚理论可知 $\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{1 - \theta_1}{1 - \theta_2} = 2$, 表明缓冲液中只包含单价离子或二价离子时 DNA 的迁移率之比是 2:1.

本文利用 DLS 技术分别测量了在缓冲液中只包含平衡离子 Na^+ 或 Mg^{2+} 的情况下 DNA 的电

泳迁移率随平衡离子浓度的变化, 如图 2 所示. 从图 2 中可以发现当平衡离子的浓度 $c < 5 \text{ mM}$ 时, DNA 的电泳迁移率随着平衡离子浓度的增大而逐渐减小, 且平衡离子的化合价越大, DNA 的电泳迁移率减小得越快. 当 $c \geq 5 \text{ mM}$ 时, DNA 的电泳迁移率逐渐趋于稳定, 且 DNA 分子的电泳迁移率 $\mu_1:\mu_2 \approx 2:1$, 即缓冲液中只包含 Na^+ 或 Mg^{2+} 时的电泳迁移率之比约为 2:1, 实验所得结果与 Manning 的理论值相符合. 对于单价或者低浓度的二价的平衡离子, 它们只是中和 DNA 双螺旋结构上的磷酸根基团所带的负电荷, 而无法使 DNA 发生凝聚. 通过 AFM 实验观察到, 在低浓度的二价平衡离子的条件下 DNA 在溶液中是以自由舒展的形态存在, 如图 4(a) 所示. 正是由于低浓度的二价离子无法导致 DNA 凝聚, 所以二价平衡离子常用于 DNA 分子的 AFM 成像.

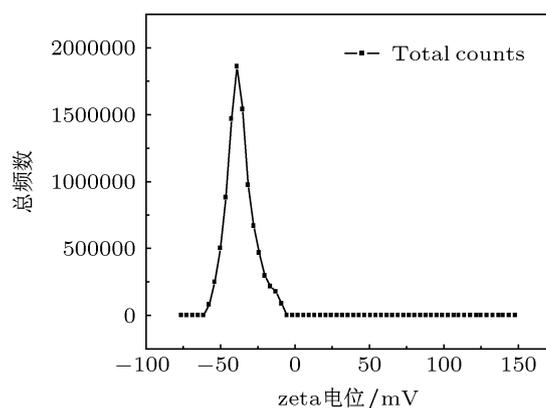


图 1 DNA 的 Zeta 电位分布图

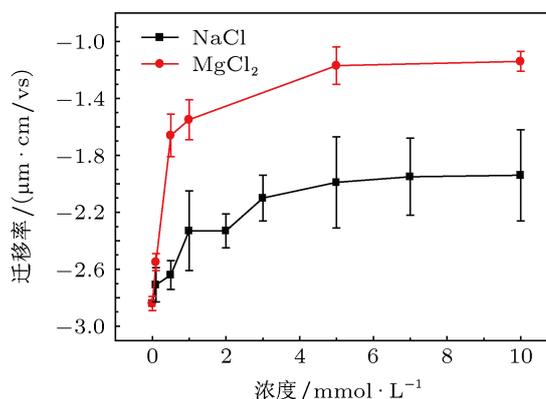


图 2 DNA 的电泳迁移率随平衡离子浓度的变化 (NaCl 用黑色方块线表示, MgCl_2 用红色圆点线表示, DNA 的浓度为 $1 \text{ ng}/\mu\text{L}$)

3.2 三价平衡离子与 DNA 的相互作用

众所周知, 多价阳离子能导致 DNA 的形态发生变化. 由于 DNA 双螺旋结构上带负电荷的磷酸

根基团之间的静电排斥作用, DNA 在溶液中是以自由舒展的形式存在. 而这些多价阳离子能中和 DNA 双螺旋结构上的磷酸根基团所带的负电荷, 从而使磷酸根基团间的静电排斥力减小, 导致 DNA 的形态发生改变. 当多价阳离子的浓度大于临界值时, DNA 分子将凝聚成特定的紧密结构. 本文通过 DLS 实验研究了 DNA 的电泳迁移率与三价平衡离子 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 浓度的变化关系.

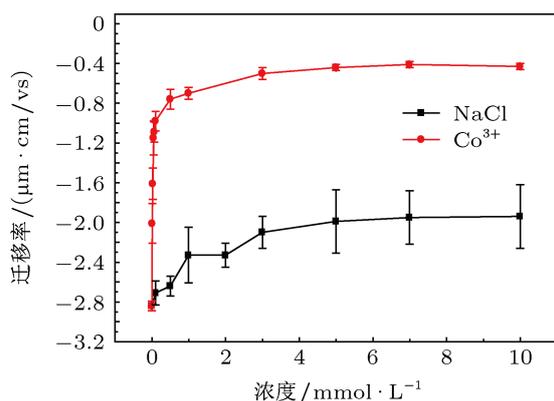


图3 DNA 的电泳迁移率随平衡离子浓度的变化 (NaCl 用黑色方块线表示, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 用红色圆点线表示, DNA 的浓度为 $1 \text{ ng}/\mu\text{L}$)

如图 3 所示, 随着三价平衡离子 ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) 浓度的增大, 由于三价平衡离子中和了 DNA 上的负电荷, DNA 的电泳迁移率逐渐减小并趋近零. Hsiao 等^[20] 指出在 10 mM 的 Tris 缓冲液中, 随着三价平衡离子浓度的增加 DNA 的电泳迁移率逐渐减小但始终为负, 并没有发生迁移率反转, 且 DNA 的迁移率在三价平衡离子浓度为 10 mM 时达到最大值. 从图 3 可以得出当缓冲液中只存在 Na^+ 或 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 且离子浓度 $c \geq 5 \text{ mM}$ 时, DNA 的电泳迁移率之比约为 4.5:1. 由 (3) 式和 Manning 的平衡离子凝聚理论可知, 当 $a = 1, z = 3$ 时, $\frac{\mu_1}{\mu_3} = \frac{1 - \theta_1}{1 - \theta_3} = 3$, 即缓冲液中只包含单价离子或三价离子时 DNA 的迁移率之比是 3:1. 实验所得结果与理论值有明显偏离.

当 DNA 溶液中加入三价离子, 这些三价离子结合在磷酸根基团和氨基位点上使得 DNA 上的负电荷大部分被中和^[21]. 通过观察 AFM 图像, 可知 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 可使 DNA 分子发生凝聚, 凝聚结构为花状结构, 如图 4(b) 所示. 根据文献^[22] 可知, 当平衡离子的化合价 $Z \geq 3$ 时, DNA 发生凝聚, 这表明多价离子的化合价越高, 越容易使 DNA 发生凝聚^[22]. 在溶液中多价离子导致 DNA 凝聚, 此时的

DNA 电泳迁移率不仅与 DNA 上的有效电荷有关, 而且可能与 DNA 的结构有关. 由于在理论上我们假设 DNA 的迁移率只与它的有效电荷有关, 而不考虑 DNA 的结构的变化, 所以我们得出的实验结果与理论数据有明显偏离.

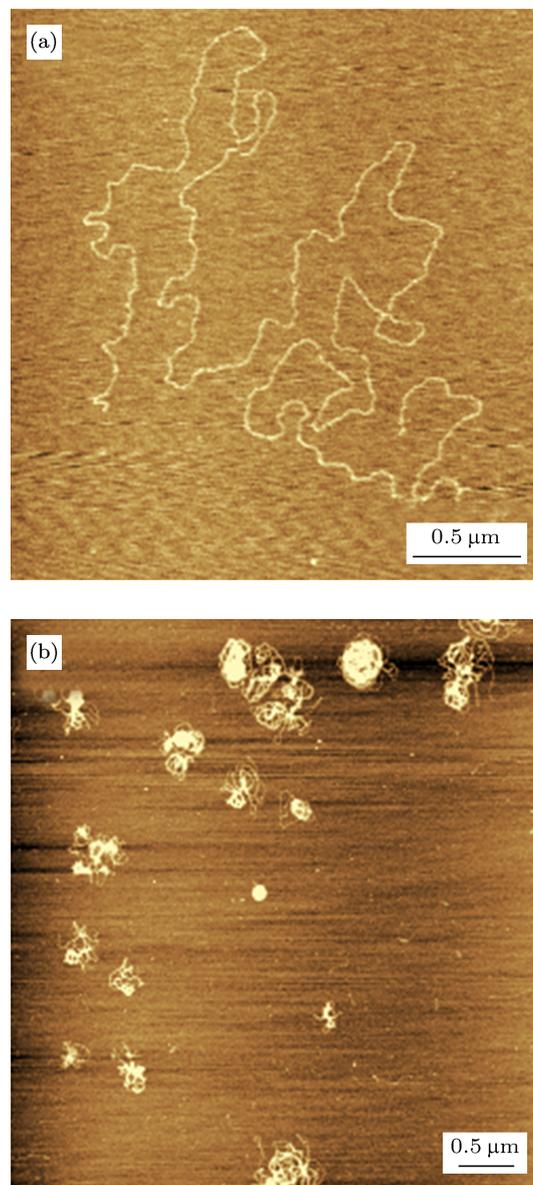


图4 (a) MgCl_2 成像 DNA 的 AFM 图像; (b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 导致 DNA 凝聚的 AFM 图像. DNA, MgCl_2 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的浓度分别为 $1 \text{ ng}/\mu\text{L}$, 3.5 mM , 和 $50 \mu\text{M}$

3.3 DNA 的电荷反转

在水溶液中, 一个带电的粒子 (高分子) 结合足够多的平衡离子, 使得其净电荷的符号发生逆转, 这个现象称为电荷反转. 在实验中采用精胺 ($[\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_{30}]^{4+}$) 作为四价的平衡离子, 随着精胺浓度的增大, 由于电荷中和作用 DNA 的电泳迁移率

逐渐减小,如图5所示.当平衡离子浓度等于1 mM时, DNA 的电泳迁移率 $\mu_1:\mu_4 \approx 5:1$,即缓冲液中只包含单价离子或四价离子时 DNA 的迁移率之比是5:1.根据 Manning 的凝聚理论, DNA 的电泳迁移率 $\mu_1:\mu_4$ 应为4:1,显然理论值与实验结果有明显

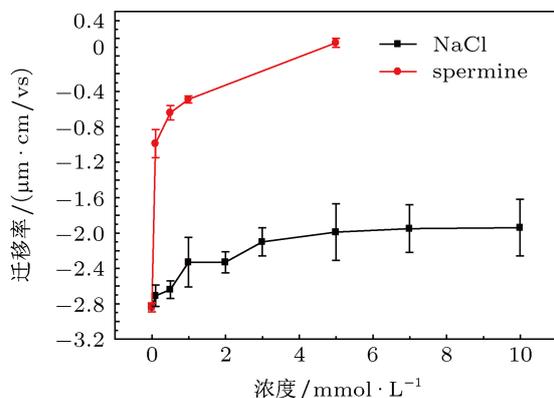


图5 DNA 的电泳迁移率随平衡离子浓度的变化(NaCl用黑色方块线表示,精胺(spermine)用红色圆点线表示, DNA 的浓度为1 ng/ μ L)

偏离.可能的原因是 DNA 在四价平衡离子的作用下发生了凝聚,而理论计算并没有考虑 DNA 的结构发生了变化所带来的影响.从图5中可以发现当精胺的浓度为5 mM时, DNA 的电泳迁移率由负

变正.随着精胺浓度的增大,越来越多的平衡离子结合到 DNA 的表面,当结合在 DNA 表面的四价平衡离子的总电荷大于裸 DNA 的电荷的绝对值,此时 DNA- $[C_{10}N_4H_{30}]^{4+}$ 复合物的净电荷由负变为正, DNA 发生电荷反转.然而, Manning 的平衡离子凝聚理论无法解释 DNA 的电荷反转现象.

4 结论

本文系统地研究了不同化合价的平衡离子与 DNA 之间的相互作用.动态光散射的实验结果表明当溶液中只存在单价平衡离子或者二价平衡离子时,其实验结果与 Manning 的平衡离子凝聚理论结果相符合.当溶液中的平衡离子的化合价 $Z \geq 3$ 时, DNA 发生凝聚,此时 DNA 的电泳迁移率不仅与 DNA 上的有效电荷有关,还可能与 DNA 的结构有关,所以测得的实验结果大于理论值.当平衡离子的化合价 $Z = 4$ 时, DNA 的电荷发生反转,这主要是由于吸附在 DNA 表面的多价离子的总电荷大于裸 DNA 的电荷的绝对值.因此,对于一般情形,自由溶液中的聚电解质的构型和离子关联效应与聚电解质迁移过程密切相关.关于电荷反转部分的详细研究正在进行中.

- [1] Vuletić T, Babić S D, Grgićin D, Aumiler D, Raedler J, Livolant F, Tomić S 2011 *Phys. Rev. E* **83** 041803
- [2] Ouyang Z C 2003 *Physics* **32** 728 (in Chinese) [欧阳钟灿 2003 物理 **32** 728]
- [3] Manning G S 1978 *Quart. Rev. Biophys.* **11** 179
- [4] Manning G S, Ray J 1998 *J. Biomol. Struct. Dyn.* **16** 461
- [5] Mills P, Anderson C F, Record Jr M T 1985 *J. Phys. Chem.* **89** 3984
- [6] Mohanty U, Ninham B W, Oppenheim I 1996 *Pro. Natl. Acad. Sci.* **93** 4342
- [7] Raspaud E, Durand D, Livolant F 2005 *Biophys. J.* **88** 392
- [8] Hud N V, Vilfan I D 2005 *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **34** 295
- [9] Thomas T, Thomas T 2001 *J. Cell. Mol. Life Sci.* **58** 244
- [10] Hougard D M 1992 *Int. Rev. Cytol.* **138** 51
- [11] Camerini-Otero R D, Hsieh P 1993 *Cell* **73** 217
- [12] Sikorav J L, Church G M 1991 *J. Mol. Biol.* **222** 1085
- [13] Nguyen T, Grosberg A Y, Shklovskii B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 1110
- [14] Ran S Y, Sun B, Li M 2007 *Physics* **36** 228 (in Chinese) [冉诗勇, 孙博, 李明 2007 物理 **36** 228]
- [15] Hou X M, Zhang X H, Wei K J, Ji C, Dou S X, Wang W C, Li M, Wang P Y 2010 *Physics* **39** 108 (in Chinese) [侯锡苗, 张兴华, 魏孔吉, 季超, 窦硕星, 王渭池, 李明, 王鹏业 2010 物理 **39** 108]
- [16] Ji C, Zhang L Y, Dou S X, Wang P Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 098703 (in Chinese) [季超, 张凌云, 窦硕星, 王鹏业 2011 物理学报 **60** 098703]
- [17] Ma C, Bloomfield V A 2004 *Biopolymers* **35** 211
- [18] Besteman K, Van Eijk K, Lemay S 2007 *Nat. Phys.* **3** 641
- [19] Luan B, Aksimentiev A 2010 *Soft Matter* **6** 243
- [20] Hsiao P Y, Luijten E 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 148301
- [21] Ouameur A A, Tajmir-Riahi H A 2004 *J. Biol. Chem.* **279** 42041
- [22] Estévez-Torres A, Baigl D 2011 *Soft Matter* **7** 6746

A dynamic light scattering study of counter-ions condensation on DNA*

Lin Yu Yang Guang-Can Wang Yan-Wei†

(School of Physics and Electronic Information, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

(Received 19 December 2012; revised manuscript received 2 February 2013)

Abstract

The interaction between DNA and counter-ions of different valence, including sodium chloride (Na^+), magnesium chloride (Mg^{2+}), hexammine cobalt III ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$), and spermine ($[\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_{30}]^{4+}$), is investigated by dynamic light scattering. It is found that the ratio of electrophoretic motilities of DNA in a buffer containing Na^+ and Mg^{2+} is about 2:1, when the concentration of counter-ions $c \geq 5$ mM. But the ratio of DNA motilities in a buffer containing Na^+ and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ is about 4.5:1. When $c < 5$ mM, the ratio grows with increasing concentration of counter-ions. DNA charge reversal can be observed in the case of quadrivalent counter-ion. The experimental results are in good agreement with the Manning counter-ions condensation theory for cases of monovalent or bivalent counter-ions. However, when the valency of counter-ions is equal to three, the experimental data deviates from the expectation of the theory significantly. For the quadrivalent counter-ions, the counter-ions condensation theory, which is based on the average field, fails. Furthermore, through the atomic force microscopy, it is found that DNA molecules will condense into compact structures when the valency of counter-ions is equal to or greater than three. Thus, the conformation of polyelectrolyte in free solution and the ion correlation play an important role in the migration process of polyelectrolyte.

Keywords: electrophoretic mobility, counter-ions, dynamic light scattering, DNA

PACS: 87.50.C-, 83.85.Vb, 92.60.Ls, 87.14.gk

DOI: 10.7498/aps.62.118702

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974146, 11274245), and the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation, China (Grant No. Y6090222).

† Corresponding author. E-mail: wangyw@wzu.edu.cn