

УДК 541.64

МОДЕЛЬНЫЙ ГАМИЛЬТониАН И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПЕРЕХОДА СПИРАЛЬ-КЛУБОК В ДВУСПИРАЛЬНОЙ ГОМОГЕННОЙ МОДЕЛИ ДНК

В. Ф. МОРОЗОВ, Е. Ш. МАМАСАХЛИСОВ, Н. Э. МАТЕВОСЯН, М. С. ШАГИНЯН

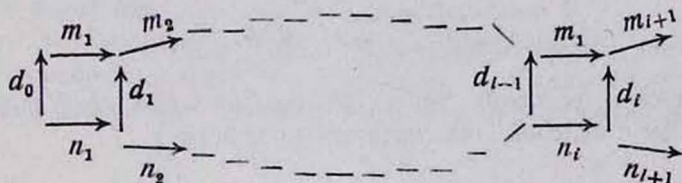
Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 25 марта 1997 г.)

Построен гамильтониан для описания перехода спираль-клубок в двунитчатых системах. Показано, что характеристическое уравнение соответствует обобщенной однонитчатой модели, предложенной ранее.

Целью данной работы является построение теории перехода спираль-клубок в двунитчатых системах (ДНК), основанной только на молекулярных характеристиках системы и не содержащей усредненных параметров, как в общепринятых среднестатистических теориях [1—3]. Ранее такой подход был нами применен для однонитчатых систем [4—7].

Пусть схематически ДНК представляет собой совокупность векторов, соединяющих сахарные кольца соседних повторяющихся единиц для одной (m_i) и другой (n_i) цепи и векторов, соединяющих сахарные кольца двух цепей (d_i) как это указано на рисунке:



Образование водородной связи в i -й комплементарной паре произойдет тогда и только тогда, когда

$$d_0 + \sum_{k=1}^i m_k - d_i - \sum_{k=1}^i n_k = 0. \quad (1)$$

Введем вектор $\gamma_k = d_{k-1} + m_k - n_k - d_k$, тогда условие (1) переписывается в виде

$$\sum_{k=1}^i \gamma_k = 0. \quad (2)$$

Таким образом, гамильтониан системы может быть записан в виде

$$-\beta H = J \sum_{i=1}^N \delta_{Kr} \left(\sum_{k=1}^i \gamma_k, 0 \right), \quad (3)$$

где $\beta = T^{-1}$, $J = U/T$, U — энергия образования водородной связи, δ_{kr} — символ Кронекера. Отметим, что все входящие в гамильтониан величины имеют строго микроскопический характер. Они включают в себя энергию образования водородной связи (J) и конформационные особенности цепей γ_i .

Введем обозначение $\delta_j^i = \delta_{kr} \left(\sum_{k=1}^i \gamma_k, 0 \right)$, с учетом которого гамильтониан (3) запишется в виде

$$-\beta H = J \sum_{i=1}^N \delta_i^i. \quad (4)$$

Для статистической суммы получим следующее выражение:

$$Z = \sum_{\{\gamma_i\}} \exp(-\beta H) = \sum_{\{\gamma_i\}} \exp \left(J \sum_{i=1}^N \delta_i^i \right). \quad (5)$$

Как и в случае полипептидной цепочки, введем обозначение $V = \exp(J) - 1$, тогда статистическая сумма переписывается в следующем виде:

$$Z = \sum_{\{\gamma_i\}} \prod_{i=1}^N (1 + V \delta_i^i). \quad (6)$$

Разложим статсумму по степеням V и рассмотрим член V^f ; он будет состоять из f произведений δ_i^i . Расположим их в порядке возрастания k . Учитывая, что $\delta_{i+1}^{k+1} = \delta_i^k$, данный член разложения примет вид

$$V^f \delta_1^{k_1} \delta_{k_1+1}^{k_2-k_1} \delta_{k_2+1}^{k_3-k_2} \dots \delta_{k_{f-1}+1}^{k_f-k_{f-1}}. \quad (7)$$

При циклических условиях равенства конформаций N -ой повторяющейся единицы и нулевой, для статсуммы получим:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_f V^f \sum_{\gamma_1} \sum_{\gamma_2} \dots \sum_{\gamma_{k_1}} \delta_1^{k_1} \sum_{\gamma_{k_1+1}} \sum_{\gamma_{k_1+2}} \dots \sum_{\gamma_{k_f}} \delta_{k_{f-1}+1}^{k_f-k_{f-1}} \dots \sum_{\gamma_{k_f+1}} \sum_{\gamma_{k_f+2}} \dots \sum_{\gamma} \delta_{k_f+1}^{N-k_f} = \\ &= Q^N \sum_f V^f \sum_{m_1} \varphi(m_1) \sum_{m_2} \varphi(m_2) \dots \sum_{m_f} \varphi(m_f), \end{aligned} \quad (8)$$

где $k_i - k_{i-1} = m_i$. Здесь

$$\varphi(m) = Q^{-m} \sum_{\gamma_1} \sum_{\gamma_2} \dots \sum_{\gamma_m} \delta_1^m, \quad (9)$$

Q — число конформаций повторяющейся единицы и имеет тот же смысл, что и в полипептидной цепи [4, 5].

Таким образом, под $\varphi(m)$ мы будем понимать отношение статсуммы петли из m повторяющихся единиц к статсумме той же цепи, но не замкнутой в петлю. Суммирование по m_k в (9) выполняется с усло-

вием $\sum_{k=1}^f m_k = N$. Как обычно [1, 8], при суммировании с условием мы вводим множитель

$$\delta\left(\sum_{k=1}^f m_k - N\right) = \frac{1}{2\pi i} \oint P^{\sum_{k=1}^f m_k - N - 1} dP. \quad (10)$$

Затем, подставляя (10) в (9) и рассматривая все m_k как независимые, получаем

$$Z = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{1 - \left| V \sum_1 \varphi(m) P^m \right|^{+1}}{1 - \left| V \sum_1 \varphi(m) P^m \right|} P^{-N-1} dP. \quad (11)$$

Для больших N оценка (11) дает $Z \approx P_0^{-N-1}$, где P_0 — ближайший к нулю полюс подинтегрального выражения в (11). Следовательно, свободная энергия на одну повторяющуюся единицу

$$F = T \ln P_0, \quad (12)$$

где P_0 есть корень характеристического уравнения

$$\sum P^m \varphi(m) = \frac{1}{V}. \quad (13)$$

Характеристическое уравнение связывает между собой ограничения, накладываемые на образование водородной связи в цепи, определяемые относительными статвесами $\varphi(m)$ и энергией образования водородной связи, определяющей температурный параметр V .

Пусть Δ — характерный масштаб, определяющий петли малой длины. Пренебрежем здесь ограничениями, накладываемыми на петли большой длины [2]. В рамках данного приближения $\varphi(m)$ будет иметь вид

$$\varphi(m) = \begin{cases} Q^{-m}, & m \leq \Delta - 1, \\ Q^{-\Delta}, & m \geq \Delta. \end{cases} \quad (14)$$

В обозначениях $\lambda = Q/P$ получаем

$$\lambda^{\Delta-1} (\lambda - (V+1)) (\lambda - Q) = V(Q-1). \quad (15)$$

Таким образом, характеристическое уравнение для двухцепочечной модели с пренебрежением ограничений, накладываемых на петли большого масштаба, свелось к характеристическому уравнению обобщенной полипептидной цепи [4, 8], определяемой гамильтонианом вида

$$-3H = J \sum_{i=1}^{\Delta-1} \prod_{k=0}^{\Delta-1} \delta_{K_i}(\gamma_i + k, 1), \quad (16)$$

где суммирование ведется по наборам $\{\gamma_i\}$ переменных, определяющих набор конформационных состояний цепи. Ранее для полипептид-

ной цепи было показано, что Зимм-Брэгговские параметры могут быть приближенно представлены в виде [5, 7]

$$S = \frac{V+1}{Q}, \quad \sigma = Q^{\Delta-1}, \quad (17)$$

при этом точка перехода T_m будет определяться соотношением $S=1$ или $V=Q-1$, откуда

$$T_m = \frac{U}{\ln Q}. \quad (18)$$

В двухцепочном случае под величиной Q мы будем понимать отношение статсуммы комплементарного динуклеотида, не связанного водородными связями, к статсумме динуклеотида, связанного водородными связями. Величину Δ , согласно (18), можно связать с длиной статистического сегмента изолированной полинуклеотидной цепочки.

Приведем некоторые оценки параметра кооперативности. Согласно (17), из [9] Q может быть грубо оценена как 3, а из [10] Δ изменяется от 19 до 15. Таким образом, значения σ оцениваются от 10^{-5} до 10^{-7} [2].

Следовательно, в пренебрежении ограничений, накладываемых на крупномасштабные петли, переход спираль-клубок в двухцепочечных полинуклеотидах может быть описан в терминах обобщенной модели полипептидной цепи с гамильтонианом (16) и характеристическим уравнением (15). При описании гетерополимерной ситуации полипептидная цепь будет гомогенной по V и гетерогенной по Q , а для полинуклеотидной цепи система будет гетерогенной по V и гомогенной по Q . Здесь сразу можно указать, что для гетерополинуклеотидов (см. (17)) в рамках нашей модели система оказывается гомогенной по параметру кооперативности σ . Несмотря на то, что нами была показана нелокальность параметра кооперативности для полипептидных цепей [5], параметр кооперативности для полинуклеотидов может быть выбран локальным.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Poland, H. A. Scheraga. Theory of Helix-Coil Transition. New York, Acad. Press, 1970.
2. А. А. Веденов, А. М. Дыхне, М. Д. Франк-Камеенецкий. УФН, 105, 479 (1971).
3. S. Lifson, A. Roig. J. Chem. Phys., 34, 1963 (1961).
4. N. S. Ananikian, Sh. A. Hairian, V. F. Morozov, E. Sh. Mamasahklisov. Biopolymers, 30, 357 (1990).
5. Sh. Hairian, V. F. Morozov, E. Sh. Mamasahklisov. Biopolymers, 35, 75 (1995).
6. Ш. А. Айрян, Н. С. Ананикян, Е. Ш. Мамасахлисов, В. Ф. Морозов. Биофизика, 34, 394 (1989).
7. Ш. А. Айрян, Н. С. Ананикян, В. Ф. Морозов. Биофизика, 31, 386 (1986).
8. Р. Бэкстер. Точно решаемые модели в статистический механике. М., Мир, 1981.
9. W. K. Olson and P. J. Flory. Biopolymers, 11, 1 (1972).
10. G. Felsenfeld and H. T. Miles. Ann. Rev. Biochemistry, 36, 407 (1967).