

УДК 541.64

ПАРАМЕТРЫ ПОРЯДКА ПЕРЕХОДА СПИРАЛЬ-КЛУБОК В БИОПОЛИМЕРАХ

А.В. ЦАРУКЯН, Ш.А. ТОНОЯН, А.В. БАДАСЯН,
А.В. ГРИГОРЯН, Е.Ш. МАМАСАХЛИСОВ, В.Ф. МОРОЗОВ

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 10 мая 2005 г.)

Сравнены два определения параметра порядка при переходе спираль-клубок: средняя доля повторяющихся единиц в спиральной конформации и средняя доля водородных связей. Параметр порядка, определяемый в первом случае, изменяется от 1 при низких температурах до $1/Q$ при высоких, а для второго случая меняется от 1 до $1/Q^\Delta$. Для полипептидной цепи это различие не существенно, в то время как для случая ДНК при высоких температурах расхождение между двумя параметрами значительное. Результаты важны для корректного сопоставления теории и эксперимента. Расчеты осуществлены в рамках обобщенной модели полипептидной цепи (ОМПЦ).

1. Введение

Начиная с 60-х годов прошлого века переход спираль-клубок интенсивно изучался [1-9] и различные аспекты этого явления обсуждаются и сегодня [10-17]. Традиционно теоретические модели, описывающие переход, основываются на предположении, что каждая повторяющаяся единица может находиться в двух состояниях: спиральном и клубкообразном. Это предположение делает удобным использование модели Изинга [1-9] в той или иной ее форме для описания проблемы. Современный прогресс статистической физики позволяет использовать видоизмененную модель Поттса для той же задачи. Эта модель богаче по своему содержанию и преимущество ее использования было показано в [18-27].

Роль параметра порядка при переходе спираль-клубок играет степень спиральности. Обычно степень спиральности определяется как средняя доля повторяющихся единиц в спиральной конформации. Другое определение степени спиральности – средняя доля водородных связей. Казалось бы, что эти два определения идентичны, однако в данной статье в рамках нашей ОМПЦ мы показываем, что это не так, и обосновываем, почему.

2. Базовая модель (ОМПЦ)

Микроскопическая одномерная Поттс-подобная модель с Δ -частичными взаимодействиями, описывающая переход спираль-клубок в полипептидах была разработана в [25,26]. Позже было показано, что тот же подход может быть использован и для ДНК в пренебрежении петлями большого масштаба [27]. Гамильтониан ОМПЦ выглядит

следующим образом:

$$-\beta H = J \sum_{i=1}^N \delta(\gamma_{i-\Delta+1}, 1) \delta(\gamma_{i-\Delta+2}, 1) \dots \delta(\gamma_{i-1}, 1) \delta(\gamma_i, 1) = J \sum_{i=1}^N \delta_i^{(\Delta)}, \quad (1)$$

где $\beta = T^{-1}$ – обратная температура, N – число повторяющихся единиц, $J = U/T$ – приведенная к температуре энергия внутримолекулярной водородной связи, $\delta(\gamma_i, 1)$ – символ Кронекера, γ_i – спин, принимающий значения от 1 до Q и описывающий конформацию i -ой повторяющейся единицы. Случай, когда $\gamma_i = 1$, соответствует спиральной конформации, остальные $(Q-1)$ случаев соответствуют клубку. Q есть число конформаций каждой повторяющейся единицы и описывает конформационную способность. Произведение $\delta_j^{(\Delta)} = \prod_{k=\Delta-1}^0 \delta(\gamma_{j-k}, 1)$ символов Кронекера в гамильтониане обеспечивает выделение энергии J только в том случае, если все Δ подряд соседствующих повторяющихся единиц находятся в спиральной конформации.

Трансфер-матрица для гамильтониана (1) имеет вид

$$\hat{G}(\Delta) = \begin{pmatrix} V & V & V & \dots & V & V & V \\ 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & Q \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где все элементы первой строки равны $V = \exp(J) - 1$; все элементы первой нижней псевдодиагонали равны 1; элемент (Δ, Δ) равен Q ; все остальные элементы нулевые. Вековое уравнение такой матрицы имеет вид

$$\lambda^{\Delta-1} [\lambda - (V+1)] (\lambda - Q) = V(Q-1). \quad (3)$$

В работах [18,19,27] для ДНК, исходя из конформационных карт и структурных данных, был предложен следующий набор модельных параметров $Q \propto 3 \div 5$; $\Delta \propto 10 \div 15$. Те же параметры для полипептида есть $Q \propto 60 \div 90$; $\Delta = 3$ [25,26].

Обобщая, отметим, что в нашей ОМПЦ моделируются следующие характерные свойства системы: конформационные способности каждой повторяющейся единицы посредством параметра Q ; одноцепочная жесткость цепи посредством параметра Δ ; энергия одной водородной связи посредством параметра $V = e^J - 1$.

3. Определения параметра порядка

В рамках ОМПЦ мы определяем параметр порядка как среднюю долю водородных связей и выражаем его через статистическую сумму

$$Z = \sum_{\{\gamma_i\}} \exp \left[J \sum_{i=1}^N \delta_i^{(\Delta)} \right], \quad (4)$$

как

$$\theta = \langle \delta_i^{(\Delta)} \rangle = \frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z}{\partial J}. \quad (5)$$

В принципе, т.к. у нас есть характеристическое уравнение (3), то можно получить собственные значения (по крайней мере численно) и затем рассчитать статистическую сумму в термодинамическом пределе как

$$Z = \lambda_1^N. \quad (6)$$

Это приводит к степени спиральности вида

$$\theta = \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial J}. \quad (7)$$

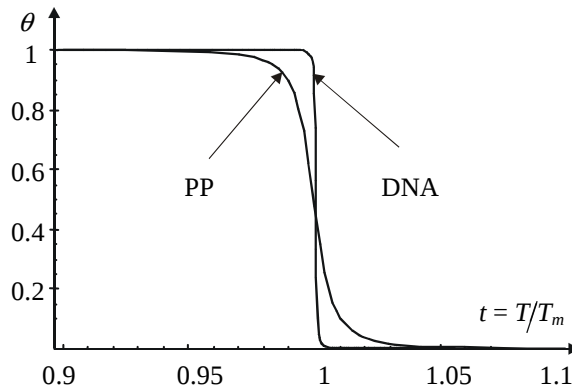


Рис.1. Температурное поведение степени спиральности θ для полипептида (PP) и ДНК (DNA) в приведенных единицах.

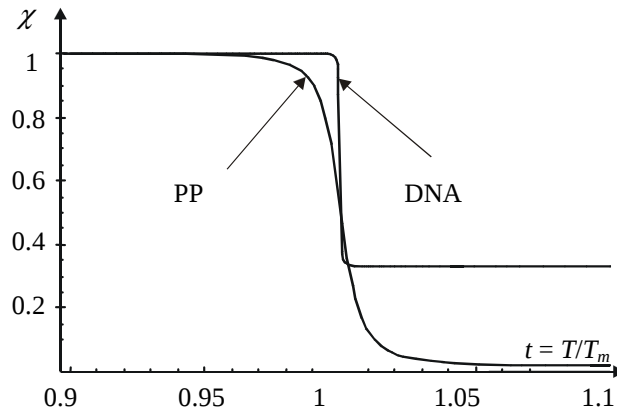


Рис.2. Температурная зависимость параметра χ для полипептида (PP) и ДНК (DNA) в приведенных единицах.

Температурная зависимость степени спиральности, рассчитанная из (7), представлена на рис.1.

Другим интересным параметром является средняя доля повторяющихся единиц в

спиральной (в наших обозначениях – номер 1) конформации. Эта величина выражается через статистическую сумму как

$$\chi = \langle \delta(\gamma_i, 1) \rangle = 1 - \frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln(Q-1)} = 1 - \frac{\partial \ln \lambda_1}{\partial \ln(Q-1)} . \quad (8)$$

Температурная зависимость этой величины представлена на рис.2.

4. Обсуждение

Из рис.1 видно, что степень спиральности нашей модели ведет себя классически: меняется от 1 при низких температурах (полностью спиральное состояние) до 0 при высоких температурах (полностью клубок) в очень узком температурном интервале. Сравнение кривых плавления полипептида (PP) и ДНК выявляет большую кооперативность плавления ДНК, как и должно быть. Рассмотрим теперь температурную зависимость средней доли повторяющихся единиц в спиральной конформации. Кривая а) на рис.2, описывающая случай полипептида, показывает, что температурная зависимость параметра χ идентична степени спиральности, между тем, как кривая б) (случай ДНК) ведет себя иначе: χ меняется от 1 при низких до некоторого ненулевого значения при высоких температурах.

Мы объясняем различие в температурных поведеньях параметров θ и χ при помощи следующих рассуждений. В высокотемпературном пределе мы имеем дело с расплавленным состоянием и отсутствием корреляций между конформациями повторяющихся единиц. Это означает, что все Q возможные конформации равновероятны с вероятностью $1/Q$. По своему определению степень спиральности θ является вероятностью обнаружения всех Δ соседствующих повторяющихся единиц в спиральном состоянии одновременно. Таким образом, в высокотемпературном пределе θ равна $Q^{-\Delta}$. Аналогично, параметр χ есть вероятность обнаружения каждой, отдельно взятой, повторяющейся единицы в конформации номер 1, и в высокотемпературном пределе он равен Q^{-1} . Если подставить полипептидный набор параметров ($Q \approx 60 \div 90$; $\Delta = 3$) в эти высокотемпературные оценки θ и χ , то легко заметить, что вероятности $Q^{-\Delta}$ и Q^{-1} очень близки друг к другу и приблизительно равны нулю (см. рис.3а). Это происходит из-за большого значения параметра Q . Таким образом, θ и χ ведут себя идентично в случае полипептида. В случае ДНК ($Q \approx 3 \div 5$; $\Delta \approx 10 \div 15$) ситуация иная: вероятности $Q^{-\Delta}$ и Q^{-1} сильно отличаются (ср. с рис.3б) из-за большого значения параметра Δ и малого Q .

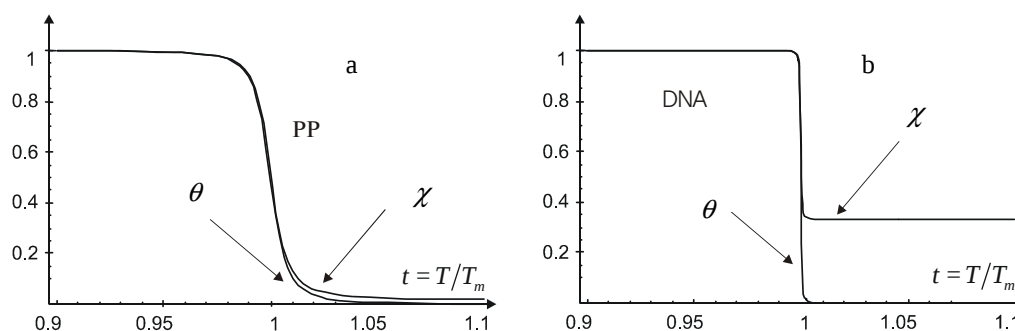


Рис.3. а) Температурная зависимость параметров θ и χ для полипептидного набора параметров. б) Температурная зависимость параметров θ and χ для случая ДНК.

Этот результат весьма важен, поскольку при изучении перехода спираль-клубок экспериментально измеряемый параметр порядка θ связан с долей повторяющихся единиц в регулярной спиральной конформации и может быть интерпретирован на языке исследованных нами обоих параметров. Дальнейшие наши исследования будут посвящены корректному расчету экспериментально измеряемого параметра.

Данная работа осуществлена в рамках грантов МНТЦ А-301.2 и ANSEF 05-NS-MOLBIO-815-53.

ЛИТЕРАТУРА

1. D.C.Poland, H.A.Scheraga. The Theory of Helix-Coil Transition. Academic Press, New York, 1970.
2. A.Yu.Grosberg, A.R.Khokhlov. Statistical Physics of Macromolecules. AIP Press, New York, 1994.
3. C.R.Cantor, T.R.Shimmel. Biophysical Chemistry. Freeman and Co., San-Francisco, 1980.
4. P.J.Flory. Statistical Mechanics of Chain Molecules. Interscience, New York, 1969.
5. R.M.Wartell, A.S.Benight. Phys. Rep., **126**, 67 (1985).
6. А.А.Веденов, А.М.Дыхне, М.Д.Франк-Каменецкий. УФН, **105**, 479 (1971).
7. M.Peyrard, A.R.Bishop. Phys. Rev. Lett., **62**, 2755 (1989).
8. T.Dauxois, M.Peyrard, A.R. Bishop. Rap. Comm. Phys. Rev. E, **47**, 44 (1993).
9. T.Dauxois, M.Peyrard, A.R. Bishop. Phys. Rev. E, **47**, 684 (1993).
10. A.Vinogradov. Nucleic Acids Res., **31**, 1838 (2003).
11. T.Garel, C.Monthus, H. Orland. Europhysics Lett., **55**, 132 (2001).
12. M.Baiesi, E.Caron, E. Orlandini, A. L. Stella. Cond-Mat/0207122(1) (2002).
13. D.Cule, T.Hwa. Phys. Rev. Lett., **79**, 2375 (1997).
14. M.Takano, K.Nagayama, A. Suyama. J. Chem. Phys., **116**, 2219 (2002).
15. V.Munoz, L.Serrano. Biopolymers, **41**, 495 (1997).
16. T. Chalikian. Biopolymers. **70**, 492 (2003).
17. F. Liu, L. Dai, Z.-C. Ou-Yan. J. Chem. Phys., **119**, 8112 (2003).
18. Е.Ш. Мамасакхлисов, А.В.Бадасян, В.Ф.Морозов, А.В.Григорян, А.В. Царукян. Изв. НАН Армении, Физика, **40**, 111 (2005).
19. V.Morozov, A.Badasyan, A.Grigoryan, M.Sahakyan, Eu.Mamasakhlov. Modern Phys. Lett. **19**, 79 (2005).
20. V.F.Morozov, A.V.Badasyan, A.V.Grigoryan, M.A.Sahakyan, E.Sh.Mamasakhlov. Biopolymers, **75**, 434 (2004).

21. **А.В. Бадасян.** Изв. НАН Армении, Физика, **39**, 53 (2004).
22. **А.В. Бадасян, А.В. Григорян, А.Ю. Чухаджян, Е.Ш. Мамасакхлисов, В.Ф. Морозов.** Изв. НАН Армении, Физика, **37**, 320 (2002).
23. **А.В. Бадасян, А.В. Григорян, А.Ю. Чухаджян, Е.Ш. Мамасакхлисов, В.Ф. Морозов.** Изв. НАН Армении, Физика, **37**, 59 (2002).
24. **А.В. Григорян, А.В. Бадасян, А.Ю. Чухаджян, Е.Ш. Мамасакхлисов, В.Ф. Морозов.** Изв. НАН Армении, Физика, **37**, 250 (2002).
25. **N.S.Ananikyan, Sh.A.Hayryan, E.Sh.Mamasakhlishov, V.F.Morozov.** Biopolymers, **30**, 357 (1990).
26. **Sh.A. Hayryan, E.Sh. Mamasakhlishov, V.F. Morozov.** Biopolymers, **35**, 75 (1995).
27. **V.F.Morozov, E.Sh.Mamasakhlishov, Sh.A.Hayryan, Chin-KunHu.** Physica A, **281**, 51 (2000).

ԿԵՆՍԱՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐՈՒՄ ՊԱՐՈՒՅՐ-ԿԾԻԿ ԱՆՑՄԱՆ ԿԱՐԳԻ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԸ

Ա.Վ. ԾԱՌՈՒԿՅԱՆ, Շ.Ա. ՏՈՆՈՅԱՆ, Ա.Վ. ԲԱԴԱՍՅԱՆ, Ա.Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Ե.Շ. ՄԱՄԱՍԱԽԼԻՍՈՎ, Վ.Ֆ. ՄՈՐՈԶՈՎ

Համեմատված են պարույր-կծիկ անցման ժամանակ կարգավորվածության պարամետրի երկու սահմանումները՝ պարույրային կոնֆորմացիայում գտնվող կրկնվող միավորների միջին թիվը և ջրածնային կապերի միջին թիվը: Առաջին սահմանման միջոցով որոշվող պարույրության աստիճանը փոփոխվում է 1-ից՝ ցածր ջերմաստիճաններում մինչև $1/Q$ բարձրերում, իսկ երկրորդ դեպքում՝ 1-ից մինչև $1/Q^{\Delta}$: Պոլիպեպտիդային շղթայի համար այդ տարբերությունն էական չէ, իսկ ԴՆԹ-ի դեպքում բարձր ջերմաստիճաններում երկու պարամետրերը էապես տարբերվում են իրարից: Արդյունքները կարևոր են տեսության և փորձի ճիշտ համեմատության համար:

ORDER PARAMETERS OF HELIX – COIL TRANSITION IN BIOPOLYMERS

A.V. TSARUKYAN, SH.A. TONoyAN, A.V. BADASYAN, A.V. GRIGORYAN,
E.SH. MAMASAKHLISOV, V.F. MOROZOV

A comparison of two definitions of the order parameter for helix-coil transition: the average fraction of repeated units in the helical conformation and the average fraction of hydrogen bonds is performed. The helicity degree defined with the help of the first definition changes from 1 at low temperatures to $1/Q$ at high temperatures. At the second definition it changes from 1 at low to $1/Q^{\Delta}$ at high temperatures. For polypeptide case this difference is not crucial, but for DNA these definitions strongly differ in the high-temperature limit. The results are important for correct comparison of experiment and theory. Calculations are performed within the scopes of the generalized model of polypeptide chain (GMPC).