

УДК 541.64

ГАМИЛЬТОНИАН И СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ ПОЛИПЕПТИДНОЙ ЦЕПИ В КОНКУРЕНТНОМ И НЕКОНКУРЕНТНОМ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ НАЛИЧИИ МЕЖЦЕПОЧЕЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

А.В. ЦАРУКЯН

Ереванский государственный университет, Армения

(Поступила в редакцию 16 июля 2008 г.)

Построен гамильтониан обобщенной модели полипептидной цепи в конкурентном и неконкурентном растворителях при наличии межцепочечных взаимодействий. Показано, что статсумма для модели в растворителе с точностью до несущественного множителя равна статсумме без растворителя с переопределением приведенных энергий взаимодействия J за счет конкурентного и числа конформаций Q за счет неконкурентного растворителей.

Ранее были опубликованы результаты исследований перехода спираль-клубок в рамках модели ОМПЦ [1-4] при наличии взаимодействия между цепями. Гамильтониан данной модели имеет следующий вид:

$$-\beta H_0 = J \sum_{i=1}^N \delta_i^{(\Delta)} + J \sum_{j=1}^N \delta_j^{(\Delta)} + J_1 \sum_{i=j=1}^N \delta_i^{(\Delta)} \delta_j^{(\Delta)}, \quad (1)$$

где первые два члена являются гамильтонианами базовой модели ОМПЦ для обеих цепей, а третий член определяет гамильтониан их взаимодействия. Для данной модели исследовано поведение корреляционной длины, степени спиральности, числа стыков между спиральными и клубкообразными участками, а также средней длины спирального участка [5]. Однако эти результаты были получены без учета влияния растворителя.

Данная работа посвящена исследованию влияния растворителя для системы с гамильтонианом (1). Рассматриваются растворители двух типов: конкурентные и неконкурентные [6]. Гамильтониан модели с растворителем имеет вид

$$\begin{aligned} -\beta H = & -\beta H_0 + I \sum_{i=1}^N (1 - \delta_i^{(\Delta)}) \delta(\mu_i, 1) + I \sum_{j=1}^N (1 - \delta_j^{(\Delta)}) \delta(\mu_j, 1) + \\ & + I_1 \sum_{i=j=1}^N (1 - \delta_i^{(\Delta)} \delta_j^{(\Delta)}) (\delta(\mu_{1i}, 1) + \delta(\mu_{1j}, 1)) + I_h \sum_{i=1}^N \delta_i^{(1)} \delta(\mu_{hi}, 1) + \\ & + I_c \sum_{i=1}^N (1 - \delta_i^{(1)}) \delta(\mu_{ci}, 1) + I_h \sum_{j=1}^N \delta_j^{(1)} \delta(\mu_{hj}, 1) + I_c \sum_{j=1}^N (1 - \delta_j^{(1)}) \delta(\mu_{cj}, 1). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $-\beta H_0$ – гамильтониан (1). Следующие два члена определяют конкурентное взаимодействие с растворителем для обеих цепей, третий член соответствует конкурентному растворителю для межцепочечного взаимодействия. Последние четыре члена определяют неконкурентное взаимодействие с повторяющимися единицами в спиральной и клубкообразной конформациях для каждой из цепей. Переменные $\mu_i = 1, 2, \dots, q$ и $\mu_j = 1, 2, \dots, q$ описывают ориентацию молекулы растворителя при конкурентном взаимодействии для каждой из цепей, $\mu_{1i} = 1, 2, \dots, q_1$ и $\mu_{1j} = 1, 2, \dots, q_1$ описывают ориентацию молекулы растворителя при конкурентном взаимодействии межцепочечных взаимодействий для каждой из цепей. Переменная $\mu_{hi} = 1, 2, \dots, q_h$ описывает ориентацию молекулы растворителя вблизи повторяющейся единицы в спиральной, а $\mu_{ci} = 1, 2, \dots, q_c$ – в клубкообразной конформациях для одной цепи, а $\mu_{hj} = 1, 2, \dots, q_h$ и $\mu_{cj} = 1, 2, \dots, q_c$ для другой цепи. Статистическая сумма для данной модели будет выглядеть следующим образом:

$$Z = \sum_{\{\gamma_i, \gamma_j\}} \sum_{\{\mu_i, \mu_j\}} \sum_{\{\mu_{1i}, \mu_{1j}\}} \sum_{\{\mu_{hi}, \mu_{hj}\}} \sum_{\{\mu_{ci}, \mu_{cj}\}} \prod_{i=1}^N \exp(-\beta H_i), \quad (3)$$

где суммирование производится по всем наборам конформаций γ_i и γ_j повторяющихся единиц обеих цепей и по всем четырем наборам параметров ориентаций μ молекул растворителя. Введем майеровские функции $V = \exp J - 1$ и $W = \exp I - 1$ для всех слагаемых гамильтониана (2). Поскольку суммирование по всем ориентациям μ молекул растворителя для каждого типа взаимодействия независимо, то, следуя ранее полученным результатам для конкурентного и неконкурентного растворителей [6], для конкурентного растворителя для каждой из цепей (например, для цепи с индексом l) получим

$$\sum (1 + V \delta_i^{(\Delta)}) (1 + W (1 - \delta_i^{(\Delta)}) \delta(\mu_i, 1)) = (q + W) \left(1 + \left(\frac{1 + V}{1 + W/q} - 1 \right) \delta_i^{(\Delta)} \right). \quad (4)$$

Аналогично, независимым образом, проделав ту же процедуру по ориентациям молекул неконкурентного взаимодействия для обеих цепей получим

$$\sum_{\mu_{hi}=1}^{q_h} \sum_{\mu_{ci}=1}^{q_c} \exp \left[I_h \delta_i^{(1)} \delta(\mu_{hi}, 1) \right] \exp \left[I_c (1 - \delta_i^{(1)}) \delta(\mu_{ci}, 1) \right] = (q_h + W_h) \left(\frac{1 + \frac{W_c}{q_c}}{1 + \frac{W_h}{q_h}} (1 - \delta_i^{(1)}) + \delta_i^{(1)} \right). \quad (5)$$

Поскольку в (4) множитель перед $\delta_i^{(\Delta)}$ может быть записан как $\tilde{V} = e^{\tilde{J}} - 1$, где

$$\exp(\tilde{J}) = \exp(J - \ln(1 + W/q)), \quad (6)$$

то с точностью до множителя выражение (5) совпадает с базовым гамильтонианом ОМЩ и зависит только от конформации одной повторяющейся единицы с переопределением ее статистических весов, которые в базовой модели предполагаются одинаковыми и равными единице. Поэтому, введя обозначение

$$\tilde{Q} = 1 + (Q - 1) \frac{1 + W_c/q_c}{1 + W_h/q_h}, \quad (7)$$

суммирование по конформационным переменным цепи можно вести от 1 до $\tilde{Q}$ и статистическая сумма запишется в следующем виде:

$$Z = ((W + q)(W_1 + q_1)(W_c + q_c)(W_h + q_h))^{2N} Z(\tilde{J}, \tilde{J}_1, \tilde{Q}, \Delta), \quad (8)$$

где $Z(\tilde{J}, \tilde{J}_1, \tilde{Q}, \Delta)$ – статсумма ОМПП при наличии взаимодействия между цепями с переопределенными энергетическими параметрами $\tilde{J}$ и $\tilde{J}_1$ и конформационным параметром.

Таким образом, статсумма для ОМПП при наличии взаимодействия между цепями в растворителе сводится к статсумме без растворителя с более сложным, чем базовая модель, температурным поведением приведенных энергий взаимодействия $\tilde{J}$ и $\tilde{J}_1$ за счет конкурентного взаимодействия, а число конформаций $\tilde{Q}$ за счет неконкурентного растворителя приобретает, в отличие от базовой ОМПП, температурную зависимость.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.V.Badasyan, Sh.A.Tonoyan, A.V.Tsarukyan, E.Sh.Mamasakhlisov, A.S.Benight, V.F.Morozov. J. Chem. Phys., **128**, 195101 (2008).
2. Ш.А.Тоноян, Т.Ю.Бурякина, А.В.Царукян, Е.Ш.Мамасакхлисов, В.Ф.Морозов. Изв. НАН Армении, Физика, **42**, 466 (2007).
3. V.F.Morozov, A.V.Badasyan, A.V.Grigoryan, M.A.Sahakyan, E.Sh.Mamasakhlisov. Biopolymers, **75**, 434 (2004).
4. Sh.A.Hairyan, E.Sh.Mamasakhlisov, V.F.Morozov. Biopolymers, **35**, 75 (1995).
5. А.В.Царукян, Т.Ю.Бурякина, Ш.А.Тоноян, В.Ф.Морозов. Тезисы конференции “Современные проблемы молекулярной биофизики”. С.-Петербург, 2006, стр. 44.
6. А.В.Бадасян, А.В.Григорян, Е.Ш.Мамасакхлисов, А.В.Царукян, В.Ф.Морозов. Изв. НАН Армении, Физика, **40**, 148 (2005).

HAMILTONIAN AND PARTITION FUNCTION OF THE GENERALIZED MODEL OF POLYPEPTIDE CHAIN IN COMPETING AND NON-COMPETING SOLVENTS IN THE PRESENCE OF INTERCHAIN INTERACTIONS

A.V. TSARUKYAN

The Hamiltonian of the generalized model of polypeptide chain in competing and noncompeting solvents is constructed. The partition function of such model with a solvent up to an irrelevant multiplier equals the partition function of the base model with the redefined interaction energy J (in case of competing solvent) and the number of conformations Q (in case of noncompeting solvent).