ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆԻ ԳԻՏԱԿԱՆ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ ЕРЕВАНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Բնական գիտություններ 3, 1987 Естественные науки

Физика

УДК 53: 001.1:577.32

В. М. АСЛАНЯН, В. Ф. МОРОЗОВ, Е. Ш. МАМАСАХЛИСОВ

РАЗМЕРЫ ПОЛИПЕПТИДНЫХ ЦЕПЕЙ ПРИ ПЕРЕХОДЕ СПИРАЛЬ—КЛУБОК. МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

В рамках микроскопической теории переходов спираль—клубок получены выражения, описывающие зависимость среднеквадратичных размеров полипептидной цепи от степени спиральности.

Зависимость носит универсальный характер для заданного гомополипептида.

В микроскопической теории перехода спираль—клубок в полипептидах была введена Q-компонентная спиновая модель, определенная на треугольной решетке [1]. Гамильтониан такой системы имел вид

$$H=\sum_i U\delta_{\sigma_{i-2},1}\,\delta_{\sigma_{i-1},1}\,\delta_{\sigma_i,1}, \tag{1}$$

где U—энергия образования водородной связи, σ_i—номер конформации в узле i, а номером 1 отмечена конформация, приводящая к α-спиральной структуре цепи. Тогда статистическая сумма данной модели записывается в виде

$$Z=\sum V^f Q^{n_f}, \tag{2}$$

где $V=\exp(U/T)-1$.

$$G=Q^2\overbrace{\left[\begin{array}{ccccccccccc} V+1 & 11 & \cdots & 1 & 00 & \cdots & 0 & \cdots & 00 & \cdots & 0\\ 0 & 00 & \cdots & 0 & 11 & \cdots & 1 & \cdots & 00 & \cdots & 0\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ 0 & 00 & \cdots & 0 & 00 & \cdots & 0 & \cdots & 11 & \cdots & 1\\ 1 & 11 & & 1 & 00 & \cdots & 0 & \cdots & 00 & \cdots & 0\\ 0 & 00 & \cdots & 0 & 11 & \cdots & 1 & \cdots & 00 & \cdots & 0\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ 0 & 00 & \cdots & 0 & 00 & \cdots & 0 & \cdots & 11 & \cdots & 1\\ & \vdots & & & & \vdots & & & \vdots & & \vdots\\ 1 & 11 & \cdots & 1 & 00 & \cdots & 0 & \cdots & 00 & \cdots & 0\\ 0 & 00 & \cdots & 0 & 11 & \cdots & 1 & \cdots & 00 & \cdots & 0\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ 0 & 00 & \cdots & 0 & 00 & \cdots & 0 & \cdots & 11 & \cdots & 1 \end{array}\right]}^{Q^2} \begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array}\right\} Q\\ \left.\begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array}\right\} Q\\ \\ \left.\begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array}\right\} Q. \end{array} \tag{3}$$

$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{Q}\quad\underbrace{\qquad\qquad}_{Q}\qquad\quad\underbrace{\qquad\qquad}_{Q}$$

Для вычисления среднеквадратичного размера полипептидной цепи удобно представить статистическую сумму в виде трансфер-матрицы G. Для системы с взаимной зависимостью тройки конформаций используется хорошо известный прием [2]. При этом переопределяется состояние связи i—1 так, чтобы учесть ее зависимость как от связи i, так и от i—2. Порядок такой трансфер-матрицы будет $Q^2 \times Q^2$ с ненулевыми членами, отвечающими условию совпадения конформации для связи i—1 в парах $\sigma_{i-2}\sigma_{i-1}$ и $\sigma_{i-1}\sigma_i$. Для гамильтониана (1) она будет иметь вид (3).

Из выражения (3) видно, что G является разряженной матрицей, в которой из Q^4 элементов ненулевыми являются Q^3 элементов. Статсумма, определяемая трансфер-матрицей G, выражается как

$$Z = S_p G^N. \tag{4}$$

При $N \to \infty$ (4) преобразуется в

$$Z = \lambda_1^N,$$

где λ_1—максимальный корень секулярного уравнения матрицы G, определяющегося простым кубическим уравнением

$$\lambda^3 - \lambda^2(V+Q) + \lambda V(Q-1) + V(Q-1) = 0. \tag{5}$$

Это уравнение является секулярным уравнением матрицы вида

$$g = \begin{Bmatrix} V & V & V \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & Q \end{Bmatrix}, \tag{6}$$

являющейся сверткой матрицы (3). Для вычисления статсуммы для конечных N можно пользоваться матрицей g.

Перейдем к вычислению среднеквадратичного размера $\langle R^2 \rangle$.

Имеем очевидное соотношение

$$\langle R^2 \rangle = N l^2 + 2 l^2 \sum_{j>i}\sum \bar{m} \langle \prod_{i+1}^{j} T_k \rangle m, \tag{7}$$

где l—длина повторяющейся единицы, $\bar{m}$, m—единичные векторы, T_k—матрица преобразования координат от k-ой связи к (k—1)-ой.

Таким образом, для вычисления $\langle R^2 \rangle$ необходимо найти среднее от произведения матриц $\langle \prod_{i+1}^{j} T_k \rangle$. Для этого поступим согласно стандартной схеме [2]. Введем псевдодиагональную матрицу $\|T\|$, элементами которой являются матрицы T_σ. Тогда с учетом циклических условий (конформации 1-ой и N-ой повторяющихся единиц совпадают) получим

$$\langle \prod_{i+1}^{j} T_k \rangle = Z^{-1} Sp (G \otimes E_3)^i [(G \otimes E_3) \| T \|]^{j-i} (G \otimes E_3)^{N-j}, \tag{8}$$

где E_3—единичная матрица 3-го порядка, а знаком $\otimes$ обозначается прямое произведение матриц.

Покажем, что в (8) трансфер-матрицу G можно заменить g; соответственно переопределив $(G \otimes E_3)\|T\|$, мы вместо матрицы $Q^2 \times Q^2$ можем использовать матрицу 9×9.

Пусть преобразованием подобия матрица $(G \otimes E_3)\|T\|$ приводится к диагональному виду. Эта матрица получается из матрицы (3) умножением каждого элемента на соответствующее значение T_σ. Таким образом, процедура диагонализации ничем не отличается от таковой для матрицы (3), и ненулевые собственные значения матрицы $(G\otimes E_3)\|T\|$ совпадают с матрицей F, имеющей вид

$$F=\begin{Bmatrix} VT_1 & VT_1 & VT_1 \\ T_1 & O & O \\ O & T_1 & QT_0 \end{Bmatrix}, \tag{9}$$

где T_1—матрица, соответствующая спиральному состоянию, а $T_0=\frac{1}{Q}\sum_{1}^{Q} T_\sigma$ есть $\langle T\rangle$ и соответствует матрице клубкообразного состояния. Таким образом, выражение (8) может быть записано в виде

$$\langle\prod_{i+1}^{j} T_k\rangle=Z^{-1}Sp(g\otimes E_3)^i F^{j-i}(g\otimes E_3)^{N-j}. \tag{10}$$

Матрица g диагонализуется преобразованием $g=A\Lambda B$, где A и B—правая и левая собственные матрицы g. Произведя соответствующие преобразования и удерживая лишь члены, соответствующие максимальному собственному числу λ_1, получаем

$$\langle\prod_{i+1}^{j} T_k\rangle=(\tilde{B}_1\otimes E_3)(F/\lambda_1)^{j-i}(A_1\otimes E_3)=(S^{j-i})_{11}, \tag{11}$$

где $\tilde{B}_1$ и A_1—вектор-строка и вектор-столбец, определяемые λ.

Для дальнейшего упрощения матрицы S отметим, что

$$F=(g\otimes T_1)+L\otimes Q(T_0-T_1). \tag{12}$$

Здесь L—матрица с элементами $L_{ij}=\delta_{i3}\delta_{j3}$.

Таким образом,

$$S=T_1+B_{13}A_{31}(Q/\lambda_1)(T_0-T_1), \tag{13}$$

$B_{13}A_{31}$ находим из условий

$$B_1 g=\lambda_1\tilde{B}_1,$$

$$gA_1=\lambda_1 A_1,\ \tilde{B}_1 A_1=1. \tag{14}$$

Отсюда

$$S=\alpha T_1+(1-\alpha)T_0, \tag{15}$$

где $\alpha=1-(Q/\lambda_1)(\partial\lambda_1/\partial Q)$.

Отметим, что α ведет себя аналогично θ-степени спиральности; при малых V $\alpha\to0$, при больших V $\alpha\to1$. В точке $V=Q-1$ выражение для α и θ совпадают.

Из выражения (2) следует, что

$$\alpha=1-\langle n_f\rangle/N.$$

Подставив (11) в (7), получим, как обычно

$$\frac{\langle R^2\rangle}{Nl^2}=\left[(E+S)(E-S)^{-1}-\frac{2S}{N}(E-S^N)(E-S)^{-2}\right]_{11}, \tag{16}$$

где S определяется выражением (15).

Отметим, что норма матрицы $S<1$ при $\alpha<1$, поскольку норма матрицы $T_1=1$, а норма матрицы $T_0<1$.

Таким образом,

$$S^N \to 0 \qquad 2S(E-S)^{-2} \ll N(E+S)(E-S)^{-1}.$$

Тогда

$$\langle R^2 \rangle = Nl^2[(E+S)(E-S)^{-1}]_{11} \tag{17}$$

или

$$\langle R^2 \rangle = Nl^2\{[\alpha(E+T_1)+(1-\alpha)(E+T_0)][\alpha(E-T_1)+(1-\alpha)(E-T_0)]^{-1}\}_{11}. \tag{18}$$

Из выражения (18) следует, что поведение характеристического отношения $\langle R^2 \rangle / Nl^2$ от степени спиральности носит универсальный характер. Это выражение хорошо согласуется с расчетными данными [2] при $\alpha=0$ и приводит к минимальному значению характеристического отношения внутри интервала перехода, что соответствует теоретическим и экспериментальным данным [2].

Кафедра молекулярной физики и биофизики

Поступила 1.06.1987

ЛИТЕРАТУРА

1. *Айрян Ш. А., Ананикян Н. С., Морозов В. Ф.* Решеточное приближение микроскопической теории перехода спираль—клубок в полипептидах.—Биофизика, 1987, № 3, с. 394.
2. *Флори П.* Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.

Ամփոփում

Սպիրալ-կծիկ անցման միկրոսկոպիկ տեսության սահմաններում ստացված է պոլիպեպտիդային շղթայի միջինքառակուսային չափսերի սպիրալականության աստիճանից կախման արտահայտությունը։

Այդ կախումը տվյալ հոմոպոլիպեպտիդի համար կրում է ունիվերսալ բնույթ։

Summary

In the boundaries of microscopic theory of helix-coil transitions an equation has been obtained describing the dependence of mean-square dimensions of the polypeptide chain on the degree of helicity. The dependence is of universal character for the given homopolypeptide.