

индекс 3624



ЕФИ-82I(48)-85

ԵՐԵՎԱՆԻ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ
ЕРЕВАНСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Ս. Ա. ԱԻՐԻՆ, Ն. Տ. ԱՆԱՆԻԿՅԱՆ, Վ. Փ. ՄՈՐՈԶՈՎ

ՐԵՏԻԿՈՒԼՆԱԿ ԿՈՆԿՐԵՏՆԱԿ ԲՈՒԿՆԵՐԵՏԻԿԱԿ ԿԵՐԻ

ЦНИИАтоминформ

ЕРЕВАН-1985

ЕДМ-82I(48)-85

Sh.A.AIRYAN, N.S.ANANIKYAN, V.F.MOROZOV

LATTICE MODEL OF POLYPEPTIDE CHAIN

To describe helix-coil transitions in polypeptide chain, a Q-component spin model is used which is a generalized Ising model being determined on a triangular lattice. It is proposed such a form of writing a partition function, when summation over spin variables (conformations) is replaced by that over geometrical objects (sets of simplexes of the triangular lattice). Such a representation for a partition function is preferable to carry out high-, low-temperature and $1/Q$ expansions as well as to calculate directly the transition temperature, the cooperativity parameter (the transition width).

Yerevan Physics Institute

Yerevan 1985

© Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований по атомной науке и технике (ЦНИИатоминформ) 1985г.

УДК 541.64:621.318.1.001.57

Ш.А. АИРЯН, Н.С. АНАНИКОСИ, В.Ф. МОРОЗОВ
РЕШЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ ПОЛИПЕПТИДНОЙ ЦЕПИ

Для описания переходов спираль-клубок в полипептидной цепи предлагается Q -компонентная спиновая модель, определенная на треугольной решетке, являющаяся обобщением модели Изинга. Предлагается такая форма записи статистической суммы, когда суммирование по спиновым переменным (конформациям) заменяется на суммирование по геометрическим объектам (наборам симплексов треугольной решетки). Такое представление для статистической суммы удобно для проведения высокотемпературных, низкотемпературных и $1/Q$ -разложений и прямого вычисления температуры перехода, параметра кооперативности (ширины перехода).

Ереванский физический институт
Ереван 1985

Для описания конформационных переходов в полимерах плодотворно используются теоретические модели ферромагнетиков. Так, при изучении гибкости молекулы применялась одномерная модель Изинга [1], описывающая ближний порядок. Для расчетов физических величин, связанных с взаимодействием дальнего порядка, эффективно применялась Q -компонентная спиновая модель Поттса при $Q \rightarrow 0$, описывающая самонепересекающуюся цепь [2]. Целью настоящей работы является построение спиновой решеточной модели для описания переходов спираль-клубок в полипептидной цепи.

Рассмотрим полипептидную цепь достаточно большой длины, чтобы ее можно было бы считать термодинамической системой. Конформации этой цепи определяются вращениями вокруг связей, присоединенных к асимметричному атому углерода. Набор углов вращения $\{\varphi_i\}$ $\{\psi_i\}$ (рис.1) принимает Q дискретных значений. Поставим каждой паре φ_i ψ_i в соответствие спиновую переменную σ_i , принимающую одно из значений $(1, 2, \dots, Q)$, причем номером i отмечена конформация, приводящая к спиральной структуре, т.е. только при $\sigma_{i-2} = \sigma_{i-1} = \sigma_i = 1$ образуется

водородная связь, а в остальных $Q^3 - 1$ конформациях такой связи нет. При образовании α - спиральной структуры выделяется энергия U_n .

Существенным приближением модели является то, что все остальные конформации принимаются с равными статистическими весами.

Для такой модели можно написать гамильтониан на треугольной решетке в виде:

$$H = \sum_{\{i\}} U_n \delta_{b_{i-2,1}} \delta_{b_{i-1,1}} \delta_{b_{i,1}}, \quad (1)$$

где спиновые переменные b_i определены в узлах решетки (рис. 2), а $\delta_{m,n}$ - символ Кронекера, и суммирование ведется по всем узлам решетки.

Статистическая сумма для модели с гамильтонианом (1) записывается как

$$Z = \sum_{\{b_i\}} e^{\beta H} = \sum_{\{b_i\}} \prod_i e^{\beta U_n \delta_{b_{i-2,1}} \delta_{b_{i-1,1}} \delta_{b_{i,1}}}, \quad (2)$$

где $\beta = 1/kT$, суммирование ведется по всем спиновым конфигурациям.

Перепишем статистическую сумму в виде

$$Z = \sum_{\{b_i\}} \prod_i (1 + v \delta_{b_{i-2,1}} \delta_{b_{i-1,1}} \delta_{b_{i,1}}) = \sum_{G_f \in G} v^f Q^{N-f}, \quad (3)$$

где $v = e^{\beta U_n} - 1$ (3a)

в (3) мы перешли от суммирования по спиновым конфигурациям $\{b_i\}$

к суммированию по подмножествам G_f решетки G . Подмножество G_f строится следующим образом: если в трех соседних вершинах $i-2, i-1, i$ b принимает одно и то же значение, равное Γ , то соответствующий треугольник на решетке заштриховывается, число таких треугольников в (3) обозначено через f , вершины, не входящие ни в один такой треугольник, назовем свободными, и их число в (3) обозначим через n_f .

На рис. 3 приведен пример одного из подмножеств G_f . В данном примере $f = 3$, а $n_f = N - 7$, где N - полное число узлов решетки. Такое представление (3) для статистической суммы аналогично представлению Багстера [3] для спиновой модели Поттса и представлению [4] для калибровочной модели. Преимущество представления (3) для статистической суммы заключается в том, что оно удобно для проведения высокотемпературных, низкотемпературных и $1/Q$ - разложений, прямого вычисления скрытых теплот, ширины перехода, корреляционной длины, параметра кооперативности, точки перехода спираль-клубок и т.д.

В области высоких температур параметр $v \ll 1$, поэтому в статистическую сумму (3) основной вклад дают такие подмножества G_f , у которых число заштрихованных треугольников мало. Выпишем несколько первых членов высокотемпературного разложения статистической суммы.

$$Z_{\text{BT}} = Q^N + NvQ^{N-3} + Nv^2Q^{N-4} + Nv^2Q^{N-5} + \frac{N^2 - 5N}{2} v^2 Q^{N-6} + \dots (4)$$

В термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$) для высоких температур легко из (4) получить значение свободной энергии, приходящейся

на один узел решетки

$$-\beta F_{\text{BT}} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln Z}{N} = \ln Q + \frac{v}{Q} \left[1 + \frac{v}{Q} + \frac{v}{Q^2} - \frac{5}{2} \frac{v}{Q^3} \right] + \dots \quad (5)$$

Достоинством высокотемпературного разложения, предложенного в данной работе, является то, что термодинамический предел получается естественным образом и нет необходимости для рескейлинга температурного параметра [5]. Аналогичным образом легко провести низкотемпературное разложение $1/v \ll 1$ с использованием (3):

$$\begin{aligned} -\beta F_{\text{HT}} = & \ln v + \frac{1}{v} - \frac{1}{v^2} + \frac{1}{v^3} \left(Q - \frac{2}{3} \right) + \frac{1}{v^4} \left(Q^2 - 5Q + \frac{15}{4} \right) + \\ & + \frac{1}{v^5} \left(Q^3 - 6Q^2 + 15Q - \frac{49}{5} \right) + \frac{1}{v^6} \left(Q^4 - 7Q^3 + \frac{35}{2} Q^2 - 28Q + \frac{49}{3} \right) + \\ & + \frac{1}{v^7} \left(Q^5 - 8Q^4 + 20Q^3 - 12Q^2 + 6Q - \frac{48}{7} \right) + \frac{1}{v^8} \left(Q^6 - 9Q^5 + \right. \\ & \left. + \frac{45}{2} Q^4 + 15Q^3 - \frac{315}{2} Q^2 - 198Q - \frac{561}{8} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Так же как и в случае высоких температур, термодинамический предел при выводе формулы (6) выделяется автоматически, т.е. $\ln Z$ всегда аддитивная функция.

Высокотемпературное (5) и низкотемпературное (6) разложения для свободной энергии могут быть использованы для вычисления корреляционной длины, параметра кооперативности, "критических индексов" полипептидной цепи. Однако истинными параметрами в решеточных теориях являются размерность пространства (тип решетки, координационное число) и число спиновых состояний Q ,

а не v или $1/v$, поэтому более корректно изучать физические свойства полипептидной цепи при помощи, например, $1/Q$ - разложения. Напомним, что для реальной цепи $Q \sim 9$ и $1/Q$ - является хорошим параметром разложения.

С этой целью для сформулированной модели (см. (2), (3)) построим дуальную модель аналогично методу, предложенному в [4, 6]. Перейдем от прямой решетки, на которой была записана модель (3), к дуальной по следующему правилу: каждому треугольнику прямой решетки поставим в соответствие узел дуальной решетки, причем, если треугольник заштрихован в подмножестве, то на дуальном подмножестве \mathcal{D}_f соответствующий узел не ставится и наоборот. Очевидно, $f(\mathcal{D}_f) = N - n(\mathcal{D}_f)$, где n - число вершин подмножества \mathcal{D}_f .

Таким образом, преобразование дуальности можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} Z^G(Q, v) &= \sum_{G_f \subset G} v^f Q^{N-f} = \sum_{\mathcal{D}_f} v^{N-n} Q^f = \\ &= v^N \sum_{\mathcal{D}_f} \left(\frac{Q}{v} \right)^n Q^{f-n} \equiv v^N Z^{\mathcal{D}}(\tilde{v}, Q), \end{aligned} \quad (7)$$

где $Z^{\mathcal{D}}(\tilde{v}, Q) = \sum_{\mathcal{D}_f} \tilde{v}^n Q^{f-n}$ и $\tilde{v} = Q/v$. (8)

В формулах (7) и (8) суммирование ведется по всевозможным подмножествам \mathcal{D}_f дуальной решетки, полученным из треугольной решетки (рис. 2), в которую либо вносятся, либо не вносятся узлы, f - число образовавшихся треугольников на подмножестве

\mathcal{D}_f . Соотношение дуальности (7) можно переписать в терминах свободной энергии, приходящейся на один узел

$$-\beta F(\nu, Q) = \ln \nu - \tilde{\beta} F^D(\tilde{\nu} = \frac{Q}{\nu}, Q), \quad (9)$$

где
$$-\tilde{\beta} F^D = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln Z^D}{N}$$

Из соотношения (9) видно, что низкотемпературное поведение прямой модели соответствует высокотемпературному поведению дуальной модели и наоборот. Поэтому для нахождения свободной энергии в рамках $1/Q$ - разложения в области низких температур можно использовать высокотемпературное $1/Q$ - разложение дуальной модели.

Приведем несколько первых членов $1/Q$ - разложения для прямой модели

$$-\beta F_{BT} = \ln Q + \frac{\nu}{Q^3} + \frac{\nu^2}{Q^4} + \dots \quad (10a)$$

$$-\beta F_{BT}^D = \frac{\tilde{\nu}}{Q} - \frac{1}{2} \frac{\tilde{\nu}^2}{Q^2} + \dots \quad (10b)$$

Низкотемпературное выражение $(-\beta F_{BT})$ для прямой модели можно легко получить из (9) и (10b). "Сшивая" низкотемпературное $(-\beta F_{BT})$ и высокотемпературное $(-\beta F_{BT}^D)$ выражения для свободной энергии [6,7], можно вычислить "критическую точку" перехода спираль-клубок в полинептидах в рамках $1/Q$ - разложения:

$$\nu_c = Q + O(1/Q^2). \quad (11)$$

Отметим, что этот результат согласуется с разложениями (5), (6). Из (3a) и (11) легко найти температуру перехода T_c :

$$T_c = \frac{U_H}{k \ln(1+Q)} \quad (12)$$

Если в (12) подставить экспериментальное значение $U_H \sim 1,5 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, то получим температуру перехода T_c спираль-клубок порядка комнатной, что хорошо согласуется с экспериментальными работами.

Таким образом, сформулированная решеточная модель позволяет, в принципе, получить статистическую сумму с любой степенью точности в рамках $1/Q$ - разложения в аналитическом виде, а, следовательно, и вычислить такие характеристики, как степень спиральности θ , ширина перехода и т.д.

Среднее число θ (степень спиральности) водородных связей, приводящих к образованию α - спирали, приходящихся на один узел, определяется формулой:

$$\theta = \frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{N} \langle \sum_i \delta_{b_i,1} \delta_{b_{i+1},1} \delta_{b_{i+2},1} \rangle, \quad (13)$$

интервал перехода может быть вычислен по формуле:

$$\Delta T = \frac{U_H}{k(1+Q) \ln^2(1+Q)} \left(\frac{\partial \theta}{\partial \nu} \right)_{\nu=\nu_c}^{-1} \quad (14)$$

Подробное исследование вопросов, связанных с вычислением этих величин, будет рассмотрено в дальнейших публикациях.

Авторы благодарят С.Г.Матиняна, В.М.Асланяна, А.П.Гроссберга и Н.Ш.Измайляна за плодотворные обсуждения.

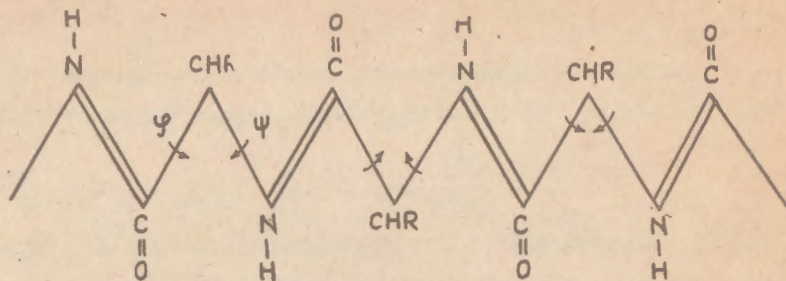


Рис.1

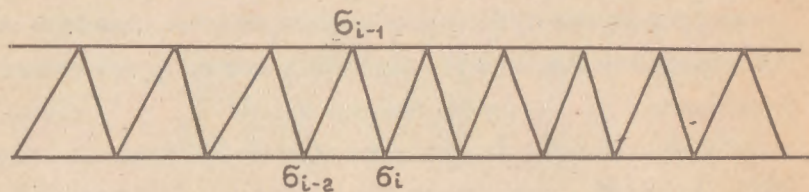


Рис.2

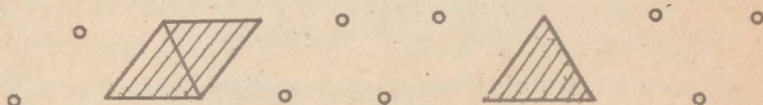


Рис.3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
2. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
3. Baxter R. Potts Model at the Critical Temperature.- J.Phys. 1973, vol.C6, p.445-449
4. Ananikyan N.S., Izmailyan N.S. Topological aspects and spin Potts models. Phys.Lett.B, 1985, vol.151, p.142-144.
5. Ginaparg P., Goldschmidt Y., Zuber J.B. Large Expansion for State Potts Models. Nucl.Phys. 1980, vol.B170 (FS1), p.404-432.
6. Ananikyan N.S., Izmailyan N.S. 1/Q-Expansions of Spin and Gauge Potts Models. EPI-preprint-644(34)-83.
7. Kogut J., Sinclair D. 1/Q-Expansions for Potts Models in All Dimensions. University of I Union, preprint ILL-(TH)-81-39, 1981.

Рукопись поступила 13 июня 1985 г.