

Влияние нелинейного продольного сжатия на конформационную динамику бистабильных квазиодномерных макромолекул

Е. С. Шиховцева¹⁾, В. Н. Назаров

Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, 450075 Уфа, Россия

Поступила в редакцию 6 августа 2007 г.

После переработки 22 августа 2007 г.

Представлена простая модель солитоноподобных конформационных переключений в двухкомпонентных бистабильных полимерных молекулах с неэквивалентными по энергии устойчивыми состояниями. Рассмотрена зависимость динамики конформационных переключений от параметров нелинейного продольного возбуждения (степень сжатия или растяжения, скорость распространения вдоль молекулярной цепи). Показано, что продольное возбуждение при определенных условиях может играть роль ловушки для конформационного переключения.

PACS: 73.61.Ph, 87.15.—v

Конформационные переключения в квазиодномерных бистабильных системах обусловлены процессом солитоноподобного распространения внутримonomерного конформационного перехода вдоль цепи. В качестве примеров таких переключений могут выступать В-А и А-В переходы в молекуле ДНК [1–3], скачки проводимости на несколько порядков в полиариленфталидах [4, 5] и др. При этом первоначально не рассматривались возможные продольные возбуждения в полимерных молекулах. Для ДНК одновременный учет поперечных движений, связанных с изменением длины водородных связей между основаниями, и продольных движений вдоль основной цепи молекулы был представлен в работе [6], то есть по существу рассмотрена двухкомпонентная система. Солитонные структурные переходы в двухкомпонентных бистабильных системах с невырожденными по энергии устойчивыми конформационными состояниями были рассмотрены затем во множестве работ (см., например, обзор [7], а также [8] и ссылки в этих работах).

Сложность рассматриваемых систем не позволяет одновременно достаточно аккуратно учесть реальные физические процессы, происходящие в макромолекулах, и наглядно представить степень взаимного влияния поперечных и продольных движений.

Целью данной работы является построение простой модели, позволяющей проследить влияние каждого параметра нелинейного продольного сжатия или растяжения цепи на динамику конформационных переключений в полимерной молекуле.

Необходимо выполнение следующих условий:

1. Рассматриваемый материал должен содержать квазиодномерные структуры (полимерные молекулы или молекулярные цепочки), состоящие из элементарных ячеек.

2. Элементарные ячейки могут иметь несколько устойчивых конформационных состояний. Устойчивые состояния характеризуются определенными углами поворота элементарных ячеек в цепи. Энергия, физические и биологические свойства (такие, как, например, проводимость или способность молекулы ДНК считывать генетическую информацию) являются функциями этих углов.

3. Взаимодействие элементарных ячеек может вызвать распространение переключения вдоль квазиодномерной цепи.

Гамильтониан цепочки можно представить в следующем виде:

$$H = \sum_n (H_{1n} + H_{2n} + H_{3n} + K_n). \quad (1)$$

Здесь $H_{1n}(\theta_n) = B(1 - \cos(2k\theta_n)) + B_1(1 - \cos(k\theta_n))$ – двухъямный потенциал, описывающий monomерное звено с двумя невырожденными по энергии устойчивыми конформационными состояниями; k – множитель, определяющий степень симметрии. Для полиариленфталидов $k = 2$, для ДНК $k = 1$; θ_n – угол поворота n -й элементарной ячейки в плоскости, перпендикулярной основной оси молекулы (например, в случае полиариленфталидов – это угол поворота фталидной боковой группы относительно оси цепи, для ДНК – это угол поворота группы сахар+основание при растяжении или разрыве водородной связи между основаниями); $H_{2n}(z_n - z_{n-1})$ – энергия взаимодействия соседних звеньев, связанная с упругими

¹⁾e-mail: elshik@anrb.ru

свойствами молекулы вдоль ее основной оси; z_n – относительное смещение n -й боковой группы вдоль направления основной оси молекулы. Это может быть, например, потенциал Тоды или потенциал с кубическим ангармонизмом [9]; $H_{3n}(z_n - z_{n-1})$ – взаимодействие между соседними звеньями, которое ответственно за распространение конформационного возбуждения вдоль цепи молекулы. Например, для ДНК на основании квантово-химических расчетов было показано, что за стабилизацию структуры молекулы отвечает несколько типов сил [10–12], взаимная ориентация оснований определяется электростатикой, то есть взаимодействием электрических полей соседних мономеров с преобладанием диполь-дипольного взаимодействия [13, 14]. Диполь-дипольное взаимодействие играет существенную роль и в случае электропроводящих полимеров. Поэтому в данной статье ограничимся рассмотрением диполь-дипольного взаимодействия:

$$H_{3n}(z_n - z_{n-1}) = P_n P_{n-1} \frac{\cos(\theta_n - \theta_{n-1})}{(d + z_n - z_{n-1})^3}, \quad (2)$$

где P_n – дипольный момент n -й боковой группы, d – расстояние между точками закрепления боковых групп на основной оси молекулы (размер мономерного звена).

Далее будем считать $P_n = P_{n-1} = P$. Для полимеров с одинаковыми боковыми группами это так. В ДНК энергия соответствующего взаимодействия больше при преобладании последовательностей $G - C$ пар оснований (молекула более стабильна) [15], нежели при преобладании последовательности $A - T$ пар. Поэтому целесообразно, как это часто делается при моделировании молекулы ДНК, ограничиться только $G - C$ или $A - T$ последовательностями.

Наконец, K_n – сумма кинетической энергии продольных движений и вращений боковой группы относительно основной цепи молекулы

$$K_n = \frac{(M_n^z)^2}{2I} + \frac{1}{2} M_n \dot{z}_n^2 = \frac{1}{2} I \dot{\theta}_n^2 + \frac{1}{2} M_n \dot{z}_n^2; \quad (3)$$

I и M – момент инерции и масса боковой группы, M_n^z – момент импульса боковой группы.

Строго говоря, гамильтониан (1) записан в гейзенберговском представлении, то есть операторы угла поворота $\theta_n(t)$ и момента импульса боковой группы $M_n^z(t)$ зависят от времени. Поэтому для получения уравнений движения используются определения производных данных операторов по времени:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \theta_n(t) = [\theta_n, H] = -\frac{i}{I} M_n^z = \frac{1}{I} \frac{\partial}{\partial \theta_n} \quad (4)$$

и

$$i \frac{\partial}{\partial t} M_n^z(t) = [M_n^z, H]. \quad (5)$$

Дифференцирование по t (4) с учетом (5) и явного вида оператора $M_n^z = i \partial / \partial \theta_n$ дает уравнение движения для θ_n . Более подробно данная процедура описана, например, в [16].

В результате, уравнение движения, определяющее конформационную динамику цепочки, получается из (1) в континуальном приближении в следующем виде:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = a_1 \sin y + a_2 \frac{\partial}{\partial x} \left[z(x, t) \frac{\partial y}{\partial x} \right] + a_3 \sin \frac{y}{2} - \sigma \frac{\partial y}{\partial t}, \quad (6)$$

$y = 2k\theta$, перенормированные координата вдоль продольного направления молекулы x и время t связаны с “реальными” координатой $\tilde{x} = nd$ и временем \tilde{t} соотношениями

$$t = 2\sqrt{\frac{Bk}{I}} \tilde{t}, \quad x = \frac{2\sqrt{Bdk}}{P} \tilde{x}.$$

Такая нормировка выбирается для выполнения условия $a_1 = 1$; $a_3 = B_1/2B$, $a_4 = 3/d$.

Последнее слагаемое в (6) не следует из гамильтониана, вводится феноменологически и описывает диссипативные процессы. Данное слагаемое описывает потери энергии на излучение при повороте боковой группы, обусловленные взаимодействием с “окружающей средой”, например, с другими полимерными молекулами. В полимерах, видимо, возможны и более сложные процессы потерь энергии, сопровождающие перестройку электронной структуры боковой группы при ее повороте. Физическая природа этих процессов и их влияние на конформационные переключения без учета продольных возбуждений подробно описаны в [5] для полиариленафталидов и в [17] для более сложных молекул. В данной работе ограничимся для краткости лишь одним указанным выше слагаемым.

Функция $z(x, t)$ (продольное отклонение точки присоединения боковой группы к основной цепи) определяет нелинейное возбуждение (солитон растяжения или сжатия), распространяющееся вдоль основной цепи молекулы. Например, для ДНК его параметры определяются упругими свойствами фосфатных мостиков.

Для точного описания динамики двухкомпонентной системы из гамильтониана (1) кроме уравнения (6) должно быть получено нелинейное уравнение для

$z(x, t)$, которое также содержит $y(x, t)$, то есть необходимо решать систему уравнений. Однако если предположить, что конформационное движение оказывает относительно слабое влияние на продольные возбуждения, то можно решать уравнение (6), подставляя в него зависимость $z(x, t)$, следующую из H_{2n} . Это предположение можно обосновать следующим образом. Влияние продольных движений на распространение конформационных переключений обусловлено зависимостью $H_{3n}(z_n - z_{n-1})$, которая и дает вклад в уравнение (6) в виде члена

$$a_2 \frac{\partial}{\partial x} \left[z(x, t) \frac{\partial y}{\partial x} \right].$$

Такое взаимодействие соседних боковых групп, естественно, чувствительно к изменению расстояния между ними. С другой стороны, повороты боковых групп относительно оси молекулы, каковыми являются конформационные переключения, мало влияют на упругие свойства молекулы вдоль оси. Так, например, $B-A$ переход в ДНК приводит к изменению скорости звука в продольном направлении с 3.5 км/с в B -форме до 3.19 км/с в A -форме [18].

В качестве $z(x, t)$ можно взять любое солитонное решение для нелинейной ангармонической цепочки. В данной работе рассмотрим влияние продольного возбуждения на примере

$$z(x, t) = -A \cosh^{-2}(\alpha x - \beta t + \gamma); \quad (7)$$

$A > 0$ соответствует локальному сжатию цепочки, $A < 0$ – локальному растяжению.

Выбор $z(x, t)$ в виде (7) обусловлен простотой данного выражения среди возможных решений. Действительно, солитоны сжатия или растяжения “колоколообразной” формы, наблюдающиеся в длинных полимерных молекулах, в зависимости от конкретного вида H_{2n} могут быть представлены в виде решения цепочки Тоды [6], в виде (7) (см., например, [7]), солитона в ангармонической цепочке модели Френкеля-Конторовой с учетом кубического ангармонизма взаимодействия соседних звеньев вдоль цепочки [8].

Уравнение движения принимает вид

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \sin y + a_3 \sin \frac{y}{2} - a_4 \frac{\partial}{\partial x} \left[\cosh^{-2}(\alpha x - \beta t + \gamma) \frac{\partial y}{\partial x} \right] - \sigma \frac{\partial y}{\partial t}, \quad (8)$$

где $a_4 = a_2 A$.

В случае дозвуковых солитонов односолитонные решения возмущенного уравнения синус-Гордона (8)

могут быть определены через решения невозмущенного уравнения синус-Гордона с зависящей от времени скоростью $u(t)$ [19]:

$$y = 4 \arctan \left(\exp \left(\frac{x - X(t)}{\sqrt{1 - u^2(t)}} \right) \right), \quad (9)$$

$$X(t) = \int_0^t u(t_1) dt_1 + x_0(t).$$

Знак “+” соответствует движению солитона ($y = (x \rightarrow -\infty) = 0$, $y = (x \rightarrow +\infty) = 2\pi$) в положительном направлении и знак “-” соответствует движению антисолитона ($y = (x \rightarrow -\infty) = 2\pi$, $y = (x \rightarrow +\infty) = 0$) в положительном направлении вдоль оси x .

Конформационная динамика определяется решениями системы уравнений для $u(t)$ и $X(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} &= \frac{a_3}{2} (1 - u^2)^{3/2} - a_4 \alpha (1 - u^2) \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sinh(\alpha z \sqrt{1 - u^2} + \alpha X - \beta t)}{\cosh^3(\alpha z \sqrt{1 - u^2} + \alpha X - \beta t)} \frac{1}{\cosh^2 z} dz - \\ &- \frac{a_4}{2} \sqrt{1 - u^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\cosh^2(\alpha z \sqrt{1 - u^2} + \alpha X - \beta t)} \times \\ &\times \frac{1}{\cosh^2 z} \left(1 - \frac{\exp z}{\cosh z} \right) dz - \sigma u (1 - u^2), \\ \frac{dX}{dt} &= u - a_4 \alpha u \sqrt{1 - u^2} \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sinh(\alpha z \sqrt{1 - u^2} + \alpha X - \beta t)}{\cosh^3(\alpha z \sqrt{1 - u^2} + \alpha X - \beta t)} \frac{z}{\cosh^2 z} dz - \\ &- \frac{a_4}{2} u \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\cosh^2(\alpha z \sqrt{1 - u^2} + \alpha X - \beta t)} \times \\ &\times \frac{z}{\cosh^2 z} \left(1 - \frac{\exp z}{\cosh z} \right) dz. \end{aligned} \quad (10)$$

Действительно, конформационное переключение цепочки описывается изменением во времени положения фронта переключающего импульса $X(t)$ и его скоростью $u(t)$. Результаты удобно представить в виде фазовых диаграмм.

На рис.1 показано влияние степени α сжатия ($a_4 > 0$) или растяжения ($a_4 < 0$) на динамику конформационного перехода. Как следует из (7), ширина солитона увеличивается с уменьшением значения α . Видно, что солитон сжатия влияет на скорость конформационного переключения лишь на небольшом отрезке цепи, затем скорость конформационного солитона выходит на свое равновесное значение

$$u_{eq} = \left[1 + \frac{4\sigma^2}{a_3^2} \right]^{-1/2}.$$

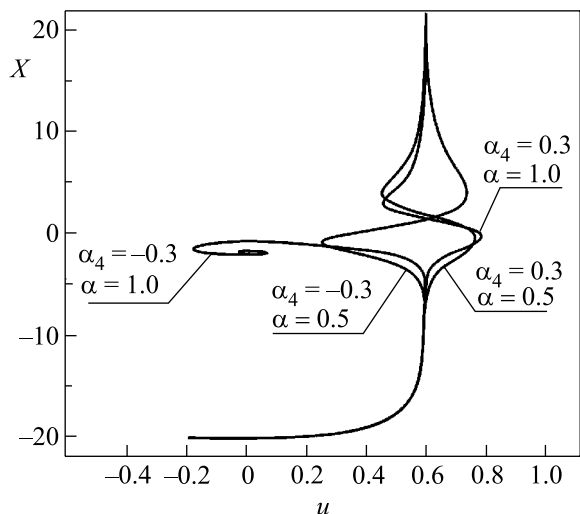


Рис.1. Фазовые портреты конформационных солитонов, образовавшихся в точке $X_0 = -20$ с начальной скоростью $u_0 = -0.2$ для нескольких значений параметров нелинейного продольного возбуждения: $a_4 = 0.3$ и $\alpha = 0.5$; $a_4 = -0.3$ и $\alpha = 0.5$; $a_4 = -0.3$ и $\alpha = 1$; $a_4 = 0.3$ и $\alpha = 1$. $\sigma = 0.2$

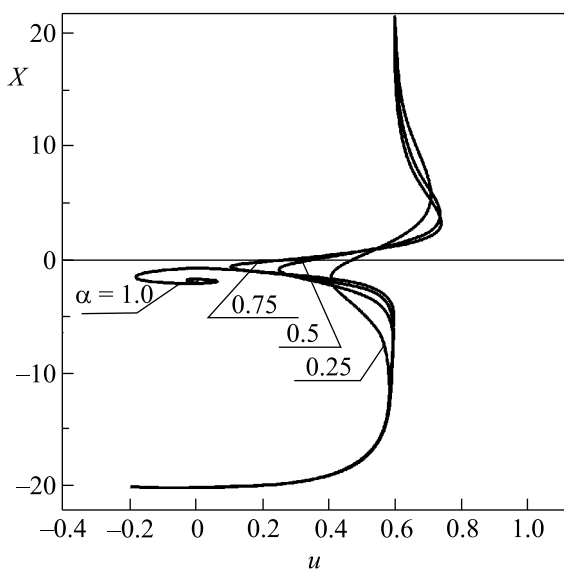


Рис.2. Фазовые портреты конформационных солитонов, образовавшихся в точке $X_0 = -20$ с начальной скоростью $u_0 = -0.2$ для нескольких значений α степени нелинейного продольного сжатия. $\sigma = 0.2$; $a_4 = -0.3$; $\beta \rightarrow 0$

Влияние солитона растяжения зависит от его ширины: достаточно узкий ($\alpha = 1$) является ловушкой для конформационного переключения, достаточно широкий ($\alpha = 0.5$) таковой не является. Здесь (рис.1) и далее рис.2,3,5 значение $\beta \rightarrow 0$ выбрано для наглядности представления фазовых портретов.

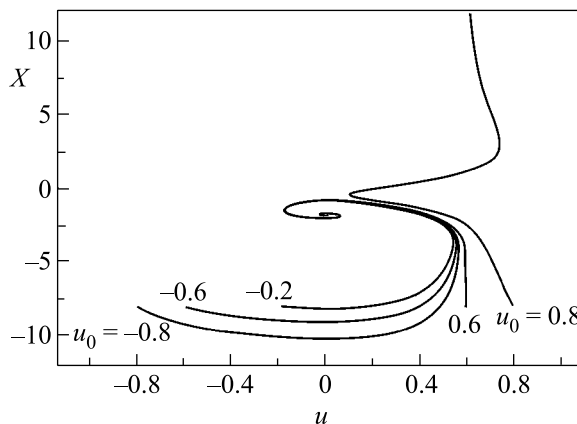


Рис.3. Фазовые портреты конформационных солитонов, образовавшихся в точке $X_0 = -8$ с начальными скоростями $u_0 = -0.8$; -0.6 ; -0.2 ; 0.6 ; 0.8 . $\alpha = 1$; $a_4 = -0.3$; $\sigma = 0.2$; $\beta \rightarrow 0$

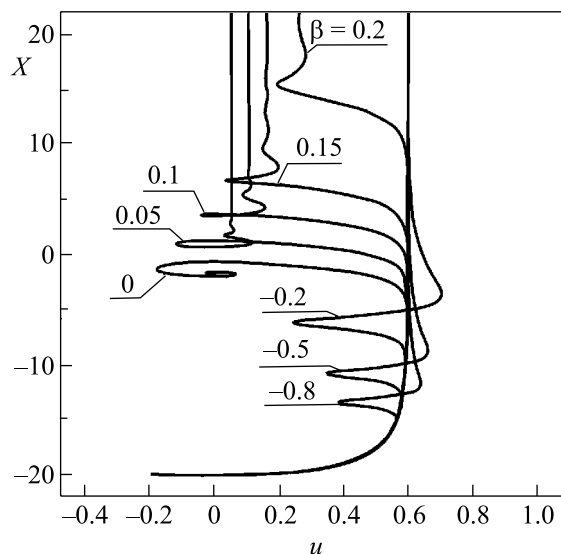


Рис.4. Фазовые портреты конформационных солитонов, образовавшихся в точке $X_0 = -20$ с начальной скоростью $u_0 = -0.2$ для нескольких значений β скорости распространения нелинейного продольного возбуждения. $\alpha = 1$; $\sigma = 0.2$; $a_4 = -0.3$

Более подробно влияние степени продольного растяжения α на конформационные переходы показано на рис.2. В отличие от рис.1,2, на которых показана картина прохождения конформационных переходов одинаковой скорости через солитоны растяжения или сжатия с различными параметрами, на рис.3 показано влияние скорости конформационного солитона к началу его взаимодействия с продольным возбуждением. Только солитоны с достаточно высокой скоростью к моменту столкновения (на рисунке это

$u_0 = 0.8$) преодолевают область растяжения, остальные претерпевают захват.

На рис.4 показан захват конформационных солитонов участками продольного растяжения, движущимися с различными скоростями ($u_{\text{long}} = \beta/\alpha$). При этом конформационное переключение начинает двигаться не со своей равновесной скоростью u_{eq} , а со скоростью u_{long} . Таким образом, динамика конформационного переключения определяется фактически не характеристиками “внутренней” конформационной подсистемы, а параметрами “внешней” подсистемы, связанной с продольными движениями.

Наконец, на рис.5 показано влияние диссипативных процессов на динамику конформационных пере-

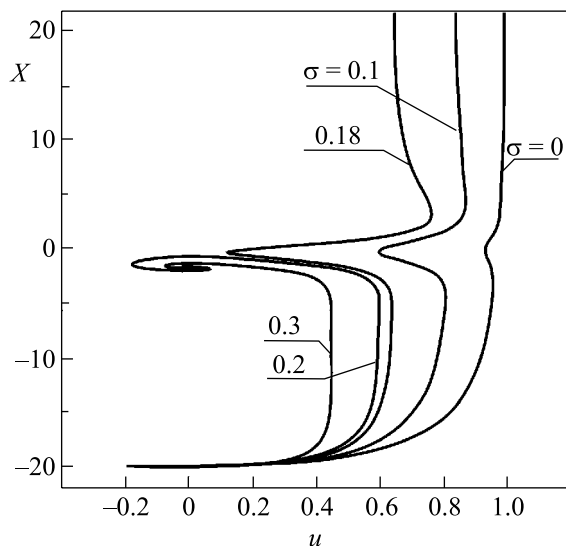


Рис.5. Фазовые портреты конформационных солитонов, образовавшихся в точке $X_0 = -20$ с начальной скоростью $u_0 = -0.2$ для нескольких значений σ коэффициента диссипации. $\alpha = 1$; $a_4 = -0.2$; $\beta \rightarrow 0$

ключений. При прочих равных параметрах конформационного солитона и продольного возбуждения существует пороговое значение коэффициента диссипации σ_* : только при $\sigma > \sigma_*$ участок продольного растяжения молекулы становится ловушкой для конформационного солитона.

Таким образом, представленный подход позволяет проследить влияние каждого параметра нелинейных

продольных движений (α, β, A), а также коэффициента потерь энергии при конформационном переходе σ и разности энергий устойчивых конформационных состояний a_3 на динамику конформационных переключений. Показано, что при определенных условиях продольные возбуждения являются для конформационных солитонов ловушкой и их движение определяется свойствами молекулы в продольном направлении.

1. S. W. Englander, N.R. Kallenbach, A.J. Heeger et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **77**, 7222 (1980).
2. S. Yomosa, Phys. Rev. A **27**, 2120 (1983).
3. S. Yomosa, Phys. Rev. A **30**, 474 (1984).
4. О. А. Пономарев, Е. С. Шиховцева, ЖЭТФ **107**, 637 (1995).
5. Е. С. Шиховцева, О. А. Пономарев, Письма в ЖЭТФ **64**, 468 (1996).
6. V. Muto, P. S. Lomdahl, and P. L. Chrietiansen, Phys. Rev. A **42**, 7452 (1990).
7. Л. И. Маневич, А. В. Савин, В. В. Смирнов и др., УФН **164**, 937 (1994).
8. Л. И. Маневич, А. В. Савин, ЖЭТФ **107**, 1269 (1995).
9. С. А. Беклемишев, В. Л. Клочихин, Письма в ЖЭТФ **60**, 99 (1994).
10. S. Hanlon, Biochem. Biophys. Res. Commun. **32**, 861 (1966).
11. H. DeVoe and I. Tinoco, J. Mol. Biol. **4**, 500 (1962).
12. J. Sponer, J. Leszczynski, and P. Hobza, J. Mol. Struct. (Theochem.) **573**, 43 (2001).
13. V. I. Poltev and N. V. Shulyupina, J. Biomol. Struct. Dyn. **3**, 739 (1986).
14. J. Sponer, J. Leszczynski, and P. Hobza, J. Phys. Chem. **100**, 5590 (1996).
15. R. L. Ornstein, R. Rein, D. L. Breen et al., Biopolymers **17**, 2341 (1978).
16. Е. С. Шиховцева, *Нелинейные задачи квантовой механики в физике макромолекул*, Уфа: Гилем, 2002.
17. Е. S. Shikhovtseva, Physica A **349**, 421 (2005).
18. S. M. Lindsay, J. Powell, In: *Structure and Dynamics Nucleic Acids and Proteins*, Eds. E. Clementi and R.H. Sarma, Adenine Press, New York, 1983, pp. 241–259.
19. D. W. McLaughlin and A. C. Scott, Phys. Rev. A **18**, 1652 (1978).