

Ю. А. ТАРАН, Л. Б. СТРОГАНОВ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДА ПОРЯДОК — БЕСПОРЯДОК В СИСТЕМЕ ДВУХ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МАКРОМОЛЕКУЛ

(Представлено академиком Б. А. Долгополом 13 VI 1974)

Поворотной-измерная модель в той форме, которая использована рядом авторов для машинной имитации динамических свойств решеточных цепей (¹⁻³), может быть направлена на изучение кинетики конформационных переходов. Нами проведена машинная имитация перехода порядок — беспорядок в системе двух непересекающихся цепей на простой кубической решетке. Помимо учета исключенного объема, мы вводим межцепные взаимодействия.

Модель. Имеются две непересекающиеся цепи на простой кубической решетке с одинаковым числом звеньев $N-1$. Будем говорить о контакте, когда i -й узел первой цепи находится на расстоянии, равном длине звена, от j -го узла второй цепи. Число контактов во всей системе в момент времени t обозначим $Z(t)$. Будут рассмотрены два варианта разупорядочения. В варианте I разупорядочение может идти только с концов. В этом случае в качестве начальной конформации всей системы выбираются полностью вытянутые вдоль оси X параллельные цепи с числом контактов $Z(0) = N$ (рис. 1). Вариант II предполагает, что разупорядочение может начаться с любого узла цепи. Начальное число контактов $Z(0)$ в этом случае также равно N (рис. 1).

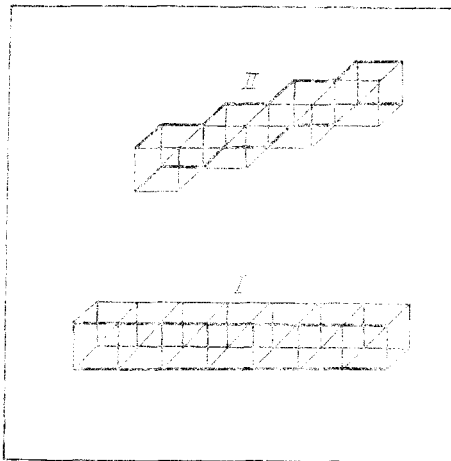


Рис. 1. Начальные конформации в вариантах I и II

Движение цепей, как и в работе Вердые (⁴), осуществляется за счет совместимых с решеткой перескоков кинетических единиц, состоящих из двух связанных звеньев. Концевые звенья при перемещении занимают с равной вероятностью одно из свободных мест.

Цепи предполагаются взаимодействующими. Взаимодействие локализуется в контактах. Механизм подвижности изменяется при этом следующим образом. Если узел кинетической единицы одной цепи находится в контакте с узлом другой цепи, то вероятность перескока изменяется множителем $\exp(-nU)$, где n — число контактов, а U — параметр взаимодействия. Таким образом, предполагается, что при наличии контактов барьер, преодолеваемый кинетической единицей при перемещении, изменяется на величину $kTnU$ (kT — фактор Больцмана).

За разупорядочением системы мы наблюдаем с помощью построения кинетических кривых изменения линейных размеров, вернее отношения $\langle H(t) \rangle / H(0)$, где $H(t)$ — проекция вектора расстояния между концами одной из цепей на ось X , а угловые скобки означают усреднение по на-

бору кинетических кривых $H(t)$. Кроме того, строились кинетические кривые изменения числа контактов $\langle Z(t) \rangle / Z(0)$ и доли транс-участков в одной из цепей $\langle TR(t) \rangle$. Транс-участком будет называться пара связанных звеньев, направленных в одну сторону. Все кинетические кривые получены на временном интервале, составляющем N^3 или кратное число попыток к перескоку или циклов. Временной интервал разбивался на 128 позиций, т. е. каждая кинетическая кривая содержит 128 точек. Для усреднения брались 1000 реализаций кинетических кривых.

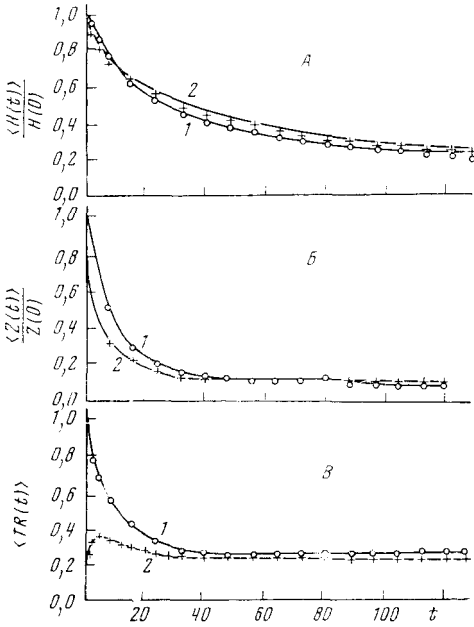


Рис. 2

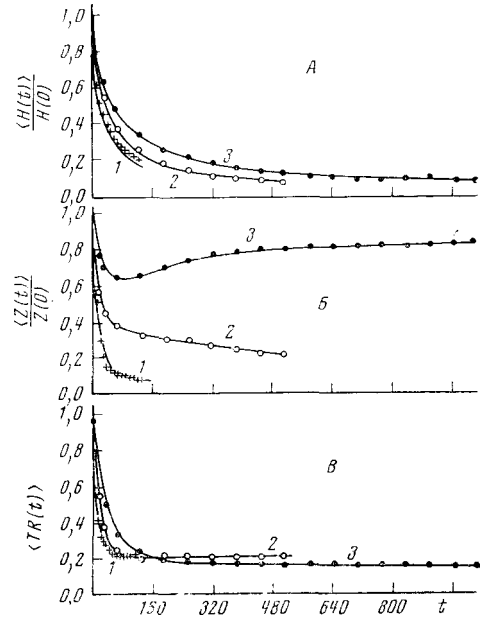


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые проекции вектора расстояния между концами $\langle H(t) \rangle / H(0)$ (А), полного числа контактов $\langle Z(t) \rangle / Z(0)$ (Б) и доли транс-участков $\langle TR(t) \rangle$ (В) для вариантов I и II (1, 2). Здесь и на рис. 3 t в единицах $N^3/128$ циклов; $N=16$

Рис. 3. Кинетические кривые проекции вектора расстояния между концами $\langle H(t) \rangle / H(0)$ (А), полного числа контактов $\langle Z(t) \rangle / Z(0)$ (Б) и доли транс-участков $\langle TR(t) \rangle$ (В) в зависимости от параметра взаимодействия U . 1 - $U=0,0$; 2 - $U=0,5$; 3 - $U=1,0$, $N=16$

Кинетика. На рис. 2 приведены кинетические кривые $\langle H(t) \rangle / H(0)$, $\langle Z(t) \rangle / Z(0)$ и $\langle TR(t) \rangle$ для обоих вариантов I и II. Здесь $N=16$, но вид кривых не меняется с ростом N . Видно, что изменение линейных размеров при разупорядочении слабо зависит от способа расщепления (с концов или с любого места цепи). Поскольку в варианте II на малых временах практически каждая попытка перескока приводит к разрыву контакта, то и начальная скорость исчезновения контактов в этом случае больше, чем в варианте I. Это иллюстрирует рис. 2Б. С ростом времени это различие пропадает и, начиная с некоторого t , дальнейшее поведение цепей перестает зависеть от начальных условий. Доля транс-участков $\langle TR(t) \rangle$ за это же время достигает предельного значения, близкого к равносному для непересегающихся цепей на простой кубической решетке, $\approx 0,22$ (1).

Влияние межцепного взаимодействия на кинетику расщепления мы изучали в варианте I для цепей с $N=16$ и $N=40$. Поведение цепей различной длины отличается только значениями числовых характеристик,

о которых речь пойдет ниже, поэтому мы ограничимся иллюстрацией для цепей с $N=16$. На рис. 3 приведены семейства кинетических кривых $\langle H(t) \rangle / H(0)$, $\langle Z(t) \rangle / Z(0)$ и $\langle TR(t) \rangle$ для систем, отличающихся параметром взаимодействия U . Как и следовало ожидать, скорость изменения линейных размеров падает с ростом U (рис. 3А). Предельное значение $\langle TR(t) \rangle$ при $U=1$ ниже, чем для меньших U (рис. 3В). Если при $U=0$ и $U=0,5$ число контактов в системе монотонно падает (рис. 3Б), то при $U=1$ на кривой $\langle Z(t) \rangle / Z(0)$ имеется минимум, после которого число контактов монотонно возрастает. Таким образом, при $U=1$ или иначе, когда высота барьера, связанного с единичным контактом равна kT , наблюдается «агрегация» цепей. «Агрегация» сопровождается уменьшением линейных размеров цепей и увеличением степени их свернутости.

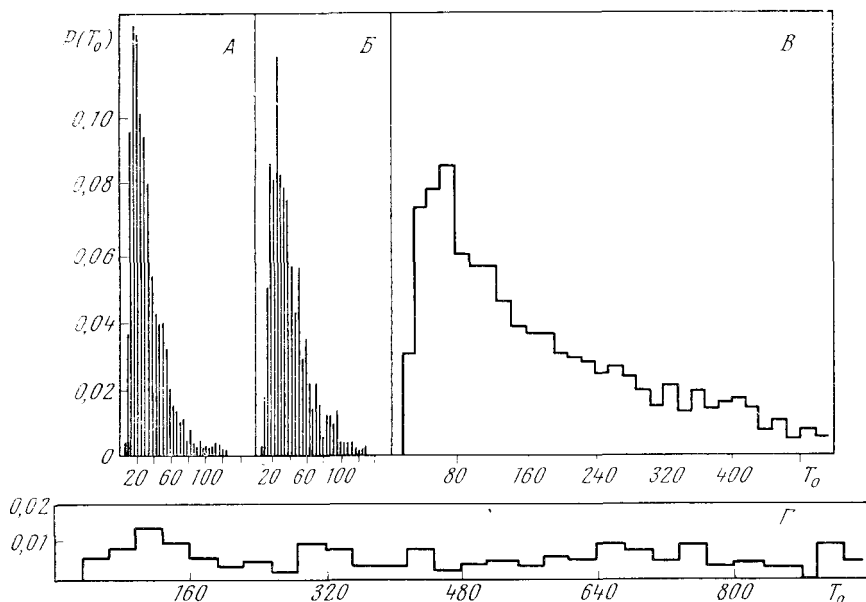


Рис. 4. Гистограммы распределений по временам расщепления $P(T_0)$ в зависимости от параметра взаимодействия U . А — $U=0,0$; Б — $U=0,2$; В — $U=0,5$; Г — $U=1,0$. T_0 выражено в единицах $N^3/128$ циклов

Числовые характеристики перехода. Мы имеем возможность оценить среднее время расщепления $\langle T_0 \rangle$ или время, за которое впервые полностью исчезают все контакты в системе. В момент T_0 мы рассчитываем также долю транс-участков $\langle TR_0 \rangle$, которая служит показателем степени порядка системы в момент расщепления. Эти величины и их дисперсии приведены в табл. 1 как для цепей с различным числом звеньев, так и для системы с вариацией параметра взаимодействия U . Времена $\langle T_0 \rangle$ приведены в единицах, кратных N циклам.

Величины $\langle TR_0 \rangle$ значительно превышают равновесное значение 0,22; это говорит о большой степени упорядочения цепей в момент расщепления. Интересно, что дисперсии $(\langle TR_0^2 \rangle - \langle TR_0 \rangle^2)^{1/2}$ в варианте II существенно меньше, чем в варианте I. С ростом N величины $\langle TR_0 \rangle$ также растут. Наоборот, с ростом параметра взаимодействия U степень упорядочения при расщеплении падает.

Гистограммы распределений по временам расщепления, $P(T_0)$ для разных U и $N=16$ приведены на рис. 4. Несмотря на значительное уширение распределений с ростом U первые моменты, $\langle T_0 \rangle$ имеют смысл вплоть до $U=0,5$. Когда $U=1$, вероятность расщепления становится очень малой, происходит, как отмечалось, «агрегация» и $\langle T_0 \rangle$ становятся неопределенными.

Таблица 1

Средние времена расщепления $\langle T_0 \rangle$ и доли транс-участков $\langle TR_0 \rangle$ в момент расщепления в зависимости от числа узлов цепи N и в зависимости от параметра взаимодействия U

	Число узлов N				
	16	24	32	40	48
Вариант I					
$\langle T_0 \rangle$	66,2	137	222	313	
$(\langle T_0^2 \rangle - \langle T_0 \rangle^2)^{1/2}$	40,4	94,5	170	141	
$\langle TR_0 \rangle$	0,300	0,354	0,371	0,428	
$(\langle TR_0^2 \rangle - \langle TR_0 \rangle^2)^{1/2}$	0,117	0,109	0,108	0,110	
Вариант II					
$\langle T_0 \rangle$	61,0	108	180		307
$(\langle T_0^2 \rangle - \langle T_0 \rangle^2)^{1/2}$	43,2	75,0	138		134
$\langle TR_0 \rangle$	0,260	0,300	0,340		0,380
$(\langle TR_0^2 \rangle - \langle TR_0 \rangle^2)^{1/2}$	0,100	0,067	0,052		0,042
	Параметр взаимодействия U				
	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0
При $N = 16$					
$\langle T_0 \rangle$	66,2	78,4	96,2	337	—
$(\langle T_0^2 \rangle - \langle T_0 \rangle^2)^{1/2}$	40,4	43,2	57,4	238	—
$\langle TR_0 \rangle$	0,300	0,281	0,254	0,215	0,210
$(\langle TR_0^2 \rangle - \langle TR_0 \rangle^2)^{1/2}$	0,117	0,120	0,105	0,070	0,052
При $N = 40$					
$\langle T_0 \rangle$	313	387	540	2470	
$(\langle T_0^2 \rangle - \langle T_0 \rangle^2)^{1/2}$	141	176	206	1060	
$\langle TR_0 \rangle$	0,428	0,381	0,355	0,286	
$(\langle TR_0^2 \rangle - \langle TR_0 \rangle^2)^{1/2}$	0,110	0,099	0,081	0,063	

Задачи, подобные рассмотренной выше, возникает часто. Достаточно указать на проблему распутывания ДНК, плавление упорядоченных макромолекулярных структур и пр. Найденные нами зависимости средних времен расщепления от числа звеньев в цепях (табл. 1) не противоречат многим экспериментальным данным по ДНК⁽¹⁾, а сохранение упорядочения в момент расщепления, обнаруженное в модели, также укладывается в рамки современных представлений о конформационных переходах в двутяжевых структурах.

Большой интерес представляет постановка в рамках предложенной модели обратной задачи: имитация упорядочения системы двух взаимодействующих цепей. Результат, полученный нами в случае взаимодействия с параметром $U=1$, уже говорит о том, что при данном выборе способа взаимодействия (по всей координационной сфере) происходит запутывание цепей и сокращение их средних размеров по сравнению со средними при $U=0$. Ясно, что конечные структуры на больших временах и кинетические характеристики обратных переходов будут в большей или меньшей степени зависеть от способа взаимодействия. Модель позволяет достаточно просто провести соответствующие оценки.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. H. Verdier, J. Chem. Phys., v. 45, 2122 (1966). ² D. E. Kranbuehl, P. H. Verdier, J. Chem. Phys., v. 56, 3145 (1972). ³ Ю. А. Таран, Высокомолек. соед., А13, 2020 (1971). ⁴ H. R. Massie, B. H. Zimm, Biopolymers, v. 7, 475 (1965).