

УДК 541.64:539.199

К ТЕОРИИ twist-КОНФОРМОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В СПИРАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ МАКРОМОЛЕКУЛ¹

© 2000 г. А. Ф. Клинички

Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки
394087 Воронеж, ул. Мичурина, 1

Поступила в редакцию 28.12.1999 г.
Принята в печать 07.02.2000 г.

Рассмотрена задача о twist-конформонах в спиральных структурах макромолекул, локально формирующих упорядоченную структуру. Появление термодинамически равновесных спиральных структур можно рассматривать как результат взаимодействия электронной подсистемы с крупномасштабными деформациями кручения цепи макромолекулы. Найдены волновая функция, энергия основного состояния, коэффициент диффузии, подвижность и закон дисперсии twist-конформона для макромолекулы ДНК в В-форме. Показано, что спираль макромолекулы ДНК может быть аппроксимирована системой twist-конформонов, локально задающих параметры спирали в системе комплементарных оснований.

Для описания динамики электронов в макромолекулах со спиральными конформациями, в геликоидальных магнитных структурах и в холестерических жидких кристаллах необходимо учитывать упругую энергию деформаций кручения. При взаимодействии электронов с деформацией появляется полярон – элементарное возбуждение, возникающее в общем случае как результат взаимодействия ферми-частицы с бозонами. Это может быть, например, электрон проводимости в приближении Хартри-Фока, “одетый” облаком фононов или магнонов. Для конденсированного состояния бозоны соответствуют определенной деформации структуры (для фононов – это искажение решетки, для магнонов – изменение распределения спиновой плотности). Ранее поляронный эффект исследовали для электрона, взаимодействующего с акустическими, оптическими и полярными фононами, которые характеризуют в общем случае деформации сжатия (растяжения) или сдвига. В настоящей работе рассмотрена задача о поляронах в спиральных структурах. Следуя терминологии Волькенштейна [1], в спиральных макромолекулах эти возбуждения можно назвать twist-конформонами².

Twist-конформоны обладают одной особенностью, которая качественно отличает их от других видов элементарных возбуждений. Дело в том, что twist-конформоны локально формируют упорядоченную структуру в виде спирали, поэтому можно ожидать, что динамика этих возбуждений определяет микроскопическую картину переходов клубок–спираль. Этот структурный переход может быть инициирован twist-конформонами при их большой концентрации в макромолекуле. Twist-конформонные возбуждения, возможно, играют также определенную роль при формировании мезофазного состояния в гибкоцепных полидиаликлизоксанах. Например, мезофаза полидиэтилсилоксана считается разновидностью ЖК-состояния [2–4], в котором роль мезогенных участков выполняют спирализованные участки цепей [5]. Хорошо известно также, что регулярные макромолекулы должны кристаллизоваться в виде спиралей [6], поэтому twist-конформоны могут проявляться и как элементарные возбуждения в макромолекулярных кристаллах.

Далее будем проводить обсуждение применительно к макромолекулам ДНК в В-форме, проблема элементарных возбуждений в которых на микроскопическом уровне в последнее время интенсивно обсуждается в литературе. В работе [7] анализировались бризинг-модели (breathing), в работах [8, 9] изучалась модель макромолекулы

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международной соросовской программы образования в области точных наук (ISSEP) (грант d99-241).

² Twist – кручение (англ.).

ДНК как анизотропной упругой нити, вдоль которой расположены двухуровневые системы, отвечающие водородным связям. Поляронную модель для макромолекул рассматривали в работе [10]; метод функций Грина в проблеме конформона развивали в работах [11, 12]. Отметим, что в В-форме макромолекулы ДНК энергия деформации закручивания в паре комплементарных оснований равна нулю, поэтому необходимо учитывать лишь деформации кручения, приводящие к крупномасштабной структуре двойной спиралей.

В работе [13] спиральная и тороидальная структуры макромолекулы ДНК были результатом воздействия внешнего врачающего момента на анизотропную упругую нить. Такие структуры можно назвать динамическими. Простой пример дает траектория движения заряженной частицы во внешнем магнитном поле. В отличие от динамических образований теория twist-конформонов позволяет объяснить появление термодинамически равновесных спиральных структур, исходя из внутренних взаимодействий в макромолекуле, а именно, как результат взаимодействия электронной подсистемы с крупномасштабными деформациями кручения, т.е. как конкретная реализация электронно-конформационного взаимодействия [14]. Ранее рассматривали взаимовлияние водородных связей с персистентной упругостью макромолекулы [9, 15–17], которое проявлялось как смягчение молуля изгибной упругости. В данной работе такое взаимовлияние учитывали как полярный эффект в спиральной структуре макромолекулы. Не останавливаясь подробно на особенностях этой структуры, отметим необходимые для построения теории экспериментальные данные.

Двойная спираль ДНК в В-форме имеет шаг 34.6 Å, при этом на один виток спиралей приходится 10 оснований, а расстояние между основаниями вдоль оси спиралей (микромасштаб) равно 3.46 Å; диаметр спиралей $2R = 22$ Å, персистентная длина (мезомасштаб) – 500 Å [18].

Энергия взаимодействия уотсон-криковской пары комплементарных оснований в плоскости, перпендикулярной оси макромолекулы (энергия водородных связей), составляет 28.2 кДж/моль. Метод полевой масс-спектроскопии [19] позволяет определить энталпии взаимодействия оснований АТ (54.0 кДж/моль) и GC (87.9 кДж/моль) [20], при этом число водородных связей в этих основаниях равно соответственно двум и трем. Величина 28.2 кДж/моль – это среднее значение энталпии взаимодействия, приходящееся на одну водородную связь.

Энергия межплоскостных (вертикальных или стэкинг) взаимодействий оценивается как 14.2 кДж/моль по методу ДСК и как 42.7 кДж/моль по результатам оптических измерений.

Цель настоящей работы – развитие теории twist-конформонов, в рамках которой энергия взаимодействия комплементарных оснований (как величина водородных связей, так и энергия разрушения стэкинга) и параметры спиралей макромолекулы взаимосвязаны. Эта связь характеристик макромолекулы на микромасштабе (электронная подсистема) с параметрами на мезомасштабе (деформации кручения) определяется полярным эффектом. Теория twist-конформонов позволяет объяснить расхождение данных по термодинамике разрушения стэкинга, полученных методом ДСК и оптическими методами.

ЭНЕРГИЯ НЕПОДВИЖНОГО twist-КОНФОРМОНА

Twist-конформон представляет собой элементарное возбуждение, появляющееся как результат взаимодействия электронной подсистемы с крупномасштабными деформациями кручения цепи макромолекулы. Как и для любого нерелятивистского квантового объекта, свойства twist-конформона определяются его волновой функцией. Необходимое условие существования twist-конформона как квазичастицы состоит в том, чтобы энергия его основного состояния была отрицательной.

Рассмотрим, следуя работе [21], вариационный метод для нахождения энергии основного состояния неподвижного twist-конформона. Эта величина определяется из условия минимума функционала

$$E\{\psi, w\} = K_e + U_{lat} + U_{e-lat}, \quad (1)$$

где кинетическая энергия электрона, движущегося вдоль оси z (оси спирали)

$$K_e = \frac{\hbar^2}{2m} \int \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 dz,$$

энергия упругой деформации кручения

$$U_{lat} = \frac{\beta}{2} \int w^2(z) dz,$$

энергия взаимодействия в приближении деформационного потенциала

$$U_{e-lat} = -\sigma \int |\psi(z)|^2 w(z) dz$$

Деформацию кручения $w(z)$ можно задавать или через угол кручения τ , как в теории упругости,

или, как в физике жидких кристаллов, через производную $d\phi/dz$ угла ϕ , определяющего направление вектора главной нормали $\mathbf{n}(s) = (\cos\phi(z), \sin\phi(z), 0)$ кривой $\mathbf{r}(s)$, при этом

$$\frac{d^2\mathbf{r}}{ds^2} = \mathbf{n} \cdot \left| \frac{d^2\mathbf{r}}{ds^2} \right|$$

В спиральной конформации вектор \mathbf{n} вращается вокруг оси спирали, так что при $w(z) = \text{const}$ получаем спираль с постоянным шагом. Необходимые формулы связи между этими двумя описаниями приведены в Приложении А. Следуя второму способу, полагаем

$$w(z) = \frac{d\phi}{dz}$$

и определяем размерность упругого модуля и константы деформационного взаимодействия $[\beta] = [\sigma] = \text{эрг см}$. Для ковалентных кристаллов величина σ оценивается как 10^{-11} эрг \AA . Такую же величину имеет упругий модуль β (см. Приложение А).

Окончательно получаем следующее выражение для функционала энергии:

$$E\{\psi, \phi\} = \int dz \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 - \sigma |\psi(z)|^2 \frac{d\phi}{dz} + \frac{\beta}{2} \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 \right] \quad (2)$$

Минимизация $E\{\psi, \phi\}$ по ϕ определяет формулу связи деформации кручения с электронным распределением в twist-конформоне

$$\frac{d\phi}{dz} = \frac{\sigma}{\beta} |\psi(z)|^2 \quad (3)$$

Подстановка формулы (3) в уравнение (2) приводит к выражению для энергии

$$E\{\psi\} = \int dz \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 - \frac{\sigma^2}{2\beta} |\psi(z)|^4 \right],$$

минимизация которого определяет волновую функцию $\psi(z)$ и энергию основного состояния twist-конформона E_0 . Для вариационного расчета выбираем функцию вида

$$\psi(z) = \left(\frac{\alpha}{2} \right)^{1/2} \frac{1}{\text{ch}(\alpha z)}$$

Как показано в Приложении В (формула (B.4)), именно такой зависимостью от координат характеризуется распределение электронной плотности в неподвижном twist-конформоне при точном решении задачи. Прямое вычисление приводит к следующему значению параметра α , характери-

зующему пространственную протяженность электронного облака:

$$\alpha = \frac{m\sigma^2}{2\beta\hbar^2} \quad (4)$$

Энергия основного состояния twist-конформона определяется суммой трех слагаемых

$$E_0 = -\frac{1}{24} \frac{m\sigma^4}{\beta^2 \hbar^2} \quad (5)$$

$$K_e = \frac{1}{24} \frac{m\sigma^4}{\beta^2 \hbar^2}, \quad U_{lat} = \frac{1}{12} \frac{m\sigma^4}{\beta^2 \hbar^2}, \quad U_{e-lat} = -\frac{1}{6} \frac{m\sigma^4}{\beta^2 \hbar^2}$$

Отметим, что энергия электронной подсистемы равна

$$E_e = K_e + U_{e-lat} = -\frac{1}{8} \frac{m\sigma^4}{\beta^2 \hbar^2}$$

Эта величина имеет смысл энергии активации для электронных процессов при оптических методах исследования. Как и для обычного полярона, выполняется соотношение $|E_0| : |E_e| = 1 : 3$, указывающего на различие энергий активации при термической диссоциации и фотоэффекте twist-конформона. С этим же различием связано, по нашему мнению, расхождение данных по термодинамике разрушения стэкинга, полученных методом ДСК и оптическими методами.

Деформация кручения в twist-конформоне неоднородна

$$\frac{d\phi}{dz} = \frac{\sigma\alpha}{2\beta} \frac{1}{\text{ch}^2(\alpha z)}$$

При этом шаг спирали в центре twist-конформона равен

$$H = \frac{4\pi\beta}{\sigma\alpha} \quad (6)$$

Используя формулы Приложения А, можно найти компоненты вектора смещений и далее стандартным образом тензор деформаций и тензор напряжений. В данной работе они не используются, поэтому их явный вид не приводится.

Электрон движется в деформационном потенциале

$$U_e = -\frac{\sigma^2}{\beta} |\psi(z)|^2 = -\frac{\sigma^2\alpha}{2\beta \text{ch}^2(\alpha z)},$$

частота колебаний электрона вблизи положения равновесия в гармоническом приближении равна

$$\omega_e = \sigma\alpha(\alpha/\beta m)^{1/2}$$

Протон движется вдоль оси z в потенциале, индуцированном twist-конформоном,

$$U_p = -e^2 q_i |\psi(z)|^2 = -\frac{e^2 q_i \alpha}{2 \operatorname{ch}^2(\alpha z)},$$

частота колебаний протона в гармоническом приближении равна

$$\omega_p = e\alpha(q_i\alpha/m_p)^{1/2}$$

Доля электронной плотности q_i на протоне, участвующем в формировании водородной связи, определяет величину потенциальной энергии U_p в плоскости $z = 0$ (энергию водородных связей):

$$E_{hyd} = -e^2 q_i \alpha / 2$$

Эта формула отражает тот факт, что основной вклад в энергию водородных связей оснований в макромолекуле ДНК вносит электростатическая энергия протона, которая приблизительно составляет для пары АТ -50.2 кДж/моль и для ГС -71.1 кДж/моль. Обсудим теперь конкретные значения параметров модели применительно к макромолекуле ДНК в В-форме.

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ

Свойства twist-конформона зависят от трех параметров теории: двух упругих модулей β и σ и доли электронной плотности q_i . Найдем эти параметры для нативной В-формы ДНК. Примем равными энергию основного состояния twist-конформона E_0 из выражения (5) энергии термического распада в методе ДСК

$$\frac{1}{24} \frac{m\sigma^4}{\beta^2 \hbar^2} = 14.2 \text{ кДж/моль},$$

шаг спирали в центре twist-конформона из формулы (6) равным шагу спирали ДНК (с α из выражения (4))

$$\frac{4\pi\beta}{\sigma\alpha} = 4\pi \frac{2\beta^2 \hbar^2}{m\sigma^3} = 34.6 \text{ \AA}$$

и величину E_{hyd} экспериментальному значению энергии водородных связей

$$e^2 q_i \alpha / 2 = e^2 q_i m \sigma^2 / 4 \beta \hbar^2 = 28.2 \text{ кДж/моль}$$

В результате получаем

$$\beta = 0.733 \times 10^{-19} \text{ эрг см} = 441 \text{ кДж/моль \AA}$$

$$\beta = 0.781 \times 10^{-19} \text{ эрг см} = 470 \text{ кДж/моль \AA} \quad (7)$$

$$q_i = 0.119$$

Значения упругих модулей, найденные для 298 К, соответствуют оценкам работ [9, 13]. Величину q_i можно сравнить с данными квантово-химического расчета для каждой водородной связи в парах АТ и ГС. Для пары оснований АТ расчет [22] дает (значения величин q приведены в скобках):

$$\text{NH-O}(0.121); \text{N-HN}(0.114)$$

Для ГС:

$$\text{O-HN}(0.102); \text{NH-N}(0.108); \text{NH-O}(0.102)$$

Согласие q_i со средним значением $q_{\text{theory}} = 0.109$ следует считать очень хорошим.

Используя эти значения для параметров теории, можно рассчитать целый ряд других величин, характеризующих молекулу ДНК, и сравнить полученные данные с экспериментом (далее значения параметров будут рассчитаны для 298 К).

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ МОДЕЛИ

1. В рамках модели существует универсальное соотношение между энергией водородных связей E_{hyd} , энергией стэкинг-взаимодействий E_{st} и долей электронной плотности q_i :

$$\frac{E_{hyd}^2}{E_{st} q_i^2} = \frac{me^4}{2\hbar^2} = 1312 \text{ кДж/моль}$$

Отсюда энергия стэкинг-взаимодействий E_{st} есть величина

$$E_{st} = \frac{2\hbar^2 E_{hyd}^2}{me^4 q_i^2} = 42.7 \text{ кДж/моль}$$

2. Перsistентная длина l_p связана с модулем β

$$l_p = \frac{3\beta}{k_B T} = 535 \text{ \AA}$$

Экспериментальное значение равно $l_{p,\text{exp}} = 500 \text{ \AA}$.

3. Температурная зависимость упругого модуля (эрг см/К) имеет вид

$$\beta = 0.25 \times 10^{-21} T,$$

что совпадает с температурной зависимостью равновесного модуля для сетчатых эластомеров. "Сетчатая" структура в В-форме макромолекулы ДНК образована поперечными водородными связями в

параллельных плоскостях комплементарных оснований.

4. Температура T_m , при которой радиус локализации twist-конформона $r_0 = 1/\alpha$ становится равным межплоскостному расстоянию d , соответствует началу разрушения спиральной структуры, т.е. фактически является температурой плавления макромолекулы ДНК:

$$\frac{2(0.73319 \times 10^{-19}/298)T_m \hbar^2}{m\sigma^2} = d$$

Находим следующее выражение для температуры плавления:

$$T_m = 0.46 \times 10^{-3} \sigma^2 (\text{кДж/моль } \text{\AA})d(\text{\AA}) = \\ = 351 \text{ К} = 78^\circ\text{C}$$
(8)

Экспериментальные значения температуры плавления зависят от процентного содержания пар оснований AT и GC и лежат в интервале от 69 (поли-AT) до 110°C (поли-GC). Следует отметить, что формула (8) может быть использована для оценки температуры плавления в общем случае в методе атомных постоянных [23].

5. Найдем температуру T_i , при которой энергия связи twist-конформона становится равной энергии теплового движения:

$$\frac{3}{2}k_B T_i = \frac{1}{24} \frac{m\sigma^4}{\beta^2 \hbar^2}$$

При учете температурной зависимости упругого модуля β получаем

$$T_i = 7.39(\sigma^4 (\text{кДж/моль } \text{\AA}) / \beta^2 (\text{кДж/моль } \text{\AA}))^{1/3} = \\ = 466 \text{ К}$$

При температурах $T > T_i$ twist-конформоны в макромолекулах ДНК не образуются.

6. Скорость движения twist-конформона v_k , определяемая прыжковым механизмом, равна

$$v_k = d\omega_e \exp(-|E_e|/k_B T) = 2.15 \text{ см/с}$$

Эта скорость много меньше скорости звука v_s

$$v_s = \sqrt{\beta/\rho\pi R^2} = 5.45 \times 10^3 \text{ см/с},$$

где линейная плотность макромолекулы ДНК $\rho = 6.50 \times 10^{-14} \text{ г/см}$. Коэффициент диффузии D_k и подвижность μ_k twist-конформона соответственно равны

$$D_k = v_k d = 0.745 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$$

$$\mu_k = \frac{eD}{k_B T} = \frac{ed^2 \omega_i}{k_B T} \exp(-|E_e|/k_B T) = \\ = 0.29 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В с}$$

Эти значения характерны для органических материалов. Для сравнения укажем значения термически-активированной прыжковой подвижности, экспериментально измеренной в орторомбической сере – $6.2 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В с}$ [24, 25]. Заметим, что для зонного механизма переноса величины подвижности должны быть не меньше, чем

$$\mu_0 = ed^2/\hbar = 1.81 \text{ см}^2/\text{В с}$$

7. Скорость движения мест разрывов водородной связи v_{hyd} можно оценить по формуле

$$v_{hyd} = d\omega_p \exp(-|E_{hyd}|/k_B T) = 10.1 \text{ см/с}$$

Этот тип возбуждений в макромолекуле ДНК отвечает так называемой бризинг-моде. В работе [9] скорость этой моды оценивалась как 1–10 см/с. Укажем также рассчитанные значения коэффициента диффузии D_{hyd} и подвижности μ_{hyd} :

$$D_{hyd} = v_{hyd} d = 0.351 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$$

$$\mu_{hyd} = \frac{eD_{hyd}}{k_B T} = \frac{ed^2 \omega_p}{k_B T} \exp(-|E_{hyd}|/k_B T) = \\ = 1.37 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В с}$$

Полученное значение подвижности соответствует прыжковому механизму переноса этих возбуждений.

8. На рис. 1 показаны распределения электронной плотности для одного

$$q = q_j |\Psi(z - z_j)|^2$$

и нескольких twist-конформонов

$$q = \sum_{j=AT, GC} q_j |\Psi(z - z_j)|^2$$

в сравнении с результатами квантово-химического расчета ($q_{AT} = 2q_i$ и $q_{GC} = 3q_i$). На рис. 2 показана зависимость интеграла перекрывания

$$I(n) = \int dz \Psi^*(z) \Psi(z + nd)$$

волновых функций twist-конформонов, находящихся на расстоянии nd друг от друга. Видно, что взаимное влияние электронных распределений twist-конформонов происходит в области $10-12d = 1-1.2H$, т.е. на протяжении одного витка спирали.

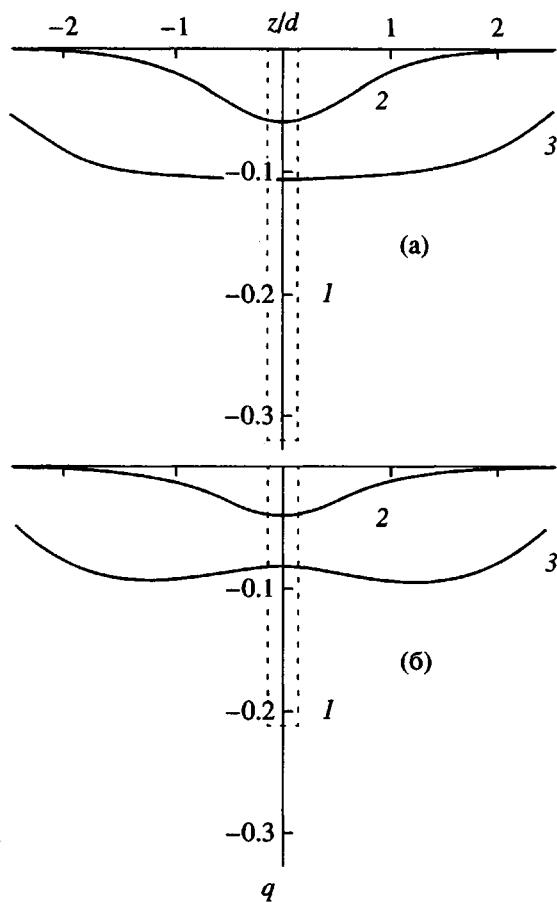


Рис. 1. Распределение электронной плотности вдоль оси макромолекулы: а – поли-GC, б – поли-GC-АТ-поли-GC. 1 – аппроксимация квантово-химического расчета, 2 – вклад от одного конформона, локализованного вблизи $z = 0$, 3 – вклад от стопки оснований от $z = -5d$ до $z = 5d$ (один виток спирали).

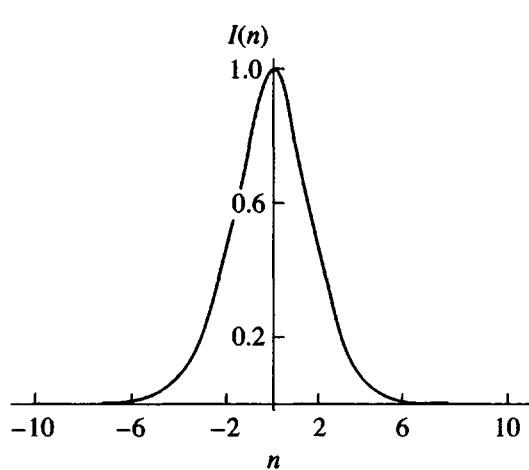


Рис. 2. Зависимость интеграла перекрывания $I(n)$ волновых функций twist-конформонов, находящихся на расстоянии nd друг от друга.

Twist-КОНФОРМОНЫ И СПИРАЛЬНАЯ СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Покажем, что крупномасштабная спираль макромолекулы ДНК с шагом $H = 34.6 \text{ \AA}$ может быть аппроксимирована системой twist-конформонов, каждый из которых локализован в плоскости комплементарных оснований и определяет параметры спирали на расстояниях $d = 0.1H = 3.46 \text{ \AA}$. В этом смысле twist-конформон аналогичен полярому малого радиуса.

Для twist-конформона, локализованного вблизи плоскости $z_j = jH$, конформация макромолекулы определяется зависимостью

$$\mathbf{r}_j(z) = (-R \cos \varphi_j(z), -R \sin \varphi_j(z), z),$$

где

$$\begin{aligned} \varphi_j(z) &= \frac{\sigma}{\beta} \int |\Psi(z)|^2 dz = \frac{\sigma \alpha}{2\beta} \left(\frac{\operatorname{th}(\alpha z - \alpha z_j)}{\alpha} + z_j \right) = \\ &= \frac{2\pi}{H} \left(\frac{\operatorname{th}(\alpha z - \alpha z_j)}{\alpha} + z_j \right) \end{aligned}$$

Постоянное слагаемое при интегрировании выбирается из условия, чтобы в отсутствие взаимодействия при $z = 0$ угол $\varphi_j = 0$.

Заметим, что функция

$$\varphi_0(z) = \frac{2\pi}{H} z,$$

для конформации $\mathbf{r}_0(z) = (-R \cos(2\pi z/H), -R \sin(2\pi z/H), z)$ определяет реальную спираль с шагом H . Например, конформация макромолекулы ДНК (рис. 3а, 3б) задается соотношением

$$\mathbf{r}_{\text{ДНК}}(z) = (-0.32 \cos(2\pi z), -0.32 \sin(2\pi z), z)$$

(при измерении расстояний в единицах $H = 34.6 \text{ \AA}$ радиус спирали равен $R = 0.32H$, а расстояние между плоскостями оснований $d = 0.1H$). Конформация одного twist-конформона в макромолекуле ДНК $\mathbf{r}_{\text{conf}}(z)$ отлична от спирали $\mathbf{r}_0(z)$ и имеет вид ($z_j = 0, \alpha H = 11.8$):

$$\mathbf{r}_{\text{conf}}(z) = (-0.32 \cos \varphi_{\text{conf}}(z), -0.32 \sin \varphi_{\text{conf}}(z), z)$$

$$\varphi_{\text{conf}}(z) = \frac{2\pi}{11.8} \operatorname{th}(11.8z)$$

Однако система нескольких, последовательно расположенных twist-конформонов позволяет аппроксимировать спираль $\mathbf{r}_0(z)$. На рис. 3в показаны проекции конформаций трех twist-конформонов, локализованных при $z_j = 0; \pm 0.1$, т.е. в стопке из трех оснований. Рисунок 3г наглядно показывает, каким

образом последовательности twist-конформонов, задающих спиральную структуру локально, позволяют описать крупномасштабные спирали макромолекулы.

ЗАКОН ДИСПЕРСИИ twist-КОНФОРМОНА

Рассмотрим теперь свойства движущегося twist-конформона, основной характеристикой которого является закон дисперсии, т.е. зависимость энергии движущегося конформона E_k от его импульса P . Как показано в приложении В (формулы (B.5), (B.7)), эта зависимость может быть записана в параметрическом виде (x – параметр):

$$\begin{aligned} E_k &= (\hbar^2 k_s^2 / 2m) f(x) \\ P &= \hbar k_s g(x), \end{aligned} \quad (9)$$

где $k_s = mv_s/\hbar$ – волновое число для звуковых волн, функции $f(x)$, $g(x)$

$$\begin{aligned} f(x) &= x^2 - \frac{1}{12} \frac{1-5x^2}{(1-x^2)^3} \xi = \\ &= \begin{cases} -\xi/12 + (\xi/6 + 1)x^2, & x \rightarrow 0 \\ \xi/3(1-x^2)^3, & x \rightarrow 1 \end{cases} \\ g(x) &= x \left[1 + \frac{1}{6(1-x^2)^3} \xi \right] = \\ &= \begin{cases} (\xi/6 + 1)x, & x \rightarrow 0 \\ \xi/6(1-x^2)^3, & x \rightarrow 1 \end{cases} \end{aligned}$$

зависят от безразмерного параметра $\xi = (\sigma^2/\beta \hbar v_s)^2$. На рис. 4 показан закон дисперсии twist-конформона в сравнении с законом дисперсии свободного электрона $E_{\text{free}} = P^2/2m^*$. Асимптотики закона дисперсии twist-конформона имеют вид

$$E_k = \begin{cases} E_0 + P^2/2m^*, & \text{при } x \rightarrow 0 \\ v_s P, & \text{при } x \rightarrow 1, \end{cases}$$

где энергия основного состояния неподвижного twist-конформона $E_0 = -\xi \hbar^2 k_s^2 / 24m = -m\sigma^4 / 24\beta^2 \hbar^2$ (см. формулу (5)), эффективная масса медленно движущегося twist-конформона $m^* = m(\xi/6 + 1)$. Предел $x \rightarrow 1$ соответствует движению со скоростями, близкими к скорости звука v_s – предельной скорости для twist-конформона. В общем слу-

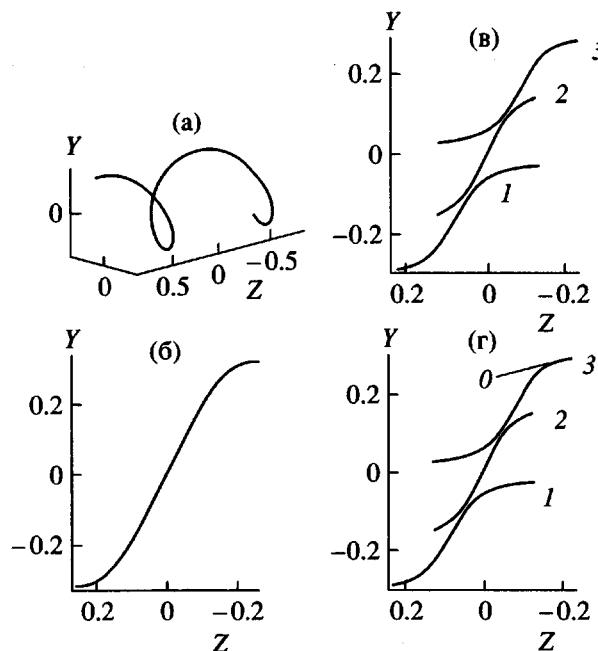


Рис. 3. Спираль макромолекулы ДНК как последовательность twist-конформонов: а – спираль макромолекулы в В-форме с осью вдоль оси z , шаг спирали в единицах H равен единице, показан один виток спирали; б – проекция участка этой спирали на плоскость YZ ; в – проекция на плоскость YZ конформаций трех twist-конформонов, локализованных при $z_j = d, 0, -d$; ($d = 0.1H$) (кривые 1–3); г – аппроксимация участка спирали макромолекулы (кривая 0) в виде последовательности twist-конформонов (кривые 1–3).

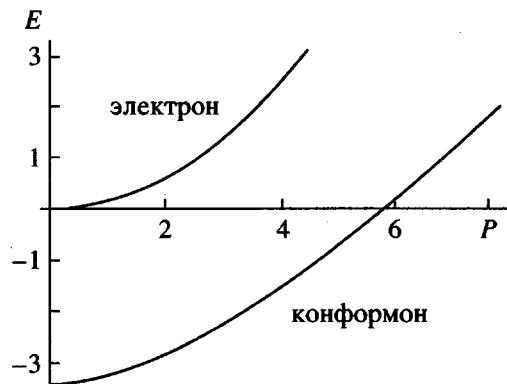


Рис. 4. Зависимости энергии E (4.184 кДж/моль) от импульса P (2.045×10^{10} (г кДж/моль) $^{1/2}$) для конформона и свободного электрона с эффективной массой m^* .

чае зависимость $E_k(P)$ может быть аппроксимирована “релятивистской” формулой

$$E_k(P) = E_0 - m^* v_s^2 + \sqrt{P^2 v_s^2 + m^* v_s^2} \quad (10)$$

Плотность состояний twist-конформона $g_k(E)$ определяется стандартным образом (L – длина макромолекулы):

$$g_k(E) = \sum_P \delta(E - E_k(P)) = \\ = 2L \int \frac{dP}{2\pi\hbar} \delta(E - E_k(P)) = \frac{L}{\pi\hbar} \sum_{E=E_k(P_i)} \left| \frac{dE}{dP} \right|_{P_i}^{-1}$$

Используя выражение (10) получаем

$$g_k(E) = \frac{L}{\pi\hbar v_s} \frac{|E - E_0 + m^* v_s^2|}{((E - E_0)(E - E_0 + 2m^* v_s^2))^{1/2}} = \\ = \begin{cases} (L/\pi\hbar)(m^*/E)^{1/2}, & \text{при } E \ll m^* v_s^2 \\ L/\pi\hbar v_s, & \text{при } E \gg m^* v_s^2 \end{cases}$$

При малых энергиях $g_k(E)$ представляет собой плотность состояний свободной частицы с эффективной массой m^* , а постоянство плотности состояний при больших энергиях связано с “релятивистской” зависимостью энергии от импульса (10).

Для В-формы ДНК зависимости (9) принимают вид

$$E_k (\text{кДж/моль}) = 0.812 \times 10^{-6} f(x)$$

$$P ([\text{г кДж/моль}]^{1/2}) = 0.385 \times 10^{-16} g(x)$$

Отметим, что параметр ξ в данном случае очень велик ($\xi = 2.1 \times 10^8$), поэтому twist-конформон представляет собой при малых скоростях практически неподвижную, по сравнению со свободным электроном, частицу. Разумеется, это определяет и малую скорость, и малую подвижность twist-конформона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе развита теория twist-конформонов в спиральных структурах макромолекул. Twist-конформон является элементарным возбуждением, появляющимся как результат взаимодействия электронной подсистемы с крупномасштабными деформациями кручения цепи макромолекулы и формирующим термодинамически равновесную упорядоченную спиральную структуру. Найдены характеристики twist-конформонов для двойной спирали макромолекулы ДНК в В-форме. Показано, что крупномасштабная спираль макромолекулы ДНК с шагом $H = 34.6 \text{ \AA}$ может быть аппроксимирована системой twist-конформонов, каждый из которых локализован в плоскости пары комплементарных оснований и определяет параметры спирали на расстояниях $d = 0.1H = 3.46 \text{ \AA}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

В этом приложении устанавливаются формулы связи между описаниями деформации кручения в теории упругости и физике жидких кристаллов.

В теории упругости деформация кручения характеризуется углом кручения $\tau = d\phi/dz$, который определяет проекции вектора смещения

$$u_x = -\tau z y, \quad u_y = \tau z x, \quad u_z = \tau \psi(x, y)$$

и энергию деформации кручения на единицу длины $f_d = \frac{1}{2} C \tau^2$. Функция кручения $\psi(x, y)$ и крутильная жесткость C определяются через модуль сдвига μ и вспомогательную функцию $\chi(x, y)$ [26]

$$C = 4\mu \int (\nabla \chi)^2 dx dy$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = y + 2 \frac{\partial \chi}{\partial y}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial y} = -x - 2 \frac{\partial \chi}{\partial x},$$

которая удовлетворяет уравнению $\Delta \chi = -1$ с граничным условием $\chi = 0$ на контуре сечения. Для спиральной конформации

$$\mathbf{r}(s) = \left\{ -a \cos\left(\frac{s}{\sqrt{a^2 + b^2}}\right), -a \sin\left(\frac{s}{\sqrt{a^2 + b^2}}\right), \frac{sb}{\sqrt{a^2 + b^2}} \right\}$$

угол кручения τ есть компонента Ω_z вектора Ω , удовлетворяющего векторному уравнению

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{ds^2} = \left[\Omega \times \frac{d\mathbf{r}}{ds} \right]$$

Иной способ описания деформации кручения принят в физике жидких кристаллов [27]. Деформация характеризуется единичным вектором

$$\mathbf{n}(s) = (\cos \phi(z), \sin \phi(z), 0),$$

который для конформации $\mathbf{r}(s)$ является вектором главной нормали:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{ds^2} = \mathbf{n} \left| \frac{d^2 \mathbf{r}}{ds^2} \right|$$

Энергия деформации кручения на единицу объема определяется выражением

$$F_d = \frac{1}{2} K_2 (\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n})^2 = \frac{1}{2} K_2 \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2,$$

где K_2 – упругий модуль. Для согласованности этих двух подходов должны выполняться равенства

$$\tau = \frac{d\phi}{dz}$$

$$K_2 = C/\pi a^2,$$

с учетом которых легко перейти от одного описания к другому.

Величину C (в работе это величина β) для молекулы ДНК можно оценить с использованием формулы для крутиной жесткости упругого стержня

$$C \equiv \beta = \mu \pi R^4 / 2 \approx 1.57 \times 10^{-19} \text{ эрг см},$$

где $\mu \approx 10^9 \text{ эрг/см}^3$, $R \approx 10 \text{ \AA}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

В этом приложении, следя работе [28], найдем связь между энергией движущегося twist-конформона E_k и его импульсом P . Лагранжиан twist-конформона, т.е. системы “электрон + деформация кручения”, имеет вид

$$L = L_e + L_{e-lat} + L_{lat},$$

где лагранжиан свободного электрона

$$L_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{\partial \psi}{\partial z} \right|^2 - \frac{i\hbar}{2} \left(\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} \right),$$

лагранжиан деформационного взаимодействия электрона

$$L_{e-lat} = \sigma w |\psi|^2,$$

лагранжиан деформаций кручения, распространяющихся со скоростью v ,

$$L_{lat} = \frac{1}{2} \rho (v^2 - v_s^2) w^2,$$

при этом

$$\tilde{w} = \sqrt{\pi R^2} \frac{d\phi}{dz} = \sqrt{\pi R^2} w$$

безразмерная функция, зависящая от $\zeta = z - vt$.

Вариация по \tilde{w} приводит к формуле связи деформаций с электронным распределением

$$\tilde{w} = \frac{\sigma}{\sqrt{\pi R^2} \rho (v_s^2 - v^2)} |\psi|^2, \quad (\text{B.1})$$

совпадающей с формулой (3) в случае неподвижного ($v = 0$) twist-конформона.

Динамическое уравнение для функции ψ есть нестационарное уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \sigma w \psi = 0, \quad (\text{B.2})$$

которое с учетом формулы связи (B.1) приводится к нелинейному уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{\sigma^2}{\pi R^2} \frac{1}{\rho (v_s^2 - v^2)} |\psi|^2 \psi = 0 \quad (\text{B.3})$$

Решение (B.3) в классе функций, зависящих от переменной $\zeta = z - vt$, имеет вид (солитон нелинейного уравнения Шредингера):

$$\psi(z, t) = \left(\frac{\alpha}{2} \right)^{1/2} \frac{\exp[ik(z - z_0) - i\Omega t]}{\text{ch}[\alpha(z - z_0 - vt)]}, \quad (\text{B.4})$$

где

$$\alpha = \frac{m\sigma^2}{2\hbar^2 \pi R^2} \frac{1}{\rho (v_s^2 - v^2)} = \frac{m\sigma^2}{2\beta \hbar^2} \frac{1}{1 - x^2}, \quad x = v/v_s$$

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{\hbar k^2}{2m} - \frac{m\sigma^4}{8\pi^2 R^4 \rho^2 v_s^4 \hbar^3} (1 - x^2)^{-2} = \\ &= \frac{\hbar k_s^2}{2m} \left(x^2 - \frac{1}{4} \frac{\xi}{(1 - x^2)^2} \right) \end{aligned}$$

$$\xi = (\sigma^2 / \beta \hbar v_s)^2, \quad v = \hbar k/m$$

Энергия $E_e(v) = \hbar\Omega$ представляет собой энергию движущегося со скоростью v электрона с учетом деформационного искажения. Энергия деформации решетки $E_{lat}(v)$ равна

$$E_{lat}(v) = \frac{1}{6} \frac{\hbar^2 k_s^2}{2m} \xi (1 + x^2) / (1 - x^2)^3$$

Энергия twist-конформона $E_k(v)$ равна сумме электронной энергии и энергии деформации

$$\begin{aligned} E_k(v) &= E_e(v) + E_{lat}(v) = \\ &= \frac{\hbar^2 k_s^2}{2m} \left(x^2 - \frac{1 - 5x^2}{12(1 - x^2)^3} \xi \right) \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Импульс twist-конформона P равен

$$P = \int dz \left[-\frac{i\hbar}{2} \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial z} + \frac{i\hbar}{2} \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial z} - \rho v \tilde{w} \right] \quad (\text{B.6})$$

При подстановке в формулу (B.6) решения (B.1), (B.4) получаем зависимость импульса P от скорости $v = xv_s$:

$$\begin{aligned} P &= mv [1 + (1/6)\xi(1 - x^2)^{-3}] = \\ &= \hbar k_s x [1 + (1/6)\xi(1 - x^2)^{-3}] \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Таким образом, формулы (B.5), (B.7) в параметрическом виде (x – параметр) определяют зависимость энергии twist-конформона E_k от импульса P .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volkenstein M.V. // J. Theor. Biol. 1972. V. 34. P. 193.
2. Жидкокристаллический порядок в полимерах. М.: Мир, 1981. Гл. 9.
3. Papkov V.S., Kvachev Yu.P. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1989. V. 80. P. 221.
4. Miller K.J., Grebowicz J., Wesson J.P., Wunderlich B. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 3. P. 849.
5. Шибанов Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2418.
6. Дащевский В.Г. Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987.
7. Manning G. // Biopolymers. 1983. V. 22. P. 689.
8. Голо В.Л., Кац Е.И. // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 60. С. 666.
9. Голо В.Л., Кац Е.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1997. Т. 111. № 5. С. 1833.
10. Клинских А.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 2002.
11. Клинских А.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 287.
12. Klinskikh A.F. // Proc. of SPIE Int. Conf. on Solid State Crystals'98. Zakopane, 1998. V. 3724. P. 214.
13. Голо В.Л., Евдокимов Ю.М., Кац Е.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1997. Т. 112. № 6. С. 2156.
14. Otto M., Vilgis T.A. // Phys. Rev. 1994. V. 50. № 18. P. 13228.
15. Marky N.L., Manning G.S. // Biopolymers. 1991. V. 31. P. 1543.
16. Dauxois T., Peyrard M., Bishop A.R. // Phys. Rev. E. 1993. V. 47. P. 684.
17. Dauxois T., Peyrard M. // Phys. Rev. E. 1995. V. 51. P. 4027.
18. Кантор Ч., Шиммел П. Биофизическая химия. Т. 1 / Пер. с англ. под ред. Богданова А.А., Лазуркина Ю.С., Франк-Каменецкого М.Д.. М.: Мир, 1984. Гл. 1, 3.
19. Yanson I.K., Teplitsky A.B., Sukhodub L.F. // Biopolymers. 1979. V. 18. P. 1149.
20. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы / Пер. с англ. под ред. Розенберга Е.Л. М.: Мир, 1989. Гл. V.
21. Klinskikh A.F. // Ferroelectrics. 1999. V. 223. P. 173.
22. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии / Пер. с чешского под ред. Бродского А.М. М.: Мир, 1979. Гл. 12.
23. Askadskii A.A. Physical Properties of Polymers. Prediction and Control. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1996.
24. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах / Пер. с англ. под ред. Силиньша Э.А., Франкевича Е.Л. М.: Мир, 1985. Т. 1. Гл. 2.6.
25. Gibbons P.J., Spear W.E. // J. Phys. Chem. Sol. 1966. V. 27. P. 1917.
26. Ландау Л.Д., Лишинц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. Гл. II.
27. Де Женн П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. Гл. 1.
28. Косевич А.М., Ковалев А.С. Введение в нелинейную физическую механику. Киев: Наукова думка, 1989. Гл. 6.

On the Theory of Twist-Conformon Excitations in the Structures of Helical Macromolecules

A. F. Klinskikh

*Voronezh State Agriculture University,
ul. Michurina 1, Voronezh, 394087 Russia*

Abstract—The problem of twist-conformons—excitations forming a local order in the structure of helical macromolecules is considered. The appearance of thermodynamically equilibrium helical structures can be treated as resulting from interaction of the electron subsystem with large-scale twist deformations in the macromolecular chain. The wavefunction, ground state energy, diffusion coefficient, mobility, and dispersion law of a twist-conformon are determined for a DNA molecule in the B-form. It is demonstrated that the DNA helix can be approximated by a system of twist-conformons locally determining the helix parameters in a structure of complementary nucleotide bases.