

УДК 539.172.3 : 539.2

**ЭФФЕКТ МЁССБАУЭРА ДЛЯ БРОУНОВСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА
С СИЛЬНЫМ ЗАТУХАНИЕМ И ВНУТРЕННЯЯ ДИНАМИКА
МАКРОМОЛЕКУЛ**

К. В. Шайтан

(кафедра биофизики биологического факультета)

В последнее время интенсивно обсуждается вопрос о механизме конформационной подвижности белков [1—3] в свете новой информации по динамике белка, полученной с помощью мёссбауэровской спектроскопии и рассеяния рентгеновских лучей [4—6]. Ранее нами была предложена модель конформационной подвижности белков как непрерывной ограниченной диффузии фрагментов макромолекул при наличии упругих сил [7—9], которая хорошо согласуется с экспериментальными данными [4—9]. С другой стороны, Фрауэнфельдер с соавторами [4] предложил качественную динамическую модель конформационной подвижности как прыжковой диффузии фрагментов макромолекул по набору дискретных конформационных подсостояний. Ниже мы дадим точное решение для этой модели и обсудим динамику белка в свете данных по эффекту Мёссбауэра.

В целях рационализации изложения мы начнем рассмотрение динамики конформационной подвижности со вспомогательной модели: неограниченной прыжковой диффузии. Динамика рассматриваемых процессов определяется вероятностью $P_{nn_0}(t)$ найти систему в конформационном подсостоянии n , если при $t=0$ система находилась в подсостоянии n_0 . В случае неограниченной диффузии достаточно знать величину

$$P_{n,0}^{(\infty)}(t) = \sum_{R=n}^{\infty} p(n, R) \chi(R, t), \tag{1}$$

где

$$p(n, R) = \left(\frac{1}{2}\right)^R R! / \left[\frac{1}{2}(R-n)\right]! \left[\frac{1}{2}(R+n)\right]!$$

вероятность найти систему в состоянии n , если сделано R прыжков. Считается, что вероятность прыжка вправо равна вероятности прыжка влево. $\chi(R, t)$ — вероятность за время t совершить R прыжков. ν — средняя частота прыжков:

$$\chi(R, t) = \frac{(\nu t)^R}{R!} e^{-\nu t}; \quad \nu = \nu_0 e^{-\epsilon/kT}, \tag{2}$$

ϵ — величина потенциального барьера. Суммируя (1), получаем:

$$P_{n,0}^{(\infty)}(t) = I_n(\nu t) e^{-\nu t}, \tag{3}$$

где $I_n(\nu t)$ — модифицированная функция Бесселя.

Рассмотрим далее случай циклической диффузии по N подсостояниям. Математическое условие цикличности состоит в том, что состояния n и $n+Nj$ (где $j=0, 1, 2, \dots$) считаются тождественными. Используя

(3), немедленно имеем решение задачи:

$$P_{n,n_0}^{(CN)}(t) = e^{-vt} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} I_{(n-n_0)+Nj}(vt). \quad (4)$$

Ряд в правой части (4) есть ряд Неймана $\sum_m a_m I_m(z)$, где коэффициенты a_m могут быть представлены в виде:

$$a_m = \delta_{m,[(n-n_0)+Nj]} = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} \exp\left\{\frac{2\pi ik}{N}(n_0 - n + m)\right\}. \quad (5)$$

Меняя порядок суммирования и пользуясь соотношением

$$e^{z \cos \theta} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} I_m(z) e^{im\theta}, \quad (6)$$

получим

$$P_{n,n_0}^{(CN)}(t) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} \exp\left\{-2vt \sin^2\left(\frac{\pi k}{N}\right)\right\} \cos \frac{2\pi k}{N}(n - n_0). \quad (7)$$

Формулы для циклической диффузии описывают динамику заторможенного вращения. Однако при изучении конформационной подвижности большой интерес представляет случай диффузии по N подстояниям с отражающими стенками. Эта задача может быть сведена к предыдущей следующим приемом. Рассмотрим циклическую диффузию по $2(N-1)$ состояниям. Вероятность найти систему в одном из этих подстояний определяется формулой (7) с заменой N на $2(N-1)$. Очевидно также, что вероятность найти систему в состоянии n в случае отражающих границ в точках $n=0$ и $n=N-1$ выражается через вероятности $P_{n,n_0}^{(C_{2N-2})}(t)$ следующим образом:

$$P_{n,n_0}^{(RN)}(t) = \begin{cases} P_{n,n_0}^{(C_{2N-2})}(t) \text{ при } a = 0, N-1, \\ P_{n,n_0}^{(C_{2N-2})}(t) + P_{[2N-n-2],n_0}^{(C_{2N-2})}(t) \text{ при } 0 < n < N-1. \end{cases} \quad (8)$$

После громоздких, но простых вычислений имеем:

$$P_{n,n_0}^{(RN)}(t) = 2b_n \frac{(-1)^{n+n_0}}{N-1} \sum_{k=0}^{N-2} \exp\{-2vt \cos^2 \pi k/2(N-1)\} \times \\ \times \cos \frac{\pi k n_0}{N-1} \cos \frac{\pi k n}{N-1} + \frac{b_n}{N-1} [1 - (-1)^{n+n_0} e^{-2vt}], \quad (9)$$

где

$$b_n = \begin{cases} 1 & \text{при } 0 < n < N-1, \\ 1/2 & \text{при } n = 0, N-1. \end{cases} \quad (10)$$

Заметим, что формулы (7) и (9) могут быть также получены при решении соответствующих систем кинетических уравнений для вероятностей $P_{n,n_0}(t)$.

Рассмотрим далее влияние особенностей механизма конформационной подвижности на результаты экспериментов по γ -резонансной

спектроскопии. Как хорошо известно, измеряемые спектры $g(\omega)$ [4—6] определяются корреляционной функцией для рассеивающих центров:

$$g(\omega) = \pi^{-1} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} \langle e^{i\Delta x(t)/\lambda} \rangle e^{-i(\omega - \omega_e)t - \Gamma t/2} dt, \quad (11)$$

где $\Delta x(t)$ — смещение рассеивающего атома за время t . В случае ^{57}Fe $\lambda \simeq 0,13 \text{ \AA}$, ω_e — резонансная частота, $\Gamma \sim 10^7 \text{ с}^{-1}$ — естественная ширина линии. Задача состоит в том, чтобы при заданной динамике конформационной подвижности вычислить корреляционную функцию

$$\langle e^{i\Delta x(t)/\lambda} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n, n_0} P_{n, n_0}(t) e^{i(n - n_0)t/\lambda}, \quad (12)$$

где l — длина прыжка, которую мы сейчас считаем постоянной. В частности, в случае неограниченной прыжковой диффузии имеем:

$$\langle e^{i\Delta x(t)/\lambda} \rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} P_{n, 0}^{(\infty)}(t) e^{inl/\lambda} = e^{-2vt \sin^2(l/2\lambda)}. \quad (13)$$

Соответствующая спектральная функция $g(\omega)$ так же, как и в случае непрерывной диффузии, имеет лоренцевскую форму с шириной $\Gamma + \Delta\Gamma$, где уширение $\Delta\Gamma = 4v \sin^2(l/2\lambda)$. Существенное отличие от случая непрерывной диффузии возникает при усреднении $g(\omega)$ по всевозможным ориентациям системы:

$$\langle g(\omega) \rangle_0 = \frac{1}{l} \int_0^l g(\omega) dl. \quad (14)$$

При $l \gg \lambda$ имеем:

$$\langle g(\omega) \rangle_0 \approx \pi^{-1} \operatorname{Re} \left[\left(\frac{\Gamma}{2} + v + i(\omega - \omega_e) \right)^2 - v^2 \right]^{-1/2}. \quad (15)$$

Эта формула справедлива и в случае неодинаковых длин прыжка; важно лишь условие $l_{\min} \gg \lambda$. Спектральная функция (15) существенно отличается от случая непрерывной диффузии. Так, например, при $v \gg \Gamma$ уширение спектра $\Delta\Gamma_{\text{эф}} \simeq \sqrt{v\Gamma}$. Формулы типа (14), (15) обсуждались ранее в связи с диффузией дефектов в кристаллической решетке [11].

Перейдем к ограниченной прыжковой диффузии. Подставляя в (12) формулу (9), для $P_{n, n_0}^{(RN)}(t)$ получим

$$\begin{aligned} \langle e^{i\Delta x(t)/\lambda} \rangle = f + \frac{1}{N(N-1)} \sum_{k=0}^{N-2} \frac{\sin^2\left(\frac{l}{\lambda}\right) + (-1)^{N-k} \sin\left(\frac{l}{\lambda}\right)}{2^{\delta_{k,0}} \left[\cos\frac{l}{\lambda} + \cos\frac{\pi k}{(N-1)} \right]^2} \times \\ \times \left[\sin\frac{Nl}{\lambda} + \sin\frac{(N-1)l}{\lambda} \cos\frac{\pi k}{N-1} \right] e^{-2vt \cos^2[\pi k/2(N-1)]}, \end{aligned} \quad (16)$$

где f — вклад не уширенной компоненты

$$f = \frac{\cos(l/2\lambda) \sin(Nl/2\lambda) \sin\left(\frac{(N-1)l}{2\lambda}\right)}{N(N-1) \sin^2(l/2\lambda)}. \quad (17)$$

Спектр $g(\omega)$ согласно формулам (11), (16) представляет собой суперпозицию N лоренцевских линий с общим центром:

$$g(\omega) = f \frac{\Gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4} + \sum_{k=0}^{N-2} f_k \frac{\Gamma_k/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma_k^2/4}, \quad (18)$$

где $\Gamma_k = \Gamma + 4\nu \cos^2(\pi k/2(N-1))$. Первое слагаемое в (18) соответствует мёссбауэровской линии. Остальные быстро сглаживаются при увеличении температуры. Частный случай формул (16) и (18) обсуждался в связи с диффузией примесных атомов в твердых телах [11].

Усредним величину f по ориентациям системы

$$\langle f \rangle_0 = \frac{1}{l} \int_0^l f(t) dt = \frac{1}{N} + \frac{1}{N(N-1)} \sum_{n=1}^{N-1} \left[\frac{\sin(nl/\lambda)}{nl/\lambda} + 2 \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\sin(kl/\lambda)}{kl/\lambda} \right]. \quad (19)$$

В предельном случае $l \gg \lambda$ получим

$$\langle f \rangle_0 \approx 1/N \text{ и } \langle f_k \rangle_0 \approx 1/N. \quad (20)$$

Формулы (17)–(20) практически представляют собой решение для модели конформационной подвижности, предложенной в [4]. Частный случай $N=2$ был разобран нами ранее [7, 8].

Необходимо отметить, что для $l > \lambda$ при вычислении корреляционной функции нельзя пользоваться гауссовским приближением и математическая структура формул для $\langle e^{i\Delta x(t)/\lambda} \rangle$ в дискретном случае существенно отличается от непрерывных моделей. В частности, обычно используемое выражение для фактора Дебая—Валлера: $f = e^{-\langle x^2 \rangle / 2\lambda^2}$, где $\langle x^2 \rangle$ — среднеквадратичная амплитуда движений атомов при температуре T , становится неверным. Поэтому попытки восстановить форму конформационного потенциала по зависимости $\ln f(T)$ не вполне корректны [4].

Рассмотрим подробнее применимость модели ограниченной прыжковой диффузии к описанию конформационной подвижности в белках и липидах на основании данных по мёссбауэровской спектроскопии [4–6]. Согласно имеющимся данным [5] доля γ -квантов, поглощаемых без отдачи ядрами ^{57}Fe , введенными в белок, уменьшается примерно в 20 раз в достаточно узком температурном интервале. Пользуясь моделью прыжковой диффузии по дискретным конформационным подстояниям, мы должны взять $N \approx 20$. С другой стороны, по независимым оценкам [7, 8] полная амплитуда рассматриваемых движений составляет ~ 1 Å. Отсюда длина прыжка $l \sim 0,05$ Å или $l < \lambda$. Иными словами, для исследованных объектов условие $l \gg \lambda$ не выполняется и модель дискретных конформационных подстояний должна быть заменена непрерывной моделью [7, 8]. Мы не исключаем возможность наличия дискретных конформационных подстояний для отдельных участков белка. Однако имеющиеся экспериментальные данные [4–6] свидетельствуют о том, что внутренняя подвижность белка в основном носит характер ограниченной непрерывной диффузии. Диффузионный характер микродвижений фрагментов белковой цепи, по-видимому, обусловлен кооперативностью рассматриваемого процесса. Вследствие этого не существует строго определенных значений для длины прыжка, а имеется непрерывное распределение типа

$$\rho(l) \approx (\sqrt{\pi}/l_0) e^{-l^2/l_0^2} [10].$$

Согласно общим представлениям [10] динамика диффузионного движения фрагмента белковой цепи в конформационном потенциале $U(x)$ должна описываться уравнением Фоккера—Планка:

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D(x) \left[\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + \frac{1}{kT} P(x, t) \frac{\partial U(x)}{\partial x} \right], \quad (21)$$

где $P(x, t)$ — плотность вероятности найти систему в момент времени t в конформации, характеризуемой значением координаты x . $D(x)$ — коэффициент конформационной диффузии, связанный простым образом с коэффициентом внутреннего трения [7, 8]: $D(x) = kT/\gamma(x)$. Зависимость $D(x)$ фактически отражает зависимость энергий активации микродвижений белковых групп от конформации: $D(x) = D_0 e^{-\varepsilon(x)/kT}$.

Рассмотрим движение в прямоугольном потенциальном «ящике» $(0, L)$ с длиной L и постоянным коэффициентом диффузии D . Решение соответствующего диффузионного уравнения (21) с краевым условием $P(x, 0) = \delta(x - x_0)$ имеет вид:

$$P(x, t) = \frac{1}{L} + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{\pi n x_0}{L} \cos \frac{\pi n x}{L} e^{-\pi^2 n^2 D t / L^2}. \quad (22)$$

Используя (22), вычислим корреляционную функцию:

$$\langle e^{i\Delta x(t)/\lambda} \rangle = \frac{\sin^2(\pi L/\lambda)}{(\pi L/\lambda)^2} + \frac{2L^2}{\pi^2 \lambda^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \pi \left(\frac{l}{\lambda} - \frac{n}{2} \right)}{\left(\frac{L}{\lambda} + n/2 \right)^2 \left(\frac{L}{\lambda} - n/2 \right)^2} e^{-\pi^2 n^2 D t / L^2}. \quad (23)$$

Формула (23) является фактически предельным случаем (16) при $N \rightarrow \infty$ и $Nl = L$. Среднеквадратичное смещение в этой модели описывается формулой

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = \frac{1}{6} L^2 \left[1 - \frac{6}{(\pi/2)^4} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^4} e^{-\pi^2 (2m+1)^2 D t / L^2} \right], \quad (24)$$

которая с ошибкой меньше 1% имеет вид:

$$\langle [\Delta x(t)]^2 \rangle \approx \frac{1}{6} L^2 [1 - e^{-\pi^2 D t / L^2}]. \quad (25)$$

Иными словами, в гауссовском приближении модель прямоугольной потенциальной «ямы» приводит практически к тому же результату для корреляционной функции, что и модель броуновского осциллятора с сильным затуханием, разобранный в работах [7, 8]. Вероятность эффекта Мессбауэра в этом случае определяется формулой

$$f' = 1 - a^2 e^{-a^2} \int_0^1 e^{a^2 y} y^{n(T)} dy, \quad (26)$$

где $a^2 = L^2/12 \lambda^2$; $n(T) = \tau_c \Gamma/2$, а τ_c — время корреляции ограниченной диффузии (или время корреляции конформационных движений): $\tau_c = L^2/\pi^2 D$. Формула (26) находится в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными результатами по эффекту Мессбауэра в белках [4—6]. В частности, анализ экспериментальной зависимости $f'(T)$ для хроматофоров [5] приводит к следующим значениям параметров: $L \approx$

$\approx 0,8 \text{ \AA}$; $\varepsilon = 5$ ккал/моль; $D \approx 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 300 \text{ К}$. Эти значения соответствуют имеющимся представлениям о молекулярной структуре объекта [7, 8, 12].

Автор благодарит В. И. Гольданского, А. Б. Рубина, А. Р. Хохлова и Ю. Ф. Крупянского за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Волькенштейн М. В. Общая биофизика. М.: Наука, 1978. [2] Блюменфельд Л. А. Проблемы биологической физики. М.: Наука, 1977. [3] Rubin A. V. Photochem. Photobiol, 1978, 28, p. 1021. [4] Frauenfelder H., Petsko G. A., Tsunoglu D. Nature, 1979, 280, p. 565. [5] Берг А. И., Нокс П. П., Кононенко А. А. и др. Молекулярная биология, 1979, 13, с. 81. [6] Крупянский Ю. Ф., Шайтан К. В., Гаубман Е. Е. и др. Биофизика, 1981, 26, № 6. [7] Шайтан К. В., Рубин А. Б. Биофизика, 1980, 25, с. 796. [8] Шайтан К. В., Рубин А. Б. Молекулярная биология, 1980, 14, с. 1323. [9] Шайтан К. В., Рубин А. Б., Чернавский Д. С., Килячков А. А. Биофизика, 1981, 26, № 2, с. 228. [10] Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: ИЛ, 1947. [11] Кривоглаз М. А., Репецкий С. П. ФТТ, 1966, 8, с. 2908. [12] Шайтан К. В., Рубин А. Б. Молекулярная биология, 1981, 15, № 2, с. 368.

Поступила в редакцию
26.02.80

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1982, Т. 23, № 1.

УДК 537.622.4 : 669.018.5

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{Fe}_{34}(\text{Cr}_x\text{Co}_{1-x})_{66}$

С. Д. Антипов, Л. А. Кондрашова, П. Н. Стеценко

(кафедра магнетизма)

В последнее время тройные сплавы системы FeCrCo (30% Cr, 20% Co) нашли широкое применение в качестве материалов для постоянных магнитов и широко исследовались в целом ряде работ в связи с получением высоких магнитных свойств, особенно после соответствующих термомагнитных обработок [1—6], и в связи с исследованием влияния Co на существование области несмешиваемости в сплавах FeCr и спинодальный распад в этой системе [7—9].

Эти сплавы по своим магнитным свойствам и зависимости их от термомагнитной обработки близки к сплавам альнико. Сплавы имеют большие значения коэрцитивной силы и магнитной энергии и хорошую ковкость.

По литературным данным для получения таких магнитных свойств сплавы подвергаются следующей термообработке: отжиг при температуре 1250—1300°C в инертной атмосфере либо в вакууме, последующая резкая закалка, при которой фиксируется α -фаза, затем следует отжиг в магнитном поле при температуре 640°C. После такой термообработки в сплавах выделяются α_1 -фаза (богатая Fe) и α_2 -фаза (богатая Cr). Для увеличения дисперсности структуры в дальнейшем проводится ступенчатый изотермический отжиг при температурах от 600 до 540°C. Исследования, проведенные Винтайкиным и др. [3, 4, 7] показали, что при таких термообработках происходит спинодальный распад, аналогичный превращению в сплавах FeCr, и отжиг в магнит-