

Транспорт заряда в однородной молекулярной полинуклеотидной цепочке с начальными смещениями и скоростями нуклеотидных пар

Коршунова А.Н., Лахно В.Д.

ИМПБ РАН – филиал ИПМ им. М.В. Келдыша РАН

alya@impb.ru

На основе нелинейной модели Пейрарда–Бишопа–Доксуа–Холстейна проведены численные эксперименты, демонстрирующие возможность переноса заряда в однородных незамкнутых G/C цепочках ДНК при отсутствии электрического поля в цепочке. Считается, что основным носителем тока в однородных синтетических полинуклеотидных последовательностях является полярон. В данном исследовании в начальный момент времени в цепочку вносится не полярон, а заряд, локализованный в области определённого числа соседних сайтов, смещённых из положений равновесия. Движение заряда в цепочке обусловлено выбором начальных условий, которые обеспечивают быстрое формирование поляронного состояния и, как следствие, перемещение заряда по цепочке. Для задания внешних нелинейных возмущений использовались ненулевые значения смещений частиц и/или их скоростей в начальный момент времени. Показано, что для быстрого формирования поляронного состояния, задаваемые начальные условия должны соответствовать параметрам полярона, который образуется в цепочке при выбранных параметрах. Показано также, что в зависимости от параметров цепочки и от параметров выбранных начальных условий заряд может переноситься на большие расстояния.

Ключевые слова: ДНК, нанобиоэлектроника, полярон, перенос заряда, модель Пейрарда–Бишопа–Доксуа.

Charge transport in a homogeneous molecular polynucleotide chain excited by initial displacements and velocities of nucleotide pair

Korshunova A.N., Lakhno V.D.

IMPB RAS – Branch of KIAM RAS

Based on the Peyrard–Bishop–Dauxois–Holstein model the numerical experiments have been carried out to demonstrate the possibility of charge transfer in a homogeneous unclosed G/C DNA chains in the absence of an electric field in the chain. It is commonly supposed that the main electric current carrier in homogeneous synthetic polynucleotide chains is the polaron. In this study, at the initial moment of time, a polaron is not added to the chain, but a charge localized in the region of a certain number of neighbouring sites displaced from the equilibrium positions. The motion of the charge in the chain is due to the choice of the initial conditions, which ensure the rapid formation of the polaron state and, as a consequence, charge transfer along the chain. For the assignment of the external nonlinear excitations, we used nonzero values of the displacements of particles and/or their velocities at the initial instant of time. It is shown that for the rapid formation of the polaron state, the initial conditions must correspond to the parameters of the polaron, which is formed in the chain under the chosen parameters. It is also shown that, depending on the parameters of the chain and on the parameters of the selected initial conditions, the charge can move along the chain over large distances.

Key words: DNA, nanobioelectronics, polaron, charge transfer, Peyrard–Bishop–Dauxois model.

1. Введение

Исследованию транспорта заряда в ДНК посвящено большое количество теоретических работ [1–6]. Актуальность изучения движения зарядов в одномерных молекулярных цепочках

связана с возможностью использования таких цепочек в качестве нанопроводов в нанобиоэлектронных устройствах [7–11]. В наших предыдущих работах [12–13] мы исследовали процесс переноса полярона в однородной полинуклеотидной цепочке в рамках модели

Пейрарда–Бишопа–Холстейна (ПБХ). В данной работе для моделирования переноса заряда в однородных *PolyG/PolyC* цепочках мы используем более точную модель Пейрарда–Бишопа–Доксуа [14], в которой учтён ангармонизм стэкингвого взаимодействия.

В работе [12] нами было показано, что полярон, помещённый в начальный момент времени не в центр цепочки, приобретает способность двигаться при отсутствии электрического поля и дополнительных возбуждений в цепочке. В статье [13] был рассмотрен поляронный перенос заряда в результате взаимодействия полярона с внешними нелинейными возбуждениями сайтов в начальный момент времени. Результаты, полученные в указанных статьях для модели Пейрарда–Бишопа–Холстейна, справедливы и для модели Пейрарда–Бишопа–Доксуа–Холстейна (ПБДХ) при используемых нами параметрах цепочек, поэтому мы будем их использовать для продолжения исследований и в модели ПБДХ.

В данном исследовании рассматривается простой способ быстрого формирования поляронного состояния в цепочке за счёт смещений из положений равновесия определённого числа соседних сайтов (или частиц) при локализации волновой функции электрона в области смещённых сайтов. Возбуждение вносится в цепочку в начальный момент времени. Для формирования поляронного состояния в начальный момент времени использовались ненулевые значения только смещений частиц, ненулевые значения скоростей сайтов цепочки в начальный момент времени использовались для стимуляции движения заряда. Если задаваемые начальные условия соответствуют параметрам полярона, который образуется в цепочке при выбранных параметрах, то поляронное состояние формируется быстро.

2. Математическая модель

Исследование поляронного переноса заряда в однородной незамкнутой G/C цепочке ДНК выполнялось в рамках квантово-классической модели Пейрарда–Бишопа–Доксуа–Холстейна [14–15]. Цепочка рассматривается однородная, незамкнутая, имеющая два конца, это существенно для исследования движения поляронных состояний в цепочке в отсутствие электрического поля.

Динамика квантовой частицы в классической цепочке описывается системой нелинейных дифференциальных уравнений, которая в безразмерных переменных имеет вид [16]:

$$\dot{c}_n = -i\tau_e (c_{n+1} + c_{n-1}) - i\chi_{el} q_n c_n, \quad (1)$$

$$\ddot{q}_n + \Gamma \dot{q} = e^{-q_n} (e^{-q_n} - 1) + \omega_{bond}^2 [(q_{n+1} - 2q_n + q_{n-1}) + \rho f(q_{n-1}, n, n+1)] - \chi_h |c_n|^2, \quad (2)$$

$$f(q_{n-1}, n, n+1) = (q_{n+1} - q_n) [1 + 0.5\kappa(q_{n+1} - q_n)] e^{-\kappa(q_{n+1} + q_n)} + (q_{n-1} - q_n) [1 + 0.5\kappa(q_{n-1} - q_n)] e^{-\kappa(q_{n-1} + q_n)}.$$

Здесь c_n – амплитуды вероятности локализации заряда на n -ом сайте, $\sum_n |c_n(\tilde{t})|^2 = 1$, τ_e – отношение характерных времён эволюции волновой функции электрона и динамики возмущений в решётке, χ_{el} и χ_h – безразмерные параметры связи электрона и решётки, q_n – нормированное смещение, ω_{bond} – нормированная частота колебаний сайтов в решётке, ω_M – частота линейных колебаний в изолированном сайте, $\tilde{t} = \omega_M t$ – безразмерное время. В классические уравнения движения (2) введена диссипация, определяемая коэффициентом трения Γ . Функция f , параметры ρ и κ характеризуют нелинейную поправку в функции связи нуклеотидных пар.

Уравнение (1) – дискретное уравнение Шрёдингера для электрона, (2) – уравнение движения нуклеотидных пар. Система нелинейных дифференциальных уравнений (1), (2) решается методами (а) типа Рунге–Кутты 4-го порядка и (б) явного 4-х шагового метода Адамса–Бэшофота на этапе предсказания и расчетом поправки 3-х шаговым методом Адамса–Мултона.

3. Формирование поляронного состояния и транспорт заряда в цепочке

Напомним, что находящийся в цепочке полярон формирует отрицательные смещения сайтов в форме близкой к обратному гиперболическому косинусу, см. [12]. Согласно работам [16, 17] полинуклеотидной цепочке *PolyG/PolyC* соответствуют следующие значения параметров: $\tau_e = 18$, $\chi_{el} = 8.5$, $\chi_h = 0.5$, $\omega_{bond} = 0.2$, $\rho = 0.5$ и $\kappa = 0.08$. При таких параметрах цепочки в ПБДХ модели полярон располагается на большом количестве сайтов. Характерный размер такого полярона $\lim_{\tilde{t} \rightarrow \infty} d(\tilde{t}) \approx 52$, где

$$d(\tilde{t}) = \sum_n |c_n(\tilde{t})|^2 / \sum_n |c_n(\tilde{t})|^4 = 1 / \sum_n |c_n(\tilde{t})|^4. \quad (3)$$

При больших значениях коэффициента трения, например при $\Gamma > 0.1$, в конечной цепочке полярон образуется быстрее, чем при маленьком трении, причём из любых начальных условий. Так как нас интересует возможность быстрого формирования полярона в цепочке из заданных начальных условий, то для моделирования возьмём маленькое значение коэффициента трения $\Gamma = 0.001$. При таком значении коэффициента трения произвольное начальное распределение заряда в цепочке медленно собирается в полярон. Таким образом, мы выберем такие начальные условия, при которых полярон формируется действительно быстро.

Рассмотрим формирование поляронного состояния в цепочке с безразмерными параметрами

связи электрона и решётки $\chi_{el} = 42.5$ и $\chi_h = 2.5$. Характерный размер полярона вида (3) в такой цепочке примерно равен 4.0. Максимальное безразмерное смещение сайтов в центре полярона равно примерно -0.46 .

На рисунке 1 представлен график функции $|c_n(\tilde{t})|^2$. В начальный момент времени из положений равновесия смещены пять сайтов, расположенные на конце цепочки: $q_1(0) = \dots = q_5(0) = -0.4$. Заряд в начальный момент времени равномерно распределён на этих же сайтах: $c_1(0) = \dots = c_5(0) = 1/\sqrt{5}$. Характерный размер заряда в начальный момент времени равный 5 немного отличается от характерного размера полярона для выбранной цепочки, который равен 4.

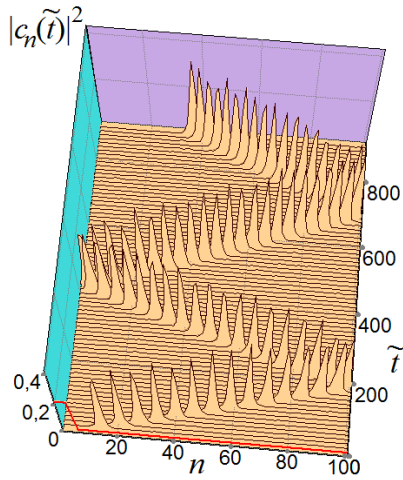


Рис. 1. Графики функции $|c_n(\tilde{t})|^2$. В начальный момент времени заряд распределён равномерно на пяти сайтах: $q_n(0) = -0.4$ для $n = 1 \div 5$.

Показанный на рисунке 1 график наглядно демонстрирует, как функция распределения заряда быстро принимает форму очень близкую к соответствующей функции полярона. Аналогично, функция смещений сайтов тоже очень быстро принимает форму, близкую к той, которую формирует полярон, находящийся в цепочке (графики не представлены). Из представленного на рисунке 1 примера следует, что выбранное начальное состояние заряда в цепочке быстро принимает форму, близкую к форме полярона, и быстро движется по цепочке.

Вычисления показали, что для быстрого образования поляронного состояния не обязательно выбирать начальное состояние заряда очень близко к форме функций полярона. А именно, количество смещённых сайтов может быть немного меньше или больше, чем в показанном примере. Также и заряд может располагаться не строго на смещённых сайтах. При больших отклонениях начальных смещений сайтов и функции распределения заряда от соответствующих функций полярона заряд растекается по цепочке и быстрого образования поляронного состояния не происходит.

Если в начальный момент времени задать отрицательное смещение центральных сайтов и локализовать начальный заряд в области этих сайтов тоже по центру цепочки, то образующееся поляронное состояние из центра цепочки не сдвинется и со временем преобразуется в полярон. Для того, чтобы начальный заряд, находящийся в центре цепочки, начал двигаться, можно использовать ненулевые значения смещений или скоростей сайтов цепочки в начальный момент времени (или скоростей и смещений одновременно).

Рисунок 2 демонстрирует пример, когда начальный заряд находится в центре цепочки и задана ненулевая начальная скорость сайта с номером 81. А именно: в начальный момент времени из положений равновесия смещены пять сайтов, расположенные в центре цепочки: $q_{49}(0) = \dots = q_{53}(0) = -0.2$, заряд распределён равномерно на этих же сайтах. Длина цепочки $N=101$ сайт, центр цепочки находится на сайте с номером $n=51$. Также в начальный момент времени задана ненулевой скоростью сайта с номером 81: $v_{81}(0) = 0.2$.

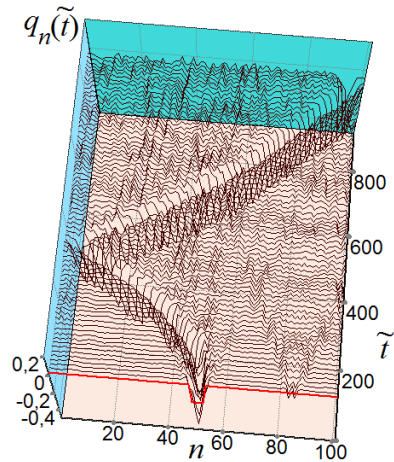


Рис. 2. Графики функции $q_n(\tilde{t})$. В начальный момент времени заряд распределён равномерно на пяти смещённых сайтах в центре цепочки: $q_n(0) = -0.2$, $n = 49 \div 53$, $v_{81}(0) = 0.2$.

В примере, показанном на рисунке 2, заряд движется в сторону от сайта, на котором была задана ненулевая начальная скорость. На этом рисунке показан график функции $q_n(\tilde{t})$, так как он наглядно показывает и перемещение заряда по цепочке, и поведение в цепочке начального возбуждения, вызванного ненулевой начальной скоростью сайта с номером 81. Заряд, находящийся в центре цепочки, будет двигаться быстрее, если в примере, показанном на рисунке 2, ненулевую начальную скорость задать одному или нескольким смещённым сайтам, участвующим в формировании связанного состояния заряда и решётки. В этом случае значение начальной скорости такого сайта должна быть меньше, чем для удалённого сайта, так как большая начальная скорость смещённых сайтов

может привести к развалу начального состояния заряда, и как следствие – перемещения заряда не будет.

Направление и скорость движения заряда в аналогичных примерах зависит от взаимного расположения центра заряда и сайта с ненулевой начальной скоростью, от знака и значения скорости сайта, от начальной формы заряда.

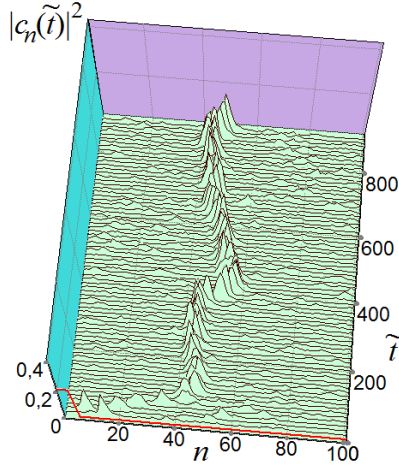


Рис. 3. Графики функции $|c_n(\tilde{t})|^2$. В начальный момент времени заряд распределён равномерно на пяти сайтах: $q_n(0) = -0.05$ для $n = 1 \div 5$.

Пример, представленный на рисунке 3, отличается от примера на рисунке 1 только величиной, на которую смещены сайты в начальный момент времени, здесь $q_1(0) = \dots = q_5(0) = -0.05$. Выбранные начальные отрицательные значения смещений сайтов значительно отличаются от также отрицательных значений, которые формирует в цепочке полярон (-0.46).

График функции $|c_n(\tilde{t})|^2$, показанный на рисунке 3, демонстрирует, как функция распределения заряда частично растекается по всей цепочке, не образуя быстро поляронного состояния, также быстро переходящего в полярон, как на рисунке 1.

В примере на рисунке 4 выбрана цепочка с такими безразмерными параметрами, которые соответствуют цепочке ДНК [16, 17]: $\tau_e = 18$, $\chi_{el} = 8.5$, $\chi_h = 0.5$, $\omega_{bond} = 0.2$, $\rho = 0.5$ и $\kappa = 0.08$. При таких параметрах цепочки в ПБДХ модели полярон располагается на большом количестве сайтов. Характерный размер такого полярона примерно равен 52, максимальное отрицательное безразмерное смещение сайтов в центре полярона равно примерно -0.015 . Такому безразмерному смещению сайтов соответствуют размерные относительные смещения нуклеотидов от их равновесного положения на величину $r \approx 0.318 \cdot q \cdot \dot{A} \approx -0.0048 \text{ \AA}$.

На рисунке 4 условия формирования заряда в начальный момент времени выбраны с учётом

характеристик полярона для выбранной цепочки. А именно: заряд распределён равномерно на 52 смещённых сайтах у края цепочки. Величина смещения каждого сайта отрицательная, $q_n(0) = -0.015$, что равно максимальному отрицательному безразмерному смещению сайтов в центре полярона. Из представленного на рисунке 4 графика функции $|c_n(\tilde{t})|^2$ следует, что для случая цепочки с очень широким поляроном, из начального «ступенчатого» заряда быстро формируется заряд в форме движущегося поляронного состояния.

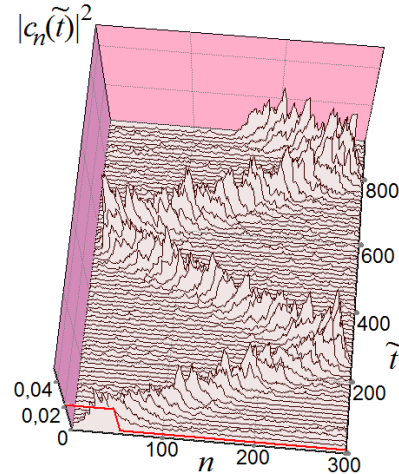


Рис. 4. Графики функции $|c_n(\tilde{t})|^2$, в начальный момент времени заряд распределён равномерно на пятидесяти двух сайтах: $q_n(0) = -0.015$ для $n = 1 \div 52$.

4. Выводы

В работах [12] и [13] был рассмотрен поляронный перенос заряда в результате взаимодействия полярона с концом цепочки при отсутствии дополнительных возбуждений в цепочке и в результате взаимодействия полярона с внешними нелинейными возбуждениями сайтов в начальный момент времени. В этих работах в начальный момент времени в цепочку помещался полярон или поляронное состояние уже или шире полярона.

В данном случае в начальный момент времени в цепочку помещается не полярон, а заряд локализованный на нескольких сайтах с одинаковыми отрицательными начальными смещениями. Причём, сайты, на которых локализован заряд, могут не совпадать со смещёнными сайтами полностью, а лишь частично.

Стимуляция движения заряда выполнялась несимметричным расположением заряда в цепочке и/или ненулевыми значениями скоростей сайтов цепочки в начальный момент времени.

Показано, что для быстрого формирования поляронного состояния, как движущегося, так и стационарного, задаваемые начальные условия должны соответствовать параметрам полярона,

который образуется в цепочке при выбранных параметрах.

5. Благодарности

Работа поддержана проектами: РФФИ №16-07-00305, РНФ №16-11-10163.

6. Список литературы

1. Shigaev A.S., Ponomarev O.A., Lakhno V.D. A new approach to microscopic modeling of a hole transfer in heteropolymer DNA. *Chemical Physics Letters*. 2011. V. 513. P. 276–279. doi: [10.1016/j.cplett.2011.07.080](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.07.080).
2. Komineas S., Kalosakas G., Bishop A.R. Effects of intrinsic base-pair fluctuations on charge transport in DNA. *Phys. Rev. E*. 2002. V. 65. P. 061905. doi: [10.1103/PhysRevE.65.061905](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.65.061905).
3. Starikov E.B. Electron–phonon coupling in DNA: a systematic study. *Philosophical Magazine*. 2005. V. 85. P. 3435–3462. doi: [10.1080/14786430500157110](https://doi.org/10.1080/14786430500157110).
4. Berashevich J.A., Bookatz A.D., Chakraborty T. The electric field effect and conduction in the Peyrard–Bishop–Holstein model. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2008. V. 20. P. 035207. doi: [10.1088/0953-8984/20/03/035207](https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/03/035207).
5. Zamora–Sillero E., Shapovalov A.V., Esteban F.J. Formation, control and dynamics of N localized structures in the Peyrard–Bishop model. *Phys. Rev. E*. 2007. V. 76. P. 066603. doi: [10.1103/PhysRevE.76.066603](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.066603).
6. Maniatis P., Kalosakas G., Rasmussen K.O., Bishop A.R. ac conductivity in a DNA charge transport model. *Phys. Rev. E*. 2005. V. 72. P. 021912. doi: [10.1103/PhysRevE.72.021912](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.021912).
7. Porath D., Cuniberti G., Di Felice R. Charge transport in DNA-based devices. *Top. Curr. Chem*. 2004. V. 237. P. 183–227. doi: [10.1007/b94477](https://doi.org/10.1007/b94477).
8. Lakhno V.D. DNA nanobioelectronics. *Int. Quantum. Chem*. 2008. V. 108. P. 1970–1981. doi: [10.1002/qua.21717](https://doi.org/10.1002/qua.21717).
9. *Nanobioelectronics – for Electronics, Biology and Medicine*. Eds. Offenhausser A., Rinald R. N. Y.: Springer, 2009.
10. Taniguchi M., Kawai T. DNA electronics. *Physica E*. 2006. V. 33. P. 1–12. doi: [10.1016/j.physe.2006.01.005](https://doi.org/10.1016/j.physe.2006.01.005).
11. Endres R.G., Cox D.L., Singh R.R.P. Colloquium: The quest for high-conductance DNA. *Rev. Mod. Phys.* 2004. V. 76. P. 195–214. doi: [10.1103/RevModPhys.76.195](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.76.195).
12. Коршунова А.Н., Лахно В.Д. Особенности движения полярона в молекулярных полинуклеотидных цепочках конечной длины. *Мат. биол. и биоинф.*. 2016. Т. 11. № 2. С. 141–158. doi: [10.17537/2016.11.141](https://doi.org/10.17537/2016.11.141).
13. Коршунова А.Н., Лахно В.Д. Особенности движения полярона в молекулярных полинуклеотидных цепочках конечной длины при наличии в цепочке локализованных возбуждений. *Мат. биол. и биоинф.* 2017. Т. 12. № 1. С. 204–223. doi: [10.17537/2017.12.204](https://doi.org/10.17537/2017.12.204).
14. Dauxois T., Peyrard M., Bishop A.R. Dynamics and thermodynamics of a nonlinear model for DNA denaturation. *Phys. Rev. E*. 1993. V. 47. P. 684. doi: [10.1103/PhysRevE.47.684](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.47.684).
15. Peyrard M., Bishop A.R. Statistical mechanics of a nonlinear model for DNA denaturation. *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. P. 2755–2758. doi: [10.1103/PhysRevLett.62.2755](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.2755).
16. Chetverikov A.P., Ebeling W., Lakhno V.D., Shigaev A.S., Velarde M.G. On the possibility that local mechanical forcing permits directionally-controlled long-range electron transfer along DNA-like molecular wires with no need of an external electric field. *Eur. Phys. J. B*. 2016. V. 89. P. 101. doi: [10.1140/epjb/e2016-60949-1](https://doi.org/10.1140/epjb/e2016-60949-1).
17. Лахно В.Д., Четвериков А.П. Возбуждение бабблов и бризеров в ДНК и их взаимодействие с носителями заряда. *Мат. биол. и биоинф.* 2014. Т. 9. № 1. С. 4–19. doi: [10.17537/2014.9.4](https://doi.org/10.17537/2014.9.4).