

Моделирование переноса заряда в цепочках «донор–однородный мостик–акцептор» при $T = 300$ К

Фиалко Н.С., Лахно В.Д.

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

n.fialka@gmail.com

На основе модели Холстейна в полуклассическом приближении численно исследуется динамика заряда в однородных цепочках сайтов с концами, имитирующими донор и акцептор заряда. Для учета температуры используется ланжевеновский термостат. Ранее для этой модели было показано, что в однородных цепочках распределение заряда в термодинамическом равновесном состоянии (ТДР) зависит не только от температуры термостата, но и от количества сайтов, т.е. от тепловой энергии цепочки: при одной и той же температуре в короткой цепочке заряд образует полярон, а в длинной заряд находится в делокализованном состоянии. В данной работе проведены расчеты вероятности распределения заряда в ТДР в зависимости от длины цепочки при фиксированной температуре. Промоделированы фрагменты ДНК вида GT...TGGG, где гуаниновые сайты – донор и акцептор заряда – разделены однородным мостиком из тиминов. Сначала приведены результаты расчетов для цепочек разной длины N при $T = 300$ К. Затем для цепочки $N = 50$ сайтов рассмотрен случай «охлажденного акцептора», когда $N - 3$ сайта GT...T находятся при $T = 300$ К, и на акцепторе GGG температура термостата значительно меньше. Далее приведены результаты расчетов в постоянном электрическом поле.

Ключевые слова: модель Холстейна, ДНК, уравнение Ланжевена, электрическое поле с постоянной напряженностью.

Modeling of charge transfer in «donor–homogeneous bridge–acceptor» chains at $T = 300$ K

Fialko N.S., Lakhno V.D.

IMPB RAS – Branch of KIAM RAS

Based on the semi-classical Holstein model we consider charge transfer along homogeneous chain of sites with the ends which imitate the donor and acceptor. Numerical experiments on the dynamics of the charge have been performed. To take into account the temperature, a Langevin thermostat is used. Recently it has been shown that the charge distribution in homogeneous chains in the thermodynamic equilibrium state (TDE) depends not only on the temperature, but also on the length of the chain, i.e. of the thermal energy of the classical chain. At the same temperature in short chain the charge forms a polaron, and in long chain charge is in delocalized state. Here we report the results of calculations the probability of charge distribution in the TDE as a function of the chain length at a fixed temperature. We have considered DNA fragments of the type GT...TGGG, where the guanine G sites – the donor and the charge acceptor – are separated by a homogeneous bridge of thymines T. First, we present the results of calculations for chains of different lengths N at $T = 300$ K. Then, for the chain $N = 50$ sites, the «cooled acceptor» case is considered, when $N - 3$ sites (GT...T) are at $T = 300$ K, and on the GGG acceptor the thermostat temperature is much smaller. Next, we presented the results of calculations in a constant electric field.

Key words: Holstein model, DNA, Langevin equation, electric field with constant intensity.

1. Введение

Интерес к процессам переноса заряда в биологических макромолекулах связан с развитием наноэлектроники – дисциплины, объединяющей достижения наноэлектроники и молекулярной

биологии. Одно из направлений наноэлектроники – создание молекулярных проводов и разветвленных схем на основе синтезированных полинуклеотидов. Биофизические эксперименты по переносу дырки в ДНК разного состава показали необычные проводящие свойства

ДНК, что позволяет предположить ее перспективность для нанобиоэлектроники [1, 2].

В настоящее время опубликовано множество работ, посвященных моделированию движения заряженной частицы в молекулярных цепочках. Одна из первых поляронных моделей распространения заряда в одномерной цепочке была предложена Холстейном в конце 50-х годов прошлого века [3]. Он рассматривал однородную цепочку молекул (сайтов), состоящих из двух одинаковых атомов, как цепочку осцилляторов – атомы в молекулах «скреплены пружинками», в предположении что смещение сайта из равновесного положения влияет на энергию заряда на этом сайте. Несмотря на свою простоту, эта модель используется для описания динамики заряда в ДНК [4–7]. В данной работе на основе модели Холстейна проведены расчеты по переносу заряда вдоль фрагментов GT...TGGG, где гуаниновые сайты – донор G и акцептор GGG – разделены мостиком из одинаковых сайтов тиминных, при температуре термостата 300 К.

В работе [8] на основе модели Холстейна для однородных цепочек, находящихся в термодинамическом равновесии, было показано, что находится заряд в поляронном или делокализованном состоянии – зависит не от температуры, а от тепловой энергии цепочки. В [9] с помощью численного эксперимента показано, что в однородных цепочках с одним сайтом-ловушкой в центре качественная картина не меняется – при одинаковой температуре в термодинамически равновесном состоянии в коротких цепочках заряд образует полярон, а в длинных он находится в делокализованном состоянии. В данной работе рассмотрен случай однородной цепочки с сайтами-ловушками на концах.

2. Модель

Гамильтониан переноса заряда вдоль цепочки сайтов имеет вид:

$$\hat{H} = \sum_{n,k} v_{nk} |n\rangle \langle k|,$$

где v_{nn} – энергия электрона на n -ом сайте, v_{nk} – матричные элементы перехода с n -го на k -й сайт. Заряд, локализованный на n -ом сайте, находится в состоянии $|n\rangle$. Полагаем, что энергия заряда на n -ом сайте v_{nn} является линейной функцией смещений сайтов \tilde{u}_n из их равновесных положений:

$$v_{nn} = \alpha_n^0 + \alpha' \tilde{u}_n + e \varepsilon a n,$$

где α_n^0 – потенциал окисления, α' – константа связи. Последнее слагаемое учитывает вклад внешнего постоянного электрического поля с напряженностью ε , e – заряд электрона, a – расстояние между соседними сайтами. В полуклассическом приближении, при выборе волновой функции Ψ в виде $\Psi = \sum_{n=1}^N b_n |n\rangle$, где b_n – амплитуда вероятности нахождения заряда на n -ом

сайте ($n = 1, \dots, N$, N – длина цепочки), полный гамильтониан H рассматриваемой системы, усредненный по состоянию $|\Psi\rangle$, имеет вид:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = & \frac{M}{2} \sum_n \dot{\tilde{u}}_n^2 + \frac{K}{2} \sum_n \tilde{u}_n^2 + \\ & + \sum_{m,n} v_{mn} b_m b_n^* + \alpha' \sum_n \tilde{u}_n b_n b_n^* + e \varepsilon a \sum_n n b_n b_n^*. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь M – приведенная масса сайта, K – упругая постоянная (для ДНК сайтом считают комплементарную пару, пружина – водородная связь). Полагаем, что на динамику амплитуды вероятности на сайте влияют только его ближайшие соседи, т.е. $v_{n,k} = 0$ при $k \neq n - 1, n, n + 1$. Система уравнений движения, отвечающая гамильтониану (1), в безразмерной форме имеет вид:

$$i \dot{b}_n = \eta_{n,n-1} b_{n-1} + \eta_{n,n} b_n + \eta_{n,n+1} b_{n+1} + \chi u_n b_n + U n b_n, \quad (2)$$

$$\ddot{u}_n = -\omega^2 u_n - \chi |b_n|^2 + \gamma \dot{u}_n + \xi Z_n(t). \quad (3)$$

Уравнения (2) являются уравнениями Шредингера для амплитуд вероятности b_n . В (2) последний член учитывает внешнее постоянное поле с напряженностью $U = e \varepsilon a$ (e – заряд электрона, a – расстояние между сайтами, подробнее см., например, [10]). При $U = 0$ поля нет. В уравнения движения классических сайтов (3) добавлены член с трением (γ – коэффициент трения) и случайная сила со специальными свойствами (термостат Ланжевена):

$$\langle Z_n(t) \rangle = 0, \quad \langle Z_n(t) Z_m(t+t') \rangle = \delta_{nm} \delta(t'),$$

$$\xi = \sqrt{2k_B T^* \tau / \hbar} \sqrt{\gamma T}.$$

Связь безразмерных величин с размерными следующая. Характерное время τ , $\tilde{t} = \tau t$, характерная температура T^* , $T T^* = T$ [K]. Матричные элементы $\eta_{nm} = v_{nm} \tau / \hbar$, частоты сайтов $\omega = \sqrt{\tau^2 K / M}$, константа связи $\chi = \alpha' \sqrt{\tau^3 / \hbar M}$, напряженность $U = e \varepsilon a \tau / \hbar$.

При проведении вычислительных экспериментов часть параметров для квантовой подсистемы взята соответствующей GT...TGGG фрагментам ДНК. Характерное время выбрано соответствующим квантовой подсистеме: $\tau = 10^{-14}$ сек. Значения потенциалов окисления [11, 12] и соответствующие относительные (за ноль выбирается наименьший ПО) безразмерные значения η_{nm} : для гуанина $\eta_G = 0$ (1.24 эВ), для тимина $\eta_T = 10$ (1.9 эВ). Матричные элементы перехода $\eta_{n \neq 1}$ [13,14]: $\eta_{GT} = 2.081$ (0.137 эВ), $\eta_{TT} = 2.4$ (0.158 эВ), $\eta_{TG} = 1.291$ (0.085 эВ), $\eta_{GG} = 1.276$ (0.084 эВ).

В работах [8, 9] было показано, что средние величины в термодинамически равновесном состоянии (ТДР) зависят не от самих значений параметров, а от их соотношений. При проведении расчетов для классической подсистемы мы взяли

модельные значения параметров, ускоряющие выход системы к ТДР: $\omega = 0.5$, $\chi = 1.$, $\chi/\omega = \chi_{\text{DNA}}/\omega_{\text{DNA}} = 2.$

Цепочка GT...TGGG из N сайтов означает $(N-4)$ тимина, к которым с одного конца прикреплен гуанин G, и с другого конца – триплет GGG. Проведено моделирование цепочек длиной от $N=5$ до $N=50$ сайтов.

Для каждого N при заданной температуре $T=300$ проводился расчет 100 реализаций (траекторий системы (2), (3) из разных начальных данных и с разными временными «случайными» рядами), и средние по реализациям временные зависимости. Расчеты отдельных реализаций выполнялись 2o2slg-методом [15] с добавлением искусственной нормировки (полная вероятность нахождения заряда в системе $\sum |b_n|^2 = 1$, переменные b_n «подправляются» так, чтобы сумма квадратов их модулей равнялась единице).

После выхода системы к термодинамически равновесному состоянию величины дополнительно усредняются по времени. Главным образом нас интересует вероятность распределения заряда по сайтам $\langle P_n \rangle = \langle |b_n|^2 \rangle$.

3. Результаты моделирования

3.1. Распределение вероятностей в ТДР при $U = 0$

Без поля в равновесном состоянии вероятность нахождения заряда на каждом из сайтов донора и акцептора примерно одинакова (см. рис. 1). Это вполне ожидаемо, в одинаковых ямах вероятность нахождения и должна быть одинаковой.

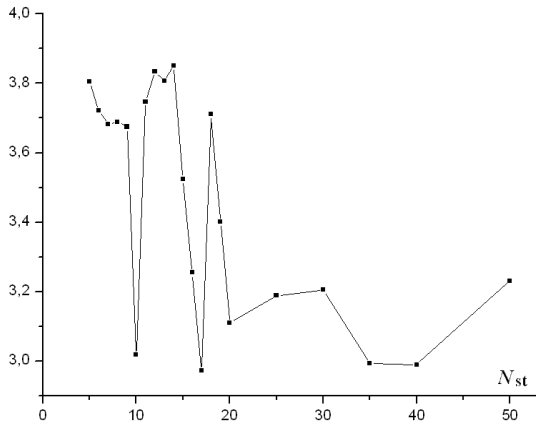


Рис. 1. Отношение суммарной вероятности распределения заряда на сайтах акцептора к вероятности на доноре $\langle P_{G2} + P_{G3} + P_{G4} \rangle / \langle P_{G1} \rangle$ в зависимости от длины цепочки N .

Хотя отношение вероятностей на доноре и акцепторе примерно одинаково, абсолютное значение вероятностей уменьшается с ростом N (рис. 2). Например, для $N=50$ в ТДР $P_{G1} \sim 0.032$, на акцепторе $G_2G_3G_4$ $P_{G2} \sim P_{G3} \sim P_{G4} \sim 0.035$, и на тиминах $\langle P_T \rangle \sim 0.019$. Грубо говоря, часть заряда оттягивают тимины, и чем их больше – тем большую часть они забирают (рис. 2).

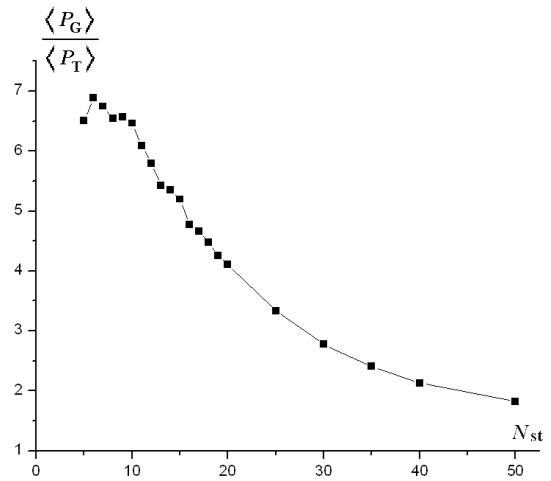


Рис. 2. Отношение средней вероятности на гуанинах к вероятности на тиминах в ТДР в зависимости от N .

Можно предположить, что при $N \rightarrow \infty$ даже при комнатной температуре можно получить равномерное распределение заряда по сайтам $\langle P_G \rangle / \langle P_T \rangle \rightarrow 1$, несмотря на разную энергию электрона на сайтах $\eta_T = 10.$, $\eta_G = 0.$

В «длинных» цепочках значение вероятности на акцепторе сравнительно мало, для $N=50$ суммарная вероятность в ТДР $\langle P_{G2} + P_{G3} + P_{G4} \rangle = \langle P_{GGG} \rangle \sim 0.1$, т.е. в результате нет переноса заряда с большой вероятностью ~ 1 .

С целью повысить вероятность локализации заряда на акцепторе были промоделированы два случая: «охлажденный акцептор» и цепочка в постоянном электрическом поле. Исследовались цепочки длиной 50 сайтов.

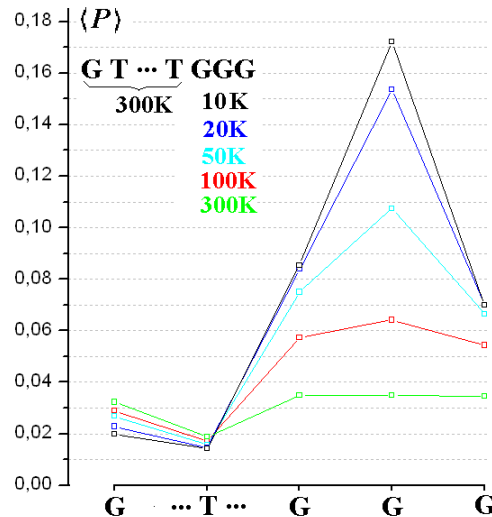


Рис. 3. Среднее распределение вероятностей в ТДР при разной температуре на сайтах акцептора T_{GGG} . $T_{GGG} = 100$ К: суммарная вероятность на акцепторе $\langle P_{GGG} \rangle \sim 0.18$ (красная линия); $T_{GGG} = 50$ К: $\langle P_{GGG} \rangle \sim 0.25$ (голубая); $T_{GGG} = 20$ К: $\langle P_{GGG} \rangle \sim 0.31$ (синяя); $T_{GGG} = 10$ К: $\langle P_{GGG} \rangle \sim 0.33$ (черная линия).

3.2. Охлажденный акцептор

Ситуация моделируется так: для 47 сайтов GT...T ($n = 1, \dots, 47$) коэффициент при случайной силе ξ в (3) соответствует $T = 300$ К, и на последних трех GGG температурный коэффициент ξ соответствует меньшей температуре.

Такое избранное понижение температуры способствует увеличению вероятности заряда на акцепторе (рис. 3).

3.3. Распределение заряда в цепочке, помещенной в постоянное поле

Мы промоделировали задачу распределения вероятности нахождения заряда по сайтам цепочки в ТДР в постоянном поле с разной напряженностью.

При «малых» значениях поля ($U \leq 0.1$ – величины, рассмотренные в [10]) разница в вероятностях на первом гуанине G1 и на сайтах GGG незначительная. В таблице 1 приведены средние значения вероятности в ТДР для разной напряженности.

Таблица 1.

U	$\langle P_{G1} \rangle$	$\langle P_{GGG} \rangle / 3$
0	0.032	0.035
-0.1	0.029	0.043
-0.2	0.023	0.048
-0.4	0.016	0.074
-0.6	0.012	0.095
-0.8	0.009	0.123
-1.	0.008	0.143

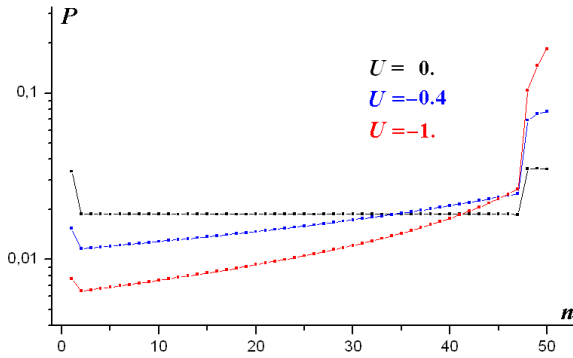


Рис. 4. Распределение вероятности по цепочке в ТДР. Первый сайт G, потом 47 сайтов T, и последние три – GGG. Графики для разных значений напряженности поля обозначены соответствующим цветом. По оси y (вероятность) – log-шкала.

На рисунке 4 приведены результаты расчетов, после прихода системы к ТДР дополнительно осредненные по временному интервалу. Отметим, что напряженность меняет энергию заряда на сайте, т.е. ур. (2) можно переписать в виде:

$$i\dot{b}_n = \eta_{n,n-1}b_{n-1} + \eta_{n,n+1}b_{n+1} + \chi u_n b_n + (\eta_{n,n} + Un)b_n,$$

где член $(\eta_{n,n} + Un)$ соответствует новой энергии заряда. Например, для $U = -1$ энергия заряда на первом гуанине ($\eta_G = 0 = \eta_{1,1}$) будет совпадать с энергией на десятом тимине (11-ый сайт в цепочке, напомним, что $\eta_T = 10$). Рассчитанная средняя вероятность для этих гуанина и тимина очень близка: на гуанине $P_1 \sim 0.00767$, и на трех соседних тиминах (с девятого по одиннадцатый) $P_{10} \sim 0.00751$, $P_{11} \sim 0.00765$ и $P_{12} \sim 0.00783$.

4. Обсуждение

По результатам моделирования, для $U = -1$ (сравнительно большая величина напряженности) суммарная вероятность нахождения заряда на акцепторе GGG меньше 0.5, все еще небольшая.

Для ДНК расстояние между соседними сайтами $a = 2.3 \text{ \AA}$, $\tau = 10^{-14}$ сек. Из соотношения между безразмерной U и размерной ε напряженностью $\varepsilon = U\hbar/(eat)$ получим:

$$\varepsilon \approx U \cdot 2.9 \cdot 10^8 \text{ В/м},$$

т.е. $U = 1$ соответствует напряженности $300 \cdot 10^6$ В/м, а переход на акцептор при этом все еще невелик.

5. Благодарности

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты 16-07-00305-а и 17-07-00801-а, и Российского научного фонда, грант 16-11-10163.

6. Список литературы

1. *Charge Migration in DNA. Perspectives from Physics, Chemistry, and Biology.* Ed. Chakraborty T. Series: NanoScience and Technology. XVIII. Berlin Heidelberg New York: Springer, 2007. 288 p.
2. *Nanobioelectronics – for Electronics, Biology, and Medicine.* Eds. Offenhausser A., Rinaldi R. New York: Springer, 2009. 337 p.
3. Holstein T. Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model. *Ann. Phys.* 1959. V. 8. № 3. P. 325–342. doi: [10.1016/0003-4916\(59\)-90002-8](https://doi.org/10.1016/0003-4916(59)-90002-8).
4. Alexandre S.S., Artacho E., Soler J.M., Chacham H. Small Polarons in Dry DNA. *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91 № 10. P. 108105. doi: [10.1103/PhysRevLett.91.108105](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.108105).
5. Wang Y., Fu L., Wang K.-L. Extended Holstein small polaron model for charge transfer in dry DNA. *Biophys. Chem.* 2006. V. 119. № 2. P. 107–114. doi: [10.1016/j.bpc.2005.09.008](https://doi.org/10.1016/j.bpc.2005.09.008).
6. Starikov E. Electron-phonon coupling in DNA: a systematic study. *Philos. Mag.* 2005. V. 85. № 29. P. 3435–3462. doi: [10.1080/14786430500157110](https://doi.org/10.1080/14786430500157110).
7. *Modern Methods for Theoretical Physical Chemistry of Biopolymers.* Eds. Starikov E.B., Tanaka S., Lewis J.P. Amsterdam: Elsevier Scientific, 2006. 461 p.

8. Фиалко Н.С., Соболев Е.В., Лахно В.Д. О расчетах термодинамических величин в модели Холстейна для однородных полинуклеотидов. *ЖЭТФ*. 2017. Т. 151. № 4. С. 744–751. doi: [10.7868/S0044451017040000](https://doi.org/10.7868/S0044451017040000).
9. Fialko N., Pyatkov M., Lakhno V. On the Thermodynamic Equilibrium Distribution of a Charge in a Homogeneous Chain with a Defect. In: *MMCP 2017*. Eds. Adam G., Busa J., Hnatic M., Podgany D. *EPJ Web of Conferences*. 2018. V. 173. Article No. 06004. P. 4. doi: [10.1051/epiconf/201817306004](https://doi.org/10.1051/epiconf/201817306004).
10. Lakhno V.D., Korshunova A.N. Electron motion in a Holstein molecular chain in an electric field. *Eur. Phys. J. B*. 2011. V. 79. P. 147–151. doi: [10.1140/epjb/e2010-10565-2](https://doi.org/10.1140/epjb/e2010-10565-2).
11. Lewis F.D., Wu Ya. Dynamics of superexchange photoinduced electron transfer in duplex DNA. *J. Photochem. Photobiol. C*. 2001. V. 2. № 1. P. 1–16. doi: [10.1016/S1389-5567\(01\)00008-9](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(01)00008-9).
12. Seidel C.A.M., Schulz A., Sauer M.H.M. Nucleobase-specific quenching of fluorescent dyes. 1. Nucleobase one-electron redox potentials and their correlation with static and dynamic quenching efficiencies. *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 13. P. 5541–5553. doi: [10.1021/jp951507c](https://doi.org/10.1021/jp951507c).
13. Voityuk A.A., Rosch N., Bixon M., Jortner J. Electronic Coupling for Charge Transfer and Transport in DNA. *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. № 41. P. 9740–9745. doi: [10.1021/jp001109w](https://doi.org/10.1021/jp001109w).
14. Jortner J., Bixon M., Voityuk A.A., Roesh N. Superexchange Mediated Charge Hopping in DNA. *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106. № 33. P. 7599–7606. doi: [10.1021/jp014232b](https://doi.org/10.1021/jp014232b).
15. Greenside H.S., Helfand E. Numerical integration of stochastic differential equations – II. *Bell Syst. Tech. J.* 1981. V. 60. P. 1927–1940. doi: [10.1002/j.1538-7305.1981.tb00303.x](https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1981.tb00303.x).