

## Режимы движения заряда в холстейновской цепочке в постоянном электрическом поле в зависимости от его напряжённости и начального распределения заряда

Коршунова А.Н., Лахно В.Д.

ИМПБ РАН – филиал ИПМ им. М.В. Келдыша РАН, Пуццино, Московская область  
[alya@impb.ru](mailto:alya@impb.ru)

Проведено численное моделирование стационарных и нестационарных режимов движения заряда в холстейновской молекулярной цепочке в постоянном электрическом поле. Моделирование движения заряда в электрическом поле проводилось для однородных G/C цепочек с различными значениями параметров. Показано, что можно выбрать такие параметры цепочки, при которых существует возможность равномерного движения заряда в постоянном электрическом поле на очень большие расстояния, на сотни тысяч сайтов. Движение заряда с постоянной скоростью возможно для небольших значений напряженности электрического поля. С увеличением значения напряженности электрического поля заряд переходит в колебательный режим движения с блоховскими осцилляциями. Максимальная величина напряженности электрического поля, при которой возможно равномерное движение заряда в цепочке, зависит от заданных параметров цепочки. Проведённые расчёты показали, что в рассматриваемой системе могут реализоваться сложные динамические режимы, зависящие от выбранных параметров системы. Также показано, что характер движения заряда в цепочке сильно зависит от начального распределения заряда в цепочке.

*Ключевые слова:* ДНК, нанобиоэлектроника, полярон, перенос заряда, модель Холстейна.

## Various regimes of charge transfer in a Holstein chain in a constant electric field depending on its intensity and the initial charge distribution

Korshunova A.N., Lakhno V.D.

IMPB RAS – Branch of KIAM RAS

Numerical simulation of stationary and nonstationary charge motion regimes in a Holstein molecular chain in a constant electric field have been carried out. Simulation of charge motion in an electric field was carried out for homogeneous G/C chains with different parameter values. It has been shown that for chosen parameters of the chain, a charge placed in a constant electric field may uniformly move over very large distances, over to hundreds of thousands of sites. The charge motion with a constant velocity is possible for small values of the electric field strength. With an increase in the electric field strength, the charge goes into an oscillatory regime of motion with Bloch oscillations. The maximum value of the electric field strength, at which the uniform motion of the charge in the chain is possible, depends on the given parameters of the chain. The calculations showed that in the system under consideration, complicated dynamic regimes can be realized, depending on the selected parameters of the system. It is also shown that the character of the charge motion in the chain depends strongly on the initial charge distribution in the chain.

*Key words:* DNA, nanobioelectronics, polaron, charge transfer, Holstein model.

### 1. Введение

В данной работе проведено численное моделирование и исследование стационарных и нестационарных режимов движения заряда в молекулярных цепочках. Моделирование переноса заряда проведено при наличии постоянного электрического поля на основе модели

Холстейна [1, 2]. Во многих теоретических работах рассматривается транспорт заряда в ДНК [3–9]. Это связано с возможностью использования одномерных молекулярных цепочек в качестве нанопроводов в нанобиоэлектронных устройствах [10–14]. Также во многих работах полярон считается основным носителем тока в синтетических полинуклеотидных последовательностях [15, 16].

В работе [17], на примере дискретной холстейновской молекулярной цепочки, было показано, что в слабом электрическом поле происходят блоховские осцилляции полярона как целого при заданных параметрах цепочки. При тех же параметрах цепочки, с увеличением напряжённости электрического поля, начальный полярон может быстро развалиться, и, далее, заряд движется по цепочке в направлении поля, совершая блоховские осцилляции.

В работе [18] показана возможность равномерного движения заряда в однородной холстейновской цепочке в постоянном электрическом поле на очень большие расстояния. Также в работе [18] показано хорошее соответствие теоретической [19] и численной зависимостей скорости движения заряда с постоянной скоростью от напряжённости электрического поля.

В данной работе рассмотрена зависимость характера движения от начального распределения заряда и от напряжённости электрического поля.

Так как характерный размер и форма полярона в цепочке зависят от параметров цепочки, то, изменяя значения параметров цепочки, мы можем выбирать цепочки с удобными для моделирования характеристиками поляронов.

## 2. Математическая модель

Изучение переноса заряда в однородной незамкнутой G/C цепочке ДНК выполнялось в рамках простейшей квантово-классической модели Холстейна [1, 2]. В используемой нами модели ДНК рассматривается как однородная цепочка, составленная из  $N$  сайтов. Каждый сайт представляет собой нуклеотидную пару, которая рассматривается как гармонический осциллятор [16]. Цепочка рассматривается однородная, незамкнутая, имеющая два конца.

Для изучения движения заряда в цепочке мы используем полуклассическое описание, основанное на том, что масса сайта  $M$  намного превосходит массу электрона. Динамические уравнения имеют вид:

$$i\hbar\dot{b}_n = -v(b_{n-1} + b_{n+1}) + \alpha'q_n b_n + e\Delta a n b_n, \quad (1)$$

$$M\ddot{q}_n = -\gamma\dot{q}_n - Kq_n - \alpha'|b_n|^2, \quad (2)$$

где  $v$  – матричный элемент перехода заряда с  $n$ -го сайта на  $n \pm 1$ -й,  $b_n$  – амплитуды вероятности локализации заряда на  $n$ -ом сайте,  $\sum_n |b_n(\tilde{t})|^2 = 1$ ,  $\alpha'$  – константа взаимодействия заряда со смещениями сайтов  $q_n$ ,  $e$  – заряд электрона,  $\Delta$  – напряжённость электрического поля,  $a$  – постоянная решетки,  $M$  – эффективная масса сайта,  $\gamma$  – коэффициент трения,  $K$  – упругая постоянная.

Уравнение (1) – дискретное уравнение Шрёдингера для электрона, уравнение (2) – классическое уравнение движения для смещений сайтов  $q_n$  с учетом диссипации.

Для численного моделирования движения полярона будем использовать безразмерные переменные, в которых система уравнений (1), (2) имеет вид:

$$i\frac{db_n}{d\tilde{t}} = -\eta(b_{n-1} + b_{n+1}) + \kappa\omega^2 u_n b_n + E n b_n, \quad (3)$$

$$\frac{d^2 u_n}{d\tilde{t}^2} = -\omega' \frac{du_n}{d\tilde{t}} - \omega^2 u_n - |b_n|^2. \quad (4)$$

Размерные величины в уравнениях (1), (2) связаны с входящими в (3), (4) безразмерными величинами соотношениями:

$$\begin{aligned} \eta &= \tau v / \hbar, \quad \omega^2 = \tau^2 K / M, \quad q_n = \beta u_n, \quad \beta = \tau^2 \alpha' / M, \\ \kappa \omega^2 &= \tau^3 (\alpha')^2 / M \hbar, \quad \omega' = \gamma \tau / M, \\ E &= \Delta e a \tau / \hbar, \quad t = \tau \tilde{t}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\tau$  – произвольный масштаб времени, в данной работе в вычислениях используется  $\tau = 10^{-14}$  сек.

Система нелинейных дифференциальных уравнений (3), (4) 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. Моделирование стационарного и нестационарного движения полярона в электрическом поле

Для моделирования равномерного движения заряда в электрическом поле мы поместили в цепочку в начальный момент времени заряд, соответствующий стационарному решению уравнений (3), (4) в отсутствие внешнего поля, а именно, начальные значения  $b_n(0)$  были выбраны в виде нерастянутого (при  $\xi = 1$ ) обратного гиперболического косинуса:

$$|b_n(0)| = \frac{\sqrt{2}}{4} \sqrt{\frac{\kappa}{\xi|\eta|}} c \hbar^{-1} \left( \frac{\kappa(n-n_0)}{4\xi|\eta|} \right), \quad (5)$$

где  $\xi$  – коэффициент растяжения. Центр полярона располагается на сайте цепочки с номером  $n_0$ . Значение  $n_0$  (центр начального обратного гиперболического косинуса) в (5) выбирается так, чтобы на начальном этапе вычислений полярон находился достаточно далеко от концов цепочки. Длина цепочки выбирается такой, чтобы до окончания вычислений заряд не оказался слишком близко к концу цепочки. Поле включается “мгновенно” в начальный момент времени.

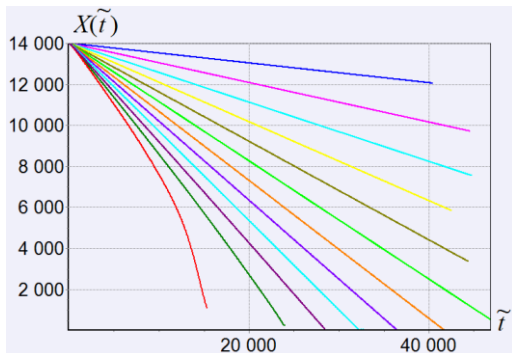
Подбор параметров системы для моделирования конкретного режима поведения заряда в электрическом поле осуществляется как в результате проведенных численных исследований,

так и в соответствии с полученными результатами аналитического исследования системы в континуальном пределе [19].

Для моделирования равномерного движения заряда в электрическом поле были выбраны следующие значения безразмерных параметров:  $\kappa = 1$ ,  $\eta = 1.276$ ,  $\omega = 1$ ,  $\omega' = 1$ . Соответствующий таким параметрам цепочки полярон широкий, располагается на достаточно большом количестве сайтов. Его характерный размер  $\lim_{\tilde{t} \rightarrow \infty} d(\tilde{t}) \approx 15$ , где  $d(\tilde{t}) = \sum_n |c_n(\tilde{t})|^2 / \sum_n |c_n(\tilde{t})|^4 = 1 / \sum_n |c_n(\tilde{t})|^4$ .

На рисунке 1 представлены графики функции  $X(\tilde{t})$ , описывающей поведение центра масс частицы,  $X(\tilde{t}) = \sum_n |c_n(\tilde{t})|^2 n$ , для различных значений напряжённости электрического поля  $E$ .

На рисунке 1 хорошо видно, что самый левый график функции  $X(\tilde{t})$ , для  $E = 0.0012$  ( $\Delta = 2.256 \cdot 10^3$  В/см), заметно отклоняется от прямой линии, это означает, что заряд переходит в колебательный режим движения. Остальные графики демонстрируют линейную зависимость от  $\tilde{t}$ . Таким образом, показано, что для значений поля  $E > 0.0011$  при выбранных параметрах цепочки, равномерного движения заряда не существует.



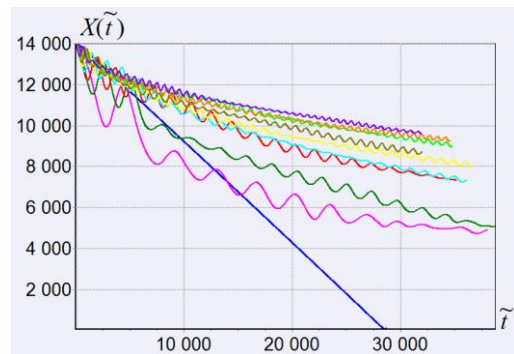
**Рис. 1.** Графики функции  $X(\tilde{t})$  при  $\kappa = 1$ ,  $\eta = 1.276$ ,  $\omega = 1$ ,  $\omega' = 1$  для безразмерного времени  $\tilde{t} = 47000$ . Напряжённость электрического поля  $E = 0.0001$  (верхний график),  $0.0002$ ,  $0.0003$ , ...,  $0.0012$ . Длина цепочки  $N = 15001$  сайт.

Начальное поляронное состояние вида (5) при  $\xi = 1$  при таких параметрах цепочки практически совпадает с формой полярона (или устоявшегося полярона) для данной цепочки. При равномерном движении в такой цепочке в электрическом поле начальное поляронное состояние вида (5) при  $\xi = 1$  хорошо сохраняет свою форму. Форма более узких поляронов отличается от формы обратного гиперболического косинуса вида (5) при  $\xi = 1$ . Чем меньше характерный размер полярона, тем больше указанное отличие.

На рисунке 2 представлены графики функции  $X(\tilde{t})$  для значений напряженности электрического поля  $E$ , начиная со значения  $E = 0.001$ . Этому

значению  $E = 0.001$  на рисунке 2 соответствует единственный график в виде прямой линии, что указывает на равномерное движение заряда по цепочке. Все остальные графики на рисунке 2 указывают на колебательный режим движения заряда по цепочке. Период блоховских осцилляций для  $E = 0.001$  равен  $T_{BL} = 2\pi/E = 6283$ . Из чего следует, что график функции  $X(\tilde{t})$  для  $E = 0.001$  на рисунке 2 показан за время, соответствующее примерно 4.5 блоховским периодам. Из чего следует, что этот график действительно указывает на равномерное движение, а не является частью графика при колебательном движении полярона. Заметим, что на рисунке 2 тоже есть график, соответствующий  $E = 0.001$ , это третий график слева.

Представленные на рисунке 2 графики функции  $X(\tilde{t})$ , соответствующие колебательному режиму движения, показывают, что с увеличением значения напряжённости электрического поля период колебаний уменьшается и всегда примерно равен  $T_{BL} = 2\pi/E$ .



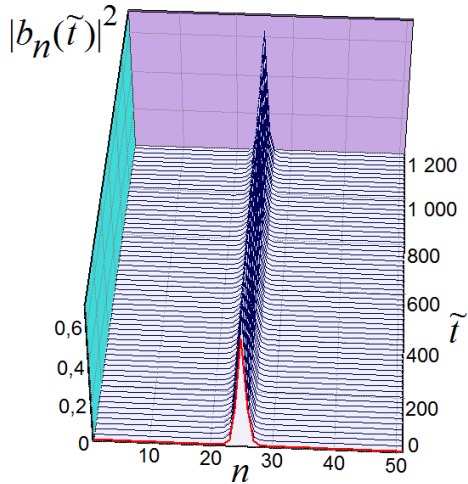
**Рис. 2.** Графики функции  $X(\tilde{t})$  при  $\kappa = 1$ ,  $\eta = 1.276$ ,  $\omega = 1$ ,  $\omega' = 1$  для безразмерного времени  $\tilde{t} = 38000$ . Напряжённость электрического поля  $E = 0.001$  (прямая линия),  $0.002$ ,  $0.003$ , ...,  $0.01$ . Длина цепочки  $N = 15001$  сайт.

Если значение напряжённости электрического поля незначительно превышает то значение, при котором существует равномерное движение полярона в цепочке, то заряд сначала движется по цепочке почти равномерно и только через некоторое время разваливается и переходит в колебательный режим движения с блоховскими осцилляциями. Только для достаточно больших значений напряжённости электрического поля заряд сразу после начала движения и целиком начинает совершать блоховские осцилляции.

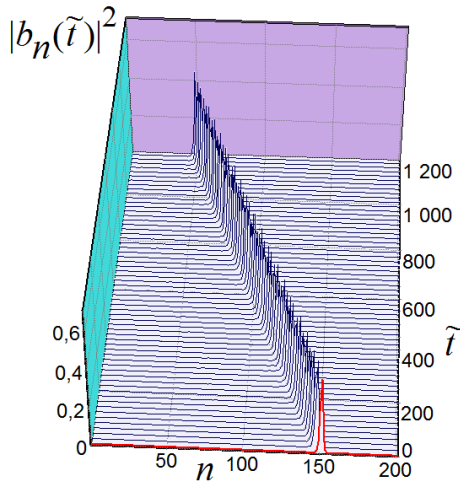
#### 4. Зависимость характера движения от начального распределения заряда

Для полярона большого радиуса характерно незначительное влияние начального распределения заряда вида (5) при разных значениях коэффициента

растяжения  $\xi$  на движение по цепочке. А именно, если взять начальное распределение вида (5) при значениях  $\xi$  отличных от  $\xi = 1$ , то такое начальное распределение быстро примет форму, близкую к форме устоявшегося полярона для данной цепочки, и далее заряд будет двигаться по цепочке аналогично примерам, показанным на рисунке 1 и рисунке 2.



**Рис. 3.** Графики функции  $|b_n(\tilde{t})|^2$  при  $\kappa = 4$ ,  $\eta = 1.276$ ,  $\omega = 1$ ,  $\omega' = 1$ . Напряжённость электрического поля  $E = 0.09$ . Длина цепочки  $N = 51$  сайт. Выбрано начальное распределение вида (5) при  $\xi = 0.7$ .



**Рис. 4.** Графики функции  $|b_n(\tilde{t})|^2$  при  $\kappa = 4$ ,  $\eta = 1.276$ ,  $\omega = 1$ ,  $\omega' = 1$ . Напряжённость электрического поля  $E = 0.09$ . Длина цепочки  $N = 201$  сайт. Выбрано начальное распределение вида (5) при  $\xi = 1.0$ .

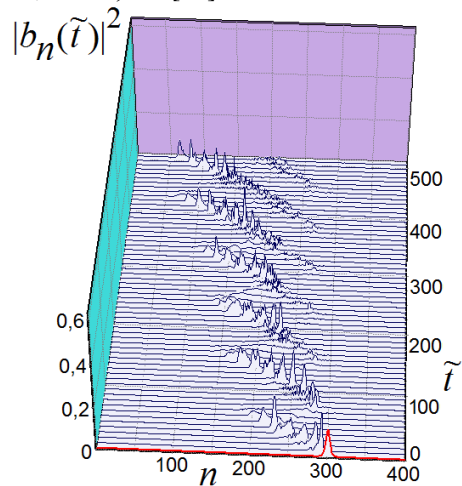
Рассмотрим поведение заряда в цепочке с матричными элементами перехода по сайтам  $\eta = 1.276$  и константой связи  $\kappa = 4$ . Для такой цепочки характерный размер полярона  $\lim_{\tilde{t} \rightarrow \infty} d(\tilde{t}) \approx 2$ . Возьмём безразмерное значение

напряжённости электрического поля  $E = 0.09$  для всех трёх следующих примеров. Показанные далее примеры различаются только формой начального распределения заряда. Также в примерах выбраны цепочки различной длины, но это не влияет на характер движения заряда.

В примере, показанном на рисунке 3, выбрано начальное распределение в форме обратного гиперболического косинуса вида (5) при  $\xi = 0.7$ .

Показанный на рисунке 3 график демонстрирует, что начальное поляронное состояние из центра цепочки не сдвигается, а функция распределения заряда  $|b_n(\tilde{t})|^2$  принимает форму близкую к соответствующей функции полярона. Заметим, что функция смещений сайтов  $u_n$  тоже быстро принимает форму, близкую к той, которую формирует полярон, находящийся в цепочке.

В примере на рисунке 4 начальное распределение взято в форме обратного гиперболического косинуса вида (5) при  $\xi = 1.0$ . Такое распределение соответствует стационарному решению уравнений (3), (4) в отсутствие внешнего поля, но при заданных параметрах цепочки оно отличается от формы устоявшегося полярона в данной цепочке, см. [20].



**Рис. 5.** Графики функции  $|b_n(\tilde{t})|^2$  при  $\kappa = 4$ ,  $\eta = 1.276$ ,  $\omega = 1$ ,  $\omega' = 1$ . Напряжённость электрического поля  $E = 0.09$ . Длина цепочки  $N = 401$  сайт. Выбрано начальное распределение вида (5) при  $\xi = 3.0$ .

В примере, показанном на рисунке 4, заряд движется по направлению поля с постоянной скоростью. В процессе движения форма начального поляронного состояния постепенно приближается к форме полярона (или устоявшегося полярона) для данной цепочки.

В примере на рисунке 5 начальное распределение взято в форме растянутого обратного гиперболического косинуса вида (5) при  $\xi = 3.0$ . В этом случае начальное поляронное состояние сразу же теряет свою начальную форму и сразу же

начинает совершать блоховские осцилляции, двигаясь по направлению поля.

Если в начальный момент времени заряд локализован на одном сайте, то при всех указанных выше условиях, поведение заряда будет аналогично показанному в примере на рисунке 5, то есть заряд будет двигаться в направлении поля, совершая блоховские осцилляции.

## 5. Выводы

Из проведённых расчётов можно сделать выводы, что в рассматриваемой системе могут реализоваться сложные динамические режимы, зависящие от всех выбранных параметров системы: от частоты, от коэффициента трения, от длины цепочки, от характерного размера устоявшегося полярона в цепочке, который обусловлен параметрами связи электрона и решетки. При фиксированных параметрах системы, изменяя только начальное распределение заряда и величину напряжённости электрического поля, можно наблюдать самые разнообразные режимы движения и распределения заряда в цепочке.

## 6. Благодарности

Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МСЦ РАН).

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

## 7. Список литературы

- Holstein T. Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model. *Annals of Phys.* 1959. V. 8. P. 325–342. doi: [10.1016/0003-4916\(59\)90002-8](https://doi.org/10.1016/0003-4916(59)90002-8)
- Holstein T. Studies of polaron motion: Part II. The “small” polaron. *Annals of Phys.* 1959. V. 8. P. 343–389. doi: [10.1016/0003-4916\(59\)90003-X](https://doi.org/10.1016/0003-4916(59)90003-X).
- Davydov A.S. Solitons in Molecular systems. Boston: Reidel Publ. Comp., 1985. 413 p.
- Scott A.C. Davydov's soliton. *Phys. Rep.* 1992. V. 217. № 1. P. 1–67. doi: [10.1016/0370-1573\(92\)90093-F](https://doi.org/10.1016/0370-1573(92)90093-F).
- De Pablo P.J., Moreno-Herrero F., Colchero J., et al. Absence of dc-Conductivity in  $\lambda$ -DNA. *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 4992–4995. doi: [10.1103/PhysRevLett.85.4992](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.4992).
- Porath D., Bezryadin A., De Vries S., Dekker C. Direct measurement of electrical transport through DNA molecules. *Nature.* 2000. V. 403. P. 635–638. doi: [10.1038/35001029](https://doi.org/10.1038/35001029).
- Yoo K.-H., Ha D. H., Lee J.-O., Park J.W., Jinhee K., Kim J.J., Lee H.-Y., Kawai T., Yong C.H. Electrical Conduction through Poly(dA)-Poly(dT) and Poly(dG)-Poly(dC) DNA Molecules. *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 87. P. 198102. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.198102>
- Kasumov A.Y., Kociak M., Guéron S., et al. Proximity-Induced Superconductivity in DNA. *Science.* 2001. V. 291. № 5502. P. 280–282. doi: [10.1126/science.291.5502.280](https://doi.org/10.1126/science.291.5502.280).
- Chepeliaskii A., Klinov D., Kasumov A., et al. Conduction of DNA molecules attached to a disconnected array of metallic Ga nanoparticles. *New J. Phys.* 2011. V. 13. P. 063046. doi: [10.1088/1367-2630/13/6/063046](https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/6/063046).
- 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).
- Eudres 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)
- 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).
- Nanobioelectronics – for Electronics, Biology and Medicine.* Eds. Offenhausser A., Rinald R. N. Y.: Springer, 2009.
- 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).
- Conwell E.M., Rakhmanova S.V. Polarons in DNA. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2000. V. 97. P. 4556.
- Lakhno V.D. Soliton-like Solutions and Electron Transfer in DNA. *J. Biol. Phys.* 2000. V. 26. P. 133–147. doi: [10.1023/A:1005275211233](https://doi.org/10.1023/A:1005275211233).
- Lakhno V.D., Korshunova A.N. Bloch oscillations of a soliton in a molecular chain. *Eur. Phys. J. B.* 2007. V. 55. P. 85–87. URL: <http://link.springer.com/article/10.1140/epjb/e2007-00045-3> (дата обращения: 30.08.2018).
- Коршунова А.Н., Лахно В.Д.. Моделирование стационарных и нестационарных режимов движения заряда в однородной холстейновской цепочке в постоянном электрическом поле. *Журнал технической физики.* 2018. Т. 88. № 9. С. 1312–1319. doi: [10.21883/JTF.2018.09.46414.14-18](https://doi.org/10.21883/JTF.2018.09.46414.14-18).
- Lakhno V.D. *Int. J. Quant. Chem.* Davydov's solitons in homogeneous nucleotide chain. 2010. V. 110. P. 127–137. [10.1002/qua.22264](https://doi.org/10.1002/qua.22264).
- Lakhno V.D., Korshunova A.N. Formation of stationary electronic states in finite homogeneous molecular chains. *Math. Biol. Bioinf.* 2010. V. 5. P. 1–29. doi: [10.17537/2010.5.1](https://doi.org/10.17537/2010.5.1).