

Особенности моделирования движения заряда в PolyG / PolyC цепочке ДНК в постоянном электрическом поле на основе модели Пейрарда – Бишопа – Холстейна

Коршунова А.Н., Лахно В.Д.

Институт математических проблем биологии РАН – филиал ИПМ РАН им. М.В. Келдыша

alya@impb.ru

В представленной работе для моделирования движения заряда в полинуклеотидной цепочке мы использовали модель Пейрарда – Бишопа – Холстейна. В наших исследованиях мы использовали численные значения параметров для Пейрарда – Бишопа – Холстейна модели, соответствующие параметрам цепочки ДНК. Исследования равномерного движения и блоховских осцилляций заряда в поле для цепочек с параметрами цепочки ДНК основывались на примерах вычислений для модельных цепочек, для которых требуется меньше вычислительных затрат. Показано, что при достаточно больших значениях напряжённости электрического поля, начальный полярон теряет свою форму (сразу или постепенно) и, медленно двигаясь в направлении поля, совершает блоховские осцилляции. Равномерное движение полярона в цепочке с параметрами ДНК возможно для небольших значений напряжённости электрического поля, а именно при напряжённости электрического поля порядка 10 В/см и меньше. Моделирование движения заряда в цепочке с параметрами цепочки ДНК показало, для проведения вычислительных экспериментов при таких параметрах цепочки требуются длительные вычисления в очень длинной цепочке.

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

The Peculiarities of Simulation of Charge Motion in a PolyG / PolyC DNA Chain in a Constant Electric Field Based on the Peyrard – Bishop – Holstein Model

Korshunova A.N., Lakhno V.D.

Institute of Mathematical Problems of Biology RAS – the Branch of Keldysh Institute of Applied Mathematics RAS

In this work, we used the Peyrard – Bishop – Holstein (PBH) model to simulate the charge transfer in a non-closed polynucleotide chain. In our research, we used numerical parameter values for the PBH model corresponding to the parameters of the DNA chain. Studies of uniform motion and Bloch oscillations of a charge in an electric field for chains with the parameters of a DNA chain were based on examples of numerical simulation for model chains, which require less computational expense. It is shown that at sufficiently large values of the electric field intensity, the initial polaron loses its shape (immediately or gradually) and, moving slowly in the direction of the field, performs Bloch oscillations. Uniform motion of the polaron in the chain with the DNA parameters is possible for small values of the electric field intensity, namely at the electric field intensity of the order of 10 V/cm or less. Simulations of the charge movement in a chain with the parameters of the DNA chain has shown that lengthy calculations in a very long chain are required for performing computational experiments with such chain parameters.

Key words: DNA, nanobioelectronics, polaron, charge transfer, Peyrard-Bishop-Holstein model.

1. Введение

В связи с развитием молекулярной нанобиоэлектроники, все больший интерес вызывают проблемы транспорта заряда в таких протяженных молекулах как ДНК [1–6]. Основной задачей нанобиоэлектроники является

конструирование электронных устройств на основе биологических молекул [7–10]. Носителями тока в одномерных полинуклеотидных цепочках являются самозахваченные электронные состояния, которые имеют вид поляронных образований [11–14].

В ранее используемой нами модели Холстейна, даже для однородной цепочки, при параметрах,

соответствующих параметрам цепочки ДНК, полярон не двигался при небольших значениях напряжённости электрического поля. С увеличением напряжённости электрического поля начальный полярон разваливался, и далее заряд медленно двигался по цепочке, совершая блоховские осцилляции. Однако в работе [15] нами показано, что в молекулярной цепочке, помещенной в сильное продольное электрическое поле возможно образование новых типов возбудений, которые способны переноситься по цепочке на большое расстояние (порядка тысяч нуклеотидных пар) приблизительно сохраняя свою форму. Эти возбудения, или неравновесные поляроны, формируются из специально заданных начальных условий. Также, в проведённых ранее исследованиях блоховские осцилляции полярона и особенности стационарного движения полярона по цепочке в постоянном электрическом поле были рассмотрены в работах [16–18].

В данном исследовании рассматривается поляронный перенос заряда в полинуклеотидной *PolyG / PolyC* цепочке, параметры которой соответствуют параметрам цепочки ДНК. Численное моделирование проводилось на основе модели Пейрарда–Бишопа–Холстейна (ПБХ) при наличии постоянного электрического поля в цепочке.

Показано, что, при небольших значениях напряжённости электрического поля, полярон может двигаться с постоянной скоростью сохраняя свою первоначальную форму. С увеличением напряжённости электрического поля, полярон разваливается и далее заряд, потерявший форму полярона, движется по направлению поля, совершая блоховские осцилляции.

2. Математическая модель

В данной работе мы используем более детальную модель ДНК, модель Пейрарда–Бишопа–Холстейна (ПБХ) [3, 4]. В настоящее время считается, что, по сравнению с простой моделью Холстейна, модель ПБХ лучше описывает динамические свойства ДНК. При моделировании использовалась незамкнутая *PolyG / PolyC* цепочка, то есть цепочка, имеющая два конца.

Динамика квантовой частицы в классической цепочке описывается системой нелинейных дифференциальных уравнений, которая в безразмерных переменных имеет вид [19]:

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

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

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. В классические уравнения движения (2) введена диссипация, определяемая коэффициентом трения Γ . Напряжённость электрического поля $E = \tilde{E} E_0$,

$$E_0 = 10^4 \text{ В/см}, \quad \lambda = \frac{eE_0 a}{\hbar \omega_M}, \quad a - \text{ постоянная решётки,}$$

ω_M – частота линейных колебаний в изолированном сайте, $\tilde{t} = \omega_M t$ – безразмерное время.

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–Бэшфорта на этапе предсказания и расчетом поправки 3-х шаговым методом Адамса – Мултона. Расчёты выполнялись с использованием вычислительных средств МСЦ РАН.

3. Движение полярона в электрическом поле

Численные значения параметров, используемые в моделировании, были выбраны в соответствии с параметрами для *PolyG / PolyC* цепочки ДНК в модели РВН, указанные в работах [3, 19]. Были выбраны следующие значения параметров: $\tau_e = 18$, $\chi_{el} = 8.5$, $\chi_h = 0.5$, $\omega_{bond} = 0.2$. При таких параметрах цепочки в ПБХ модели полярон располагается на большом количестве сайтов. Характерный размер такого полярона $\lim_{\tilde{t} \rightarrow \infty} d(\tilde{t}) \approx 52$, где

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

Поскольку полярон располагается на большом количестве сайтов, то он близок к стационарному решению континуальных уравнений (1),(2) для случая бесконечной цепочки. Начальные значения были выбраны в виде обратного гиперболического косинуса:

$$|c_n(0)| = \frac{\sqrt{2}}{4} \sqrt{\frac{\chi_{el} \cdot \chi_h}{\tau_e \cdot \xi}} \operatorname{ch}^{-1} \left(\frac{(\chi_{el} \cdot \chi_h)(n - n_0)}{4\tau_e \cdot \xi} \right), \quad (3)$$

$$q_n(0) = |c_n(0)|^2 \cdot \chi_h / \xi, \quad \dot{q}_n(0) = 0,$$

где ξ – коэффициент растяжения, с помощью которого мы можем подобрать начальный полярон вида (3) максимально близким к устоявшемуся для любых параметров цепочки. Для указанных выше параметров цепочки значение коэффициента $\xi = 1$.

На рисунке 1 представлены графики функции $|c_n(0)|^2$ вида (3) для указанных выше значений параметров модели РВН. Так как для РВН модели с указанными значениями параметров полярон имеет большой характерный размер, то, весьма вероятно, такое состояние может двигаться во внешнем электрическом поле. То есть, мы можем поместить такой стационарный полярон в цепочку, подключить электрическое поле и увидеть какое-то перемещение полярона по цепочке без каких-либо специальных условий для запуска движения.

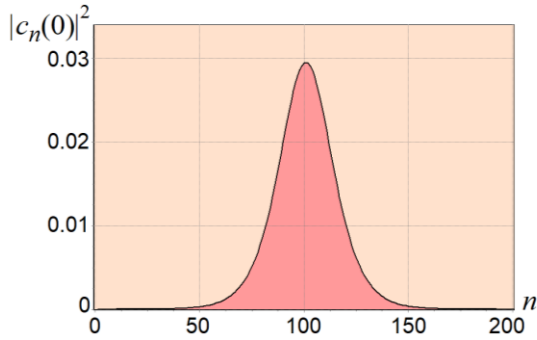


Рис. 1. График функции $|c_n(0)|^2$ вида (3) в отсутствие электрического поля.

Во всех рассматриваемых ниже примерах моделирования движения полярона в постоянном электрическом поле мы помещали в цепочку полярон вида (3) в отсутствие внешнего поля. Центр полярона помещали на сайт цепочки с номером n_0 . Длина цепочки была выбрана такой, чтобы полярон не оказался слишком близко к концу цепочки до окончания вычислений, аналогично и значение n_0 задано так, чтобы на начальном этапе вычислений полярон находился достаточно далеко от концов цепочки. Поле включается “мгновенно” в начальный момент времени.

Пример моделирования движения полярона по цепочке ДНК для небольших значений напряжённости электрического поля представлен на рисунке 2. В начальный момент времени полярон вида (3) находится на сайте с номером $n_0 = 63000$ в цепочке длиной $N = 65000$ сайтов. Безразмерное время вычислений, показанное на рисунке 2, $\tilde{t} \approx 6000$. За это время полярон в поле напряжённостью $\tilde{E} = 0.008$ прошёл примерно 27000 сайтов. Графики функции $X(\tilde{t})$, представленные на рисунке 2 выглядят прямыми линиями, что может указывать на равномерное движение заряда по цепочке. Но что в действительности показывают эти графики: равномерное движение полярона или часть графика осцилляций заряда?

Ранее, в работах [17, 18] для холстейновского полярона было показано, что движение заряда с постоянной скоростью возможно для небольших

значений напряжённости электрического поля. С увеличением значения напряжённости электрического поля заряд переходит в колебательный режим движения с блоховскими осцилляциями.

Для того, чтобы утверждать, что какой-либо график функции $X(\tilde{t})$ указывает на равномерное движение полярона (в процессе показанного времени движения заряда), нужно провести вычисления на протяжении нескольких блоховских периодов. Поэтому, независимо от того что мы моделируем, блоховские осцилляции или равномерное движение полярона, нам необходимо учитывать основные характеристики блоховских осцилляций, а именно: значение периода блоховских осцилляций $\tilde{T}_{BL} \approx 13.3 \cdot \frac{2\pi}{\tilde{E}}$, максимальную амплитуду блоховских осцилляций

$$A_{BL} = \frac{4\tau_e}{\lambda\tilde{E}}.$$

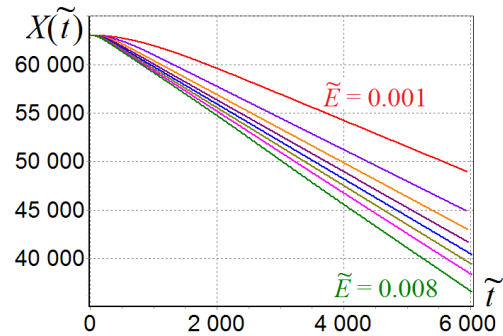


Рис. 2. Графики функций $X(\tilde{t})$, при движении заряда в электрическом поле различной напряжённости: $\tilde{E} = 0.001, 0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 0.006, 0.007, 0.008$. Длина цепочки $N = 65000$ сайтов.

Теоретические значения периода блоховских осцилляций на рисунке 2 для заданных значений напряжённости электрического поля $\tilde{E} = 0.001, 0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 0.006, 0.007, 0.008$ примерно равны 83560, 41780, 27853, 20890, 16712, 13927, 11937, 10445 соответственно. Из чего следует, что для всех показанных на рисунке 3 графиков, время вычислений меньше одного блоховского периода для любого значения \tilde{E} . Таким образом, времени вычислений, показанного на рисунке 2, недостаточно, чтобы понять какому режиму движения соответствуют эти графики.

В примере, показанном на рисунке 3, моделирование движения заряда выполнено для значительно больших значений напряжённости электрического поля. Для заданных значений напряжённости электрического поля $\tilde{E} = 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09$ теоретические значения периода блоховских осцилляций \tilde{T}_{BL} примерно равны 1671,

1393, 1194, 1045, 928 соответственно. Максимальная амплитуда блоховских осцилляций $A_{BL} = \frac{4\tau_e}{\lambda\tilde{E}}$ для $\tilde{E}=0.05$ примерно равна 19460, для $\tilde{E}=0.08$ – 12162, для $\tilde{E}=0.09$ – 10811. Графики функций $X(\tilde{t})$, представленные на рисунке 3, демонстрируют очень хорошее соответствие теоретическим значениям периода и максимальной амплитуды блоховских осцилляций. Такое хорошее соответствие возможно для цепочек, в которых полярон имеет большой характерный размер.

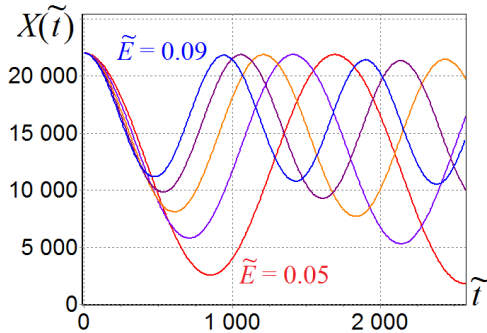


Рис. 3. Графики функций $X(\tilde{t})$, для различных значений напряжённости электрического поля: $\tilde{E} = 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09$. Длина цепочки $N = 24000$ сайтов. В начальный момент времени полярон вида (3) находится на сайте с номером $n_0 = 22000$.

Очевидно, что представленные на рисунке 3 графики функций $X(\tilde{t})$, указывают на колебательный режим движения заряда в электрическом поле с блоховскими осцилляциями.

Рисунок 4 иллюстрирует движение полярона в цепочке длиной 80000 сайтов при различных значениях напряжённости электрического поля \tilde{E} . Теоретические значения периода блоховских осцилляций \tilde{T}_{BL} для $\tilde{E}=0.009$ и $\tilde{E}=0.016$ примерно равны 9284 и 5223. Безразмерное время вычислений, показанное на рисунке 4, $\tilde{t} \approx 2900$. Таким образом график функции $X(\tilde{t})$ для $\tilde{E} = 0.016$ на рисунке 4,а показывает примерно половину блоховского периода для заданного значения \tilde{E} . Сравнивая этот график с графиками функции $X(\tilde{t})$ на рисунке 3, можно сделать вывод, что для $\tilde{E} = 0.016$ мы наблюдаем колебательный режим движения заряда в поле с блоховскими осцилляциями. Графики функции $d(\tilde{t})$ на рисунке 4,б показывают, что характерный размер начального полярона увеличивается после начала движения, а это означает, что начальный полярон разваливается и заряд переходит в режим блоховских осцилляций.

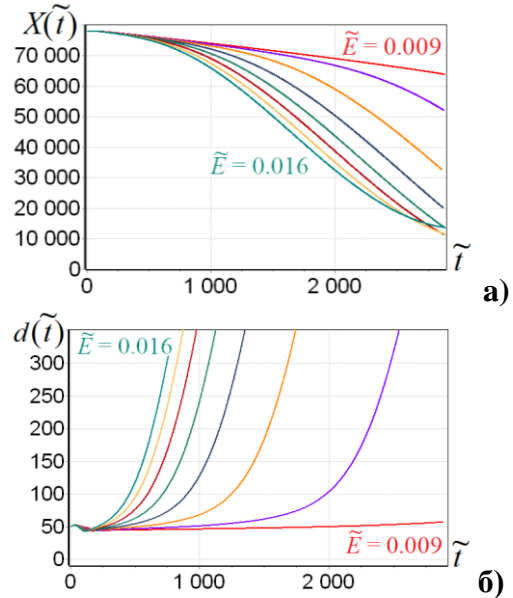


Рис. 4. Графики функций $X(\tilde{t})$ и $d(\tilde{t})$ для следующих значений напряжённости электрического поля: $\tilde{E} = 0.009, 0.01, 0.011, 0.012, 0.013, 0.014, 0.015, 0.016$. Длина цепочки $N = 80000$ сайтов. В начальный момент времени полярон вида (3) находится на сайте с номером $n_0 = 78000$.

Кроме того, графики функций $X(\tilde{t})$ и $d(\tilde{t})$ на рисунке 4 показывают, что чем больше значение \tilde{E} , тем быстрее начальный полярон теряет свою форму. Аналогичные результаты были получены для цепочек с модельными параметрами, которые требуют меньших затрат. А именно: для определённых значений напряжённости электрического поля после начала движения наблюдается участок почти равномерного движения полярона с сохранением формы, затем полярон резко теряет свою форму и переходит в колебательный режим движения.

4. Выводы

Вычисления показали, что, как для цепочек с модельными параметрами, так и для цепочек с параметрами, которые соответствуют параметрам цепочки ДНК, равномерное движение заряда по цепочке существует для небольших значений напряжённости электрического поля. С увеличением значения напряжённости электрического поля заряд переходит в колебательный режим движения с блоховскими осцилляциями. Пример блоховских осцилляций в цепочке с параметрами ДНК представлен на рисунке 3. Причём на этот пример затрачено 24×4 часов процессорного времени для каждой кривой. На вычисление функций на рисунке 4 для каждого значения \tilde{E} затрачено 24×7 часов процессорного времени. При этом понятно, что на рисунке 4

показаны блоховские осцилляции заряда, или постепенный переход к режиму блоховских осцилляций (для $\tilde{E} = 0.009$). Графики функций $X(\tilde{t})$ на рисунке 2 не могут служить иллюстрацией равномерного движения полярона по цепочке, при этом на вычисление функций для каждого значения \tilde{E} затрачено 24×10 часов процессорного времени. Теоретическое значение периода блоховских осцилляций на рисунке 2 для $\tilde{E} = 0.001$ примерно равно безразмерному времени 83560 ($\tilde{T}_{BL} \approx 13.3 \cdot \frac{2\pi}{\tilde{E}}$), максимальная амплитуда

блоховских осцилляций $A_{BL} = \frac{4\tau_e}{\lambda\tilde{E}}$ примерно равна 973000. Следовательно, для того чтобы выполнить моделирование движения полярона в цепочке с параметрами ДНК при $\tilde{E} = 0.001$ в течение всего лишь одного блоховского периода нужно провести вычисления на протяжении $\tilde{t} \approx 10^5$ безразмерного времени в цепочке длиной около 10^6 сайтов (можно и меньше, это повлияет на точность вычислений, но характер движения будет показан правильно). Безразмерному значению $\tilde{E} = 0.001$ соответствует размерное значение напряжённости электрического поля $E = \tilde{E}E_0 = 10$ В/см, $E_0 = 10^4$ В/см.

Таким образом показано, что для моделирования равномерного движения полярона в цепочке с параметрами, которые соответствуют параметрам цепочки ДНК, требуется выбирать очень длинные цепочки и проводить длительные вычисления.

5. Благодарности

Работа поддержана проектами: РФН №16-11-10163 и РФФИ №19-07-00406.

Авторы выражают благодарность МСЦ РАН за предоставленные вычислительные ресурсы.

6. Список литературы

- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- Shen W., Devereaux T.P., Freericks J.K. Exact solution for Bloch oscillations of a simple charge-density-wave insulator. *Phys. Rev. B.* 2014. V. 89. P. 235129. doi: [10.1103/PhysRevB.89.235129](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.235129).
- Nanobioelectronics – for Electronics, Biology and Medicine.* Eds. Offenhausser A. Rinald R. N. Y.: Springer, 2009.
- 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).
- 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).
- 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).
- Voulgarakis Nikolaos K. The effect of thermal fluctuations on Holstein polaron dynamics in electric field. *Physica B.* 2017. V. 519. P. 15–20. doi: [10.1016/j.physb.2017.04.030](https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.04.030).
- Fialko N.S., Lakhno V.D. Nonlinear dynamics of excitations in DNA. *Phys. Lett. A.* 2000. V. 278. P. 108. doi: [10.1016/S0375-9601\(00\)00755-6](https://doi.org/10.1016/S0375-9601(00)00755-6).
- Korshunova A.N., Lakhno V.D., A new type of localized fast moving electronic excitations in molecular chains. *Physica E.* 2014. V. 60. P. 206. doi: [10.1016/j.physe.2014.02.025](https://doi.org/10.1016/j.physe.2014.02.025)
- Lakhno V.D., Korshunova A.N. Bloch oscillations of a soliton in a molecular chain. *Eur. Phys. J. B.* 2007. V. 55. 85–87. doi: [10.1140/epjb/e2007-00045-3](https://doi.org/10.1140/epjb/e2007-00045-3).
- 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. doi: [10.1140/epjb/e2010-10565-2](https://doi.org/10.1140/epjb/e2010-10565-2).
- 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).
- Лахно В.Д., Четвериков А.П. Возбуждение бабблов и бризеров в ДНК и их взаимодействие с носителями заряда. *Математическая биология и биоинформатика.* 2014. Т. 9. № 1. С. 4–19. doi: [10.17537/2014.9.4](https://doi.org/10.17537/2014.9.4).