

УДК: 51-76, 577

Подвижность дырки в $(GC)_n$ полинуклеотидах

В.Д. Лакно*, Н.С. Фиалко**

*Институт математических проблем биологии, Российская Академия Наук, Пущино,
Московская область, 142290, Россия*

Аннотация. С помощью численного моделирования оценена подвижность заряда в $(GC)_n$ полинуклеотиде. Модель основана на системе самосогласованных квантово-механических и классических уравнений с учетом температурных флуктуаций (уравнения Ланжевена). Проведено сравнение полученного значения подвижности с экспериментальными данными.

Ключевые слова: ДНК, подвижность, формулы Кубо, скорость переноса дырки.

Недавние эксперименты показали возможность переноса заряда в ДНК на большие расстояния [1–4]. Интерес к подобным экспериментам частично связан с возможностью применения ДНК в молекулярной электронике [5,6]. Особое внимание уделяется вопросу о подвижности носителей тока в ДНК в связи с перспективой использования ДНК-проводов в нанoeлектронике [7]. В недавней работе [8] было проведено прямое измерение проводимости $(GC)_n$ полинуклеотида в водном растворе (G – гуанин, C – цитозин).

Целью данной заметки является сравнение экспериментальных и расчетных значений подвижности для Poly(GC)/Poly(CG) ДНК (рис.1). В настоящее время достаточно надежно установлено, что в гуанин-цитозиновых полинуклеотидах перенос заряда происходит в результате прыжков дырки по гуаниновым основаниям, преимущественно по одной из цепей [9–11].

При моделировании процесса переноса мы рассматриваем нуклеотидную последовательность как систему сайтов, в которой каждый сайт соответствует паре оснований. Гамильтониан системы H имеет вид [12]:

$$\begin{aligned} H &= H_e + T_K + U_P, \\ H_e &= \sum_i \alpha_i a_i^+ a_i + \sum_{i,j} v_{i,j} a_i^+ a_j, \quad \alpha_i = \alpha_i^0 + \alpha_i' u_i, \\ T_K &= v \sum_i M_i \dot{u}_i^2 / 2, \quad U_P = \sum_i K_i u_i^2 / 2, \end{aligned} \quad (1)$$

где H_e – гамильтониан дырки, a_i^+, a_i – операторы рождения и уничтожения возбуждения на i -ом сайте, α_i – энергия дырки на i -ом сайте, $v_{i,j}$ – матричные элементы перехода с i -го на j -ый сайт. T_K – кинетическая энергия сайтов, M_i – масса i -го сайта, u_i – смещение i -го сайта из равновесного положения, U_P – потенциальная энергия сайтов, K_i – константы упругости. Предполагается, что энергия электрона на сайте α_i линейно зависит от смещения u_i этого сайта, α_i' – константа связи между квантовой и

* lak@impb.psn.ru

** fialka@impb.psn.ru

классической подсистемами, $i = 1, \dots, N$, N – число сайтов в цепочке. Выбираем волновую функцию $|\Psi\rangle$ в виде

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=1}^N b_n |n\rangle, \quad (2)$$

где b_n – амплитуда вероятности нахождения дырки на n -ом сайте, и получаем из гамильтониана (1) в приближении ближайших соседей уравнения движения:

$$i\hbar \frac{db_n}{dt} = (\alpha_n + \alpha'_n u_n) b_n + v_{n,n+1} b_{n+1} + v_{n-1,n} b_{n-1}, \quad (3)$$

$$M_n \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -K_n u_n - \gamma_n \frac{du_n}{dt} - \alpha'_n |b_n|^2 + A_n(t). \quad (4)$$

Уравнения (3) это уравнения Шредингера для амплитуд вероятности. Для учета процессов диссипации в классические уравнения (4) добавлен член с трением $-\gamma_n \dot{u}_n$, γ_n – коэффициент трения, и случайная сила $A_n(t)$ со следующими статистическими свойствами:

$$\langle A_n(t) \rangle = 0, \quad \langle A_n(t) A_m(t+t') \rangle = 2k_B T \gamma_n \delta(t-t'),$$

где T [K] – температура окружающей среды, т.е. движение сайтов описывается уравнениями Ланжевена.

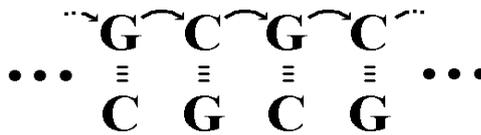


Рисунок 1. Перенос дырки по одной нити ДНК

При моделировании переноса заряда вдоль (GC)-последовательности мы рассматриваем путь миграции дырки по гуаниновым основаниям посредством прыжков через цитозиновые основания вдоль одной из цепей ДНК (рис.1). Для расчета подвижности дырки были выбраны следующие значения параметров. Согласно [13], значения матричных элементов вдоль цепи $v_{GC} = 0,11$ эВ, $v_{CG} = 0,042$ эВ (5'-3' направление). Как было показано в [14], рассчитанные в [13] матричные элементы приводят к хорошему согласию с экспериментальными данными по относительным скоростям переноса заряда в ДНК. Значения параметров $\alpha' = 0,13$ эВ/Å, $\Omega = \sqrt{K_n/M_n} = 10^{12}$ сек⁻¹, $\gamma' = \gamma_n/M_n = 6 \cdot 10^{11}$ сек⁻¹ выбирались такими же, как при расчете подвижности в однородной Poly(G)/Poly(C) нуклеотидной цепочке [15]¹. Отметим, что используемое нами значение параметров близко к рассчитанному квантово-химическими методами в [16]: $\alpha'_G = 0,2349$ эВ/Å.

При численном интегрировании соответствующей задаче (3),(4) обезразмеренной системы Коши была применена схема из [17]. Точность расчетов контролировалась выполнением условия нормировки с точностью $|\sum |b_n|^2 - 1| < 0,0001$. Начальные данные для скоростей и смещений сайтов задавались из равновесного распределения при заданной температуре. В начальный момент времени заряд полагался локализованным в середине 499-сайтовой цепочки (на 250-ом сайте).

Мы провели расчеты 500 реализаций при заданной температуре $T = 300$ К. Полученные таким образом коэффициенты $b_n(t)$ использовались для расчета

¹ В [15] приведено неверное значение of $\alpha' = 0,00013$ эВ/Å

среднеквадратичного смещения дырки $X^2(t) = \langle \Psi(t) | n^2 a^2 | \Psi(t) \rangle = \sum_n |b_n(t)|^2 n^2 a^2$,

где a – расстояние между сайтами ($a \approx 3,4 \text{ \AA}$). Затем с помощью формул Кубо мы рассчитали подвижность [15,18]:

$$\mu = \frac{e}{2T} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon^2 \int_0^{\infty} \langle X^2(t) \rangle \exp(-\varepsilon t) dt, \quad (5)$$

где e – заряд электрона, $\langle X^2(t) \rangle$ – среднеквадратичное смещение дырки, осредненное по ансамблю (в нашем случае по 500 реализациям). Используя (5), мы получили следующее значение подвижности: $\mu \approx 0.11 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{сек})$.

Полученное значение подвижности можно сравнить с экспериментальным значением, вытекающим из данных работы [8]. Согласно рис.1 в [8], на линейном участке вольтамперной характеристики напряжению $U = 0.4\text{В}$, приложенному к (GC)-фрагменту из 8 пар оснований (длина цепочки 27.2\AA , напряженность поля $E = 1.5 \cdot 10^6 \text{ В/см}$) соответствует ток $I = 50 \text{ нА}$ (или $I \approx 3.1 \cdot 10^{11}$ зарядов/сек).

Для полученного нами значения подвижности $\mu = 0.11 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$ скорость дрейфа заряда по цепочке $v = \mu E$ составит $v \approx 2 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$, что соответствует $\approx 6 \cdot 10^{11}$ зарядов/сек. Таким образом, полученное нами значение подвижности дает значение тока, близкое по порядку величины к измеряемому.

Сравним рассчитанное нами значение подвижности со значением, которое можно извлечь из результатов прямого измерения скорости переноса дырки в олигонуклеотидах [19]. В [19] для времени перехода τ дырки с G на дуплет GG, разделенные одной АТ парой (дырка совершает прыжок через аденин) была получена оценка $\tau = 2 \cdot 10^{-8}$ сек. Такого же порядка величины времени перехода следует ожидать и при переходе между гуанинами, разделенными цитозином, если перенос идет по одной цепи. Оценку подвижности μ_R дырки, совершающей прыжки по гуаниновым основаниям, можно провести, используя τ и среднее расстояние L между соседними по одной цепи гуанинами с помощью соотношения:

$$\mu_R \approx e L^2 / 2 k_B T \tau.$$

Для ДНК $L = 6,8\text{\AA}$, и при комнатной температуре величина подвижности будет порядка $\mu \sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$. Это значение μ_R совпадает по порядку величины с полученными в [20,21], в которых было найдено, что верхний предел подвижности не превышает $10^{-3} \div 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$. Мы полагаем, что такие различия в оценках подвижности связаны с тем, что в экспериментах [19] измерялся перенос заряда, связанный с релаксацией окружающей его среды, которая является медленным процессом. Так, например, в жидкостях время образования поляронного состояния может составлять микросекунды. По этой причине величина μ_R может служить оценкой поляронной подвижности для полинуклеотидной цепочки в растворе. Полученная нами оценка μ указывает на малость вклада поляризации растворителя в подвижность дырок.

Вопрос о природе носителей заряда в ДНК в настоящее время является открытым и требует дальнейших, как экспериментальных, так и теоретических исследований. В заключение отметим, что использование примененного нами метода расчета подвижности предсказывает быстрый рост подвижности с понижением температуры [22], что делает перспективным использование полинуклеотидных цепочек в качестве молекулярных проводов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 04-07-90402.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murphy C.J., Arkin M.R., Jenkins Y., Ghatlia N.D., Bossman S., Turro N.J., Barton J.K. 1993. *Science*. **262**. 1025.
2. Fink H.W., Schoenenberger C. 1999. *Nature*. **398**. 407-410.
3. Porath D., Bezryadin A., de Vries S., Dekker C. 2000. *Nature*. **403**. 635-638.
4. Henderson P.T., Jones D., Hampikian G., Kan Y., Schuster G.B. 1999. *PNAS*. **96**. 8353-8358.
5. Ratner M.A., Jortner J. 1997. *Molecular electronics*. Blackwell: Oxford.
6. Ventra D., Zwolak M. 2004. In: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Ed. Nalwa H.S. Stevenson Ranch, CA: American Scientific Publishers.
7. Dekker C., Ratner M.A. 2001. *Phys. World*. **14**. 29.
8. Xu B., Zhang P., Li X., Tao N. 2004. *Nanoletters*. **4**. 1105.
9. Meggers E., Michel-Beyerle M.E., Giese B.J. 1998. *J. Am. Chem. Soc.* **120**. 12950.
10. Giese B., Wessely S., Spormann M., Lindemann U., Meggers E. Michel-Beyerle, M.E. 1999. *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**. 996.
11. Giese B. 2002. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **6**. 612.
12. Fialko N.S., Lakhno V.D. 2000. *Phys. Lett. A*. **278**. 108-111.
13. Voityuk A.A., Rösch N., Bixon M., Jortner J. 2000. *J. Phys. Chem.* **104**. 9740-9745.
14. Lakhno V.D., Sultanov V.B., Pettitt B.M. 2004. *Chem. Phys. Lett.* **400**. 47-53.
15. Lakhno V.D., Fialko N.S. 2003. *JETP Letters* **78**. 336-338.
16. Starikov E.B. 2005. *Phil. Mag.* **85**. 3435.
17. Greenside H.S., Helfand E. 1981. *The Bell System Tech. J.* **60**. 1927.
18. Dure J., Schroder T.D. 2000. *Rev.Mod.Phys.* **72**. 873.
19. Lewis F.D., Lin X., Lin J., Miller S.E., Hayes R.T., Wasielewski M.R. 2000. *Nature*. **406**, 51-53.
20. Basko D.M., Conwell E.M. 2002. *Phys. Rev. Lett.* **88**. 098102.
21. Conwell E.M., Basko D.M. 2003. *Synth. Met.* **137**. 1381.
22. Lakhno V.D., Fialko N.S. 2004. *Pis'ma v ZhETF*. **79**. 575-578.

Материал поступил в редакцию 13 марта 2006 г., опубликован 20 марта 2006 г.