

УДК: 2013.12.27

Захват и транспорт зарядов в ДНК мобильными дискретными бризерами

Четвериков А.П.^{1,2}, Сергеев К.С.^{1,2}, Лахно В.Д.¹

¹*Институт математических проблем биологии РАН – филиал ИПМ им. М.В. Келдыша
РАН, Пущино, Московская область, Россия*

²*Физический факультет, Саратовский национальный исследовательский
государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия*

Аннотация. С использованием модели Пейрарда–Бишопа–Доксуа–Холстейна проведено численное моделирование захвата и транспорта заряда (электрона или дырки) в молекуле ДНК мобильными дискретными бризерами, возбуждаемыми начальными возмущениями скоростей или координат смежных нуклеотидных пар, дислоцированных около закрепленного конца молекулы. Показано, что эффективное образование стабильной квазичастицы «мобильный дискретный бризер + электрон» достигается при возмущении нескольких нуклеотидных пар, расположенных на конце молекулы. Бризеры могут быть возбуждены при возмущениях координат и скорости частиц как направленных к оси, так и от оси молекулы. Волновая функция электрона должна быть вначале локализована в области возмущения молекулы. Установлено, что метастабильная квазичастица может перемещаться на дистанцию до 200 межпарных расстояний. Описанный механизм транспорта заряженной частицы не требует наложения внешнего электрического поля и может рассматриваться как альтернативный поляронному механизму.

Ключевые слова: *нанобиоэлектроника, ДНК, мобильные дискретные бризеры, квазичастицы, модель Пейрарда–Бишопа–Доксуа–Холстейна.*

ВВЕДЕНИЕ

В качестве одного из базовых элементов нанобиоэлектроники предполагается использовать молекулу ДНК [1–4]. Она рассматривается как разновидность молекулярной проволоки, обеспечивающей соединение различных элементов биомолекулярных цепей (теоретическое обоснование построения электронных логических элементов см., например, в [2, 4]). Но традиционный поляронный механизм переноса зарядов в ДНК [5–10] не является единственно возможным. В последнее время активно обсуждается механизм транспорта заряда, «эксплуатирующий» нелинейные свойства молекулы ДНК и не требующий для реализации наложения внешнего (тянущего) электрического поля [11, 12]. Известно, что в цепочках элементов-осцилляторов различной природы нелинейность самих элементов, обеспечиваемая непараболичностью *on-site* потенциала, и нелинейность связи между элементами, в сочетании с дисперсией, являющейся следствием дискретности системы (цепочки связанных элементов), приводят к локализации возмущений цепочки. В зависимости от соотношения параметров, характеризующих нелинейность и дисперсию, локализованные возмущения могут быть солитонного или бризерного [13] типов. В частности, для «угловых» возмущений *on-site* потенциал отсутствует, поэтому формируются солитоны [14]. Однако транспорт заряда реализуется за счет связи

внешних частиц (электронов или дырок) с возмущениями радиусов нуклеотидных пар, в каждой из которых нуклеотиды колеблются относительно положения равновесия, обеспечиваемого сильным *on-site* потенциалом. Поэтому электрон в ДНК связывается с локальными возбуждениями бризерного типа. Дискретные бризеры в ДНК могут быть немобильными и мобильными. Бризеры первого типа возбуждаются в ДНК при слабой стэкинговой связи, а движущиеся бризеры в этом случае могут возбуждаться только на фронтах высокоэнергетических бабблов [11, 12]. Они в состоянии захватывать и перемещать заряд, но на небольшое (~ 10 межпарных расстояний) расстояние. Возбуждение мобильных бризеров без существенных затрат энергии возможно, если величина связи превышает некоторый порог [15–18, 11, 12]. Поскольку сила связи задает ширину полосы пропускания цепочки осцилляторов, то критерий, определяющий возможность формирования мобильных бризеров, может быть сформулирован в виде ограничения на ширину полосы пропускания при заданной частоте свободных осцилляций нуклеотидов или на значение максимальной (верхней критической) частоты $\omega_{\text{bond cr}}$ [13] полосы пропускания. Для модели Пейрарда–Бишопа [19] этот критерий сформулирован, например, в [18], а с учетом поправки Доксуа он может быть записан в виде $\omega_{\text{bond}} > \omega_{\text{bond cr}} = 0.354 / (1 + \rho)^{1/2}$, где ρ определяет значение нелинейной поправки в потенциале стэкингового взаимодействия (см. ниже). Во многих случаях этот критерий для ДНК не выполняется (см., например, [1, 11, 12]) и возбуждения, похожие на мобильные бризеры, возникают, как отмечено выше, лишь как «составные части» сложных высокоэнергетических колебаний, например, на фронтах высокоэнергетических бабблов [11, 12]. Однако при таком способе возбуждения молекула сильно деформируется, а энергия, необходимая на возбуждение баббла, высокая. Поэтому кажется предпочтительным возбуждение низкоэнергетических автономных мобильных бризеров [20], которые, как это следует из результатов наших предварительных исследований [11, 12], могут захватывать электроны, образуя с ними мобильные квазичастицы. Такой механизм похож на механизм образования солитона [21], с той разницей, что в данном случае внешняя заряженная частица взаимодействует не со сверхзвуковым солитоном, а с дискретным мобильным бризером [19, 22].

Отметим, что теоретические и экспериментальные исследования различных модификаций ДНК, направленные на изучение свойств транспорта зарядов, развиваются в последнее время очень активно. Изучаются детали механизмов взаимодействия электронов с возмущениями цепочки нуклеотидов [23–25], рассчитываются вольт-амперные характеристики молекулы ДНК [26, 27], анализируются способы управления характеристиками транспорта зарядов [28, 29], исследуется влияние внешней среды [30], рассматриваются как перспективные сложные модификации, включающие ДНК [31–36], описываются различные прикладные возможности [37].

В настоящей же работе изучается взаимодействие электрона с мобильным бризером, возбужденным в небольшой группе смежных нуклеотидных пар у одного из закрепленных концов молекулы за счет начальных смещений нуклеотидов или возмущений их скорости. Исследование проводится методом компьютерного моделирования в рамках «плоской» модели Пейрарда–Бишопа–Доксуа–Холстейна (ПБДХ) [21, 22, 5, 6, 12], в которой учитываются только изменения радиусов нуклеотидных пар, но никакие угловые смещения не рассматриваются. В компьютерных экспериментах варьируется количество возбужденных пар, их расположение, энергия возбуждения, начальная форма волновой функции электрона с тем, чтобы определить условия формирования устойчивых заряженных квазичастиц «мобильный бризер плюс захваченный электрон», обеспечивающих транспорт заряда вдоль молекулы без воздействия внешнего электрического поля. Рассматривается

возможность формирования бризера посредством начальных возмущений скорости или смещений равновесных расстояний между нуклеотидами в уотсон-криковских парах, при этом отдельно изучаются эффекты смещений, направленных от оси молекулы и в противоположном направлении (к ее оси). Анализируется способ возбуждения, при котором все частицы в группе получают одинаковые начальные возмущения (технологически более простой для реализации [20]), а также более сложный случай, когда значения скорости или смещений у частиц группы разные.

1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЕЙРАРДА–БИШОПА–ДОКСУА–ХОЛСТЕЙНА (ПБДХ) ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОНА С ВОЗМУЩЕНИЯМИ МОЛЕКУЛЫ ДНК

Квантово-механическая модель Пейрарда–Бишопа–Доксуа–Холстейна (ПБДХ) является комбинацией моделей «сильной связи» Холстейна [22] и нелинейной модели Пейрарда–Бишопа–Доксуа [19]. В ней используемое в модели Холстейна простое описание динамики возмущений в цепочке нуклеотидных пар, с которыми взаимодействует электрон, заменено на более точное, рассмотренное в [19]. Прежде всего, связь нуклеотидов в каждой паре описывается нелинейным потенциалом Морзе

$$V_n = D(e^{-2\sigma y_n} - 2e^{-\sigma y_n}) \quad , \quad (1)$$

а во-вторых, стэкинг-взаимодействие между соседними нуклеотидными парами задается нелинейной связью, соответствующей потенциалу взаимодействия

$$W_n = \frac{K}{2}(y_n - y_{n-1})^2 [1 + \rho e^{-\alpha(y_n + y_{n-1})}] \quad . \quad (2)$$

Здесь положительные параметры потенциала Морзе D и σ задают глубину его потенциальной ямы и коэффициент жёсткости, соответственно, положительный параметр K является коэффициентом жесткости стэкинг-потенциала, а также положительные параметры ρ и α определяют нелинейность силы стэкинг-взаимодействия нуклеотидных пар. Переменные y_n описывают отклонения нуклеотидов n -ой пары от их равновесных положений.

Гамильтониан модели записывается в виде

$$\hat{H} = \sum_n \alpha_n |n\rangle\langle n| - \sum_{n,m} v_{nm} |n\rangle\langle m| + \chi \sum_n (w_n - v_n) |n\rangle\langle n| + \sum_n \left[\frac{1}{2} M (\dot{w}_n^2 + \dot{v}_n^2) + V_n(w_n, v_n) + W_n(w_{n,n-1}, v_{n,n-1}) \right] \quad (3)$$

где M – масса нуклеотида (все нуклеотиды считаются идентичными в рассматриваемой однородной молекуле), w_n, v_n – смещения двух нуклеотидов в n -ой паре от положения равновесия, точка означает производную по времени, а соответствующие величины – скорости нуклеотидов в n -ой нуклеотидной паре, α_n – энергия заряда на n -ом сайте, v_{nm} – коэффициенты «перескоковых» интегралов, χ – константа связи внешнего заряда и цепочки.

При использовании переменных [19]

$$x_n = (w_n + v_n) / \sqrt{2}, \quad y_n = (w_n - v_n) / \sqrt{2}, \quad (4)$$

с учетом симметричного движения нуклеотидов ($v_n \approx -w_n$), и предположения, что волновая функция электрона ищется в виде

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle \quad (5)$$

вытекающие из (3) уравнения движения нуклеотидов и дискретное уравнение Шредингера для электрона выглядят следующим образом

$$M \frac{d^2 y_n}{dt^2} + K \left\{ (2y_n - y_{n-1} - y_{n+1}) + \rho f_n(y_{n-1, n, n+1}) \right\} + \frac{\partial V(y_n)}{\partial y_n} + \sqrt{2} \cdot \chi |c_n|^2 = 0 \quad (6)$$

$$i\hbar \frac{dc_n}{dt} = \alpha_n c_n - \sum_m v_{nm} c_m + \sqrt{2} \cdot \chi y_n c_n \quad (7)$$

Из последнего для *polyG/polyC* однородной молекулы в приближении ближайших соседей получим ($\alpha_n \equiv 0$)

$$i\hbar \frac{dc_n}{dt} = -v(c_{n+1} + c_{n-1}) + \sqrt{2} \cdot \chi y_n c_n. \quad (8)$$

Отметим, что значения параметров v и χ нами устанавливались из сравнения с экспериментом для малых смещений y_n , когда применимо гармоническое приближение, и модель ПБДХ переходит в модель Холстейна [38]. В модели Холстейна знаки v и χ не существенны, т.к. в гармоническом приближении замена v на $-v$ соответствует замене волновых функций c_n на $\exp(in\pi) \cdot c_n$, а замена χ на $-\chi$ соответствует замене y_n на $-y_n$. В рассматриваемой модели ПБДХ потенциалы Морзе и стекингвого взаимодействия уже не симметричны по отношению к замене y_n на $-y_n$.

Поскольку коэффициент v , так же как и коэффициент χ , может иметь как положительный, так и отрицательный знак [8], запишем окончательно уравнения (7)–(8) в виде:

$$\ddot{q}_n + \Gamma \dot{q}_n = e^{-q_n} (e^{-q_n} - 1) + \omega_{\text{bond}}^2 \left\{ (q_{n+1} - 2q_n + q_{n-1}) + \rho f_n(y_{n-1, n, n+1}) \right\} \mp |\chi_h| |c_n|^2 \quad (9)$$

$$\dot{c}_n = \pm i |\tau_e| (c_{n+1} + c_{n-1}) \mp i |\chi_{el}| q_n c_n \quad (10)$$

и дополним их выражением для энергии электрона (в единицах $\hbar\omega_M$) [8]:

$$E_{el} = \mp 2|\tau_e| \sum_n \text{Re}(c_n c_{n-1}^*) \pm |\chi_{el}| \sum_n q_n |c_n|^2. \quad (11)$$

Здесь верхние знаки соответствуют положительным знакам величин τ_e и χ соответственно, а нижние – отрицательным. Коэффициенты c_n дополнительно удовлетворяют условию нормировки (запрету электрону покидать молекулу):

$$\sum_{n=1}^N |c_n|^2 = 1. \quad (12)$$

В уравнениях (10)–(12) $q_n = \sigma y_n$ – безразмерное смещение n -го нуклеотида от положения равновесия, точка теперь обозначает производную по безразмерному времени $\tau = \omega_M t$, причем производная имеет смысл безразмерной скорости, $\omega_M = (2D\sigma^2 / M)^{1/2}$ – частота линейных колебаний Морзе осциллятора, соответствующего (9), $\omega_{\text{bond}} = ((K/M) / \omega_M)^{1/2}$ – безразмерная частота малых линейных колебаний нуклеотида, возникающих за счет его связи с соседями, $\chi_h = \sqrt{2}\chi / 2\sigma D$ и $\chi_{el} = \sqrt{2}\chi / \hbar\omega_M \sigma = \chi_h (2D / \hbar\omega_M)$ – безразмерные параметры связи электрона и решетки, $\tau_e = v / \hbar\omega_M$ – безразмерный параметр, задающий отношение характерных времен эволюции волновой функции электрона и динамики возмущений в решетке, функция f_n описывает нелинейность силы взаимодействия:

$$f_n = (q_{n+1} - q_n) [1 + 0.5\alpha(q_{n+1} - q_n)] e^{-\alpha(q_{n+1} + q_n)} + (q_{n-1} - q_n) [1 + 0.5\alpha(q_{n-1} - q_n)] e^{-\alpha(q_{n-1} + q_n)}. \quad (13)$$

Коэффициент α – теперь тоже нормированный ($\alpha \rightarrow \alpha/\sigma$) из-за введения безразмерного смещения (координаты) q , коэффициент трения Γ добавлен в уравнения для учета разного рода потерь энергии частиц при движении.

Из соотношения (11) следует, что в отсутствие влияния динамики молекулы на электрон ($\chi = 0$) его энергия при локализации на одном сайте равна нулю, а при локализации в кластере из k сайтов с равномерным распределением вероятности $|c_n|^2$ внутри кластера равна:

$$E_{el} = \mp 2|\tau_e| \left| \frac{k-1}{k} \cos(\varphi_n - \varphi_{n-1}) \right|. \quad (14)$$

Знак энергии зависит от знака коэффициента τ_e и распределения фаз φ_n компонентов $c_n = |c_n| \exp(i\varphi_n)$. В частности, при положительном знаке τ_e (верхний знак в уравнениях (9)–(10) и соотношении (11)) в распределении с одинаковыми фазами φ_n реализуется минимальная энергия электрона:

$$E_{el} = -2|\tau_e| \left| \frac{k-1}{k} \right| \rightarrow -2|\tau_e|_{k \gg 1}, \quad (15)$$

а состояние, в котором фазы соседних компонентов отличаются на $\Delta\varphi = \pi$, т.е.

$$c_n = c_{n_0} e^{i(n-n_0)\Delta\varphi} = (-1)^{n-n_0} c_{n_0}, \quad n = n_0, n_0 + 1, \dots, n_0 + k \quad (16)$$

имеет максимальную энергию (n_0 – номер первого элемента кластера, а c_{n_0} – соответствующее значение компонента волновой функции)

$$E_{el} = 2|\tau_e| \left| \frac{k-1}{k} \right| \rightarrow 2|\tau_e|_{k \gg 1}. \quad (17)$$

В системах с отрицательным знаком τ_e (нижний знак в уравнениях (9)–(10) и соотношениях (11), (14)), ситуация обратная – распределению с одинаковыми фазами соответствует максимальная энергия электрона, а распределению с фазами $\Delta\varphi = \pi$ соответствует минимальная энергия электрона. Очевидно, остальные состояния имеют энергию в диапазоне, ограниченном значениями, указанными в (15) и (17).

Из приведенных соотношений можно заключить, что существует много комбинаций параметров цепочки, для которых мы вправе ожидать реализации механизма транспорта электрона за счет взаимодействия с возбуждениями цепочки. В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением случая отрицательных значений τ_e и положительных χ , когда уравнения (9), (10) принимают вид:

$$\dot{c}_n = -i|\tau_e|(c_{n+1} + c_{n-1}) - i|\chi_{el}|q_n c_n \quad (18)$$

$$\ddot{q}_n + \Gamma \dot{q}_n = e^{-q_n} (e^{-q_n} - 1) + \omega_{\text{bond}}^2 \{ (q_{n+1} - 2q_n + q_{n-1}) + \rho f_n(y_{n-1,n,n+1}) \} - |\chi_h| |c_n|^2, \quad (19)$$

причем будем анализировать ситуацию, когда мобильный бризер захватывает введенный в систему сильно возбужденный электрон (взаимодействие низкоэнергетического бризера с локализованным электроном, ведущее к формированию поляронного состояния, будет рассмотрено в другой статье. Систему с положительным τ_e , а также альтернативным значением $\chi < 0$ мы также рассмотрим в отдельной статье.)

Уравнения (18)–(19) со специальным выбором начальных условий (см. ниже) и граничными условиями, соответствующими фиксации концов молекулы ($q_{1,N} = v_{1,N} = 0$), решались численно методом Рунге–Кутты 4-го порядка с обеспечением необходимой точности, в частности, поддержанием постоянными значений интегралов системы. В процессе моделирования определялись смещения (координаты) $q_n(\tau)$, скорости $v_n(\tau)$ и компоненты волновой функции $c_n(\tau)$.

Значения параметров выбирались близкими к реализующимся в реальных молекулах. В частности, если полагать, что $D = 0.04$ эВ, $\sigma = 4.45 \text{ \AA}^{-1}$ [19], $m = 300$ а.е.м., $\chi = 0.18$ эВ/А, $\nu = 0.084$ эВ [25] (для *polyG/polyC*-цепочки), то $\omega_M \approx 7.1 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $\tau_e = \nu / \hbar \omega_M \approx 18$, $\chi_h \approx 0.5$, $\chi_{el} \approx 8.5$. Значение параметра жесткости стэкингового взаимодействия выбирается равным 0.24 эВ/\AA , так что соответствующее значение $\omega_{\text{bond}} \approx 0.4$, при котором возможно формирование мобильных бризеров [13, 20]. Единица времени в используемой модели $\Delta t = 1/\omega_M = 0.14 \times 10^{-12} \text{ с}$, единица длины для измерения поперечных смещений $\Delta y = \sigma^{-1} = 2.2 \times 10^{-11} \text{ м}$, соответственно, единица скорости движения нуклеотидов $\Delta y/\Delta t \approx 161 \text{ м/с}$. Скорость перемещения бризера и заряженной квазичастицы вдоль оси молекулы измеряется в единицах $d/\Delta t = 2.43 \times 10^3 \text{ м/с}$ при стандартном значении $d = 0.34 \text{ нм}$, что подразумевает, что безразмерная скорость измеряется количеством Δl межнуклеотидных расстояний, пройденных за безразмерное время τ (в предположении, что движение равномерное). Значение параметра выбиралось стандартным: $\alpha = 0.35 (\text{ \AA})^{-1}$ (в безразмерном виде – 0.08). Коэффициент трения выбирался равным 0.001. Значения параметров, используемые в численном моделировании, выбирались с учетом проведенных оценок.

Основной целью исследования является определение и анализ условий возбуждения мобильных бризеров за счет начального возмущения координат и скоростей нуклеотидов в нескольких смежных парах, расположенных около одного из закрепленных концов молекулы ДНК [20], и захват и транспорт ими электрона с энергией, близкой к верхней границе зоны проводимости, причем первоначально также дислоцированного в области возбуждения бризера.

2. ТРАНСПОРТ ЭЛЕКТРОНА МОБИЛЬНЫМИ БРИЗЕРАМИ, ВОЗБУЖДЕННЫМИ НАЧАЛЬНЫМИ ВОЗМУЩЕНИЯМИ СКОРОСТИ НУКЛЕОТИДОВ

В работе [20] мы показали, что в ДНК с закрепленными концами можно эффективно возбуждать мобильные бризеры за счет начального возмущения скорости или смещений нескольких (2–4) частиц, расположенных вблизи одного из концов, причем возмущения предполагались одинаковыми для всех частиц. Кажется естественным использовать такие же начальные условия для возбуждения мобильных бризеров с тем, чтобы затем осуществить захват введенного в систему возбужденного (с высокой энергией) электрона и транспорт его вдоль молекулы. Действительно, результаты численного моделирования показывают, что бризеры, возбужденные идентичными возмущениями скорости нуклеотидов, способны локализовать волновую функцию электрон. Однако оказывается, что структура таких бризеров далека от оптимальной для реализации захвата и транспорта электрона.

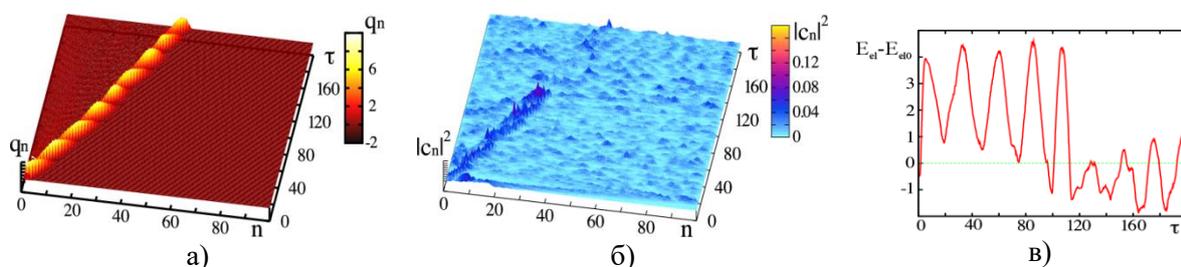


Рис. 1. Мобильный бризер в ДНК с закрепленными концами при $v_{20} = v_{30} = -4$, $q_{n0} = 0$. **а)** и **б)** – эволюция распределений координат $q_n(\tau)$ и вероятности пребывания $|c_n|^2$ электрона на сайте с номером n , соответственно, **в)** зависимость от времени энергии электрона относительно его начального значения $E_{el}(\tau) - E_{el}(0)$. $\omega_{\text{bond}} = 0.4$, $\tau_e = -18$, $\chi_h \approx 0.5$, $\chi_{el} \approx 8.5$, $\rho = 0.5$, $\alpha = 0.08$, $\Gamma = 0.001$, $N = 50$, $\tau_k = 200$.

На рисунке 1 представлены картины эволюции смещений частиц и электронной функции вероятности $|c_n|^2$ во времени при возбуждении бризера начальным отрицательным возмущением скорости двух частиц ($v_{20} = v_{30} = -4$) и дислокации электрона с высокой энергией на 8 сайтах ($c_n^2 = 1/8$, $\Delta\varphi = 0$, $n = 4, 5, \dots, 12$).

Видно, что хотя электрон захватывается вначале сформированным мобильным бризером, но при транспорте на дистанцию порядка тридцати межпарных расстояний бризер теряет его. Энергия электрона при захвате немного падает ниже уровня его высокой начальной энергии, но потом быстро возрастает за счет того, что положительные смещения преобладают при ангармонических колебаниях частиц-осцилляторов с Морзе *on-site* потенциалом. Затем энергия электрона осциллирует, повторяя осцилляции бризера, достигает уровня начальной энергии и продолжает уменьшаться ниже этого уровня, что соответствует процессу делокализации электрона. Результаты являются типичными для взаимодействия электрона с бризером, возбужденным начальными одинаковыми отрицательными возмущениями скорости частиц. Поэтому можно сделать вывод, что структура описанного бризера не лучшим образом приспособлена для формирования долгоживущей квазичастицы.

Большую длину пробега можно обеспечить при возбуждении мобильного бризера за счет начальных возмущений скорости, если реализовать, в частности, начальное положительное (от оси) возмущение скорости с падающим от конца профилем (например, $v_{20} = 4$, $v_{30} = 2$, $v_{40} = 1$, рис. 2), и поместить в эту же область возбужденный электрон ($|c_{2,3,4}|^2 = 1/3$, $\Delta\varphi=0$). В этом случае происходит быстрое формирование мобильного бризера, который затем захватывает электрон, образуя с ним связанное состояние (квазичастицу).

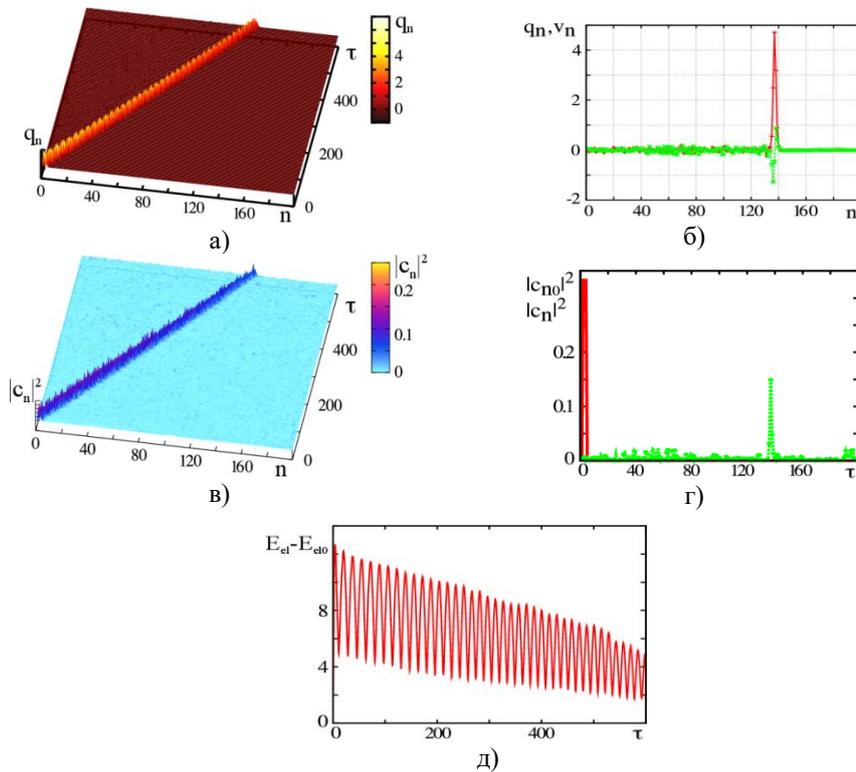


Рис. 2. Мобильный бризер в ДНК с закрепленными концами при $v_{20} = 4$, $v_{30} = 2$, $v_{40} = 1$, $q_{n0} = 0$. **а)** и **в)** – эволюция распределений координат $q_n(\tau)$ и вероятности пребывания $|c_n|^2$ электрона на сайте с номером n , соответственно, **б)** распределения смещений частиц из положения равновесия q_n (красным) и скоростей v_n (зеленым) в последний момент симуляции $\tau_k = 600$, **г)** распределение вероятности $|c_n|^2$ в начальный, $\tau_k = 0$ (красным) и конечный, $\tau_k = 600$ (зеленым) моменты времени, **д)** зависимость от времени энергии электрона относительно его начального значения $E_{el}(\tau) - E_{el}(0)$. $\omega_{bond} = 0.4$, $\tau_e = -18$, $\chi_h \approx 0.5$, $\chi_{el} \approx 8.5$, $\rho = 0.5$, $\alpha = 0.08$, $\Gamma = 0.001$, $N = 50$, $\tau_k = 200$.

Бризер локализован при этом примерно на 10 частицах, максимальное возмущение скорости (амплитуда бризера) примерно 1.5 (рис. 2,б), бризер движется со скоростью 0.2 (рис. 2,а и 2,б). Энергия электрона опять подсакивает в момент захвата, но он удерживается в потенциальной яме, создаваемой бризером, достаточно долго, лишь постепенно теряя энергию (рис. 2,д). Бризер также теряет энергию во время движения, из-за трения и деформации его структуры. В конце концов, бризер теряет электрон, переместив его на расстояние порядка 140 межпарных расстояний (34 нм) (рис. 2,б и 2,г), но продолжает еще некоторое время двигаться, пока не делокализуется полностью.

В приведенном примере энергия, «закачанная» в цепочку, достаточно велика. Но если ее уменьшать, сохраняя профиль начального распределения скорости в кластере из трех первых незакрепленных частиц в соответствии с найденной эмпирической формулой:

$$v_m = A(0.5m^2 - 4.5m + 11), m = 2,3,4, \quad (18)$$

где амплитудный множитель A определяет уровень начальной энергии $T_{kin} = (v_2^2 + v_3^2 + v_4^2)/2$, то можно заключить, что бризер возбуждается при значениях A , варьируемых в довольно широких пределах. Однако диапазон значений параметра, при которых он способен удержать первоначально локализованный в области начального возмущения молекулы электрон, существенно уже – $0.8 < A < 1.1$. Это ограничение на значение параметра A (значение начальной энергии возбуждения) получено на основе построенной зависимости длины пробега заряженной квазичастицы за время ее жизни (рис. 3).

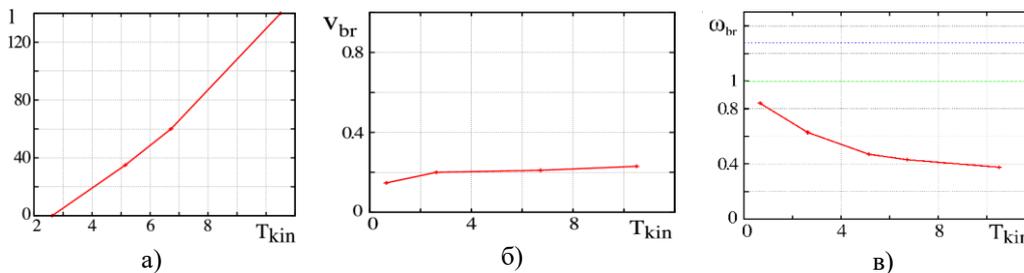


Рис. 3. Зависимости от энергии начального возбуждения T_{kin} длины пробега квазичастицы (а), скорости бризера (б) и его частоты (в) для случая, представленного на рисунке 2.

Видно, что длина пробега растет почти линейно с ростом энергии (рис. 2,а), скорость бризера почти постоянна (рис. 2,б), а частота колебаний, оставаясь ниже критической частоты, падает более чем в два раза (рис. 2,в) в рассматриваемом диапазоне энергий.

3. ТРАНСПОРТ ЭЛЕКТРОНА МОБИЛЬНЫМИ БРИЗЕРАМИ, ВОЗБУЖДЕННЫМИ НАЧАЛЬНЫМИ СМЕЩЕНИЯМИ НУКЛЕОТИДОВ

Бризеры, сформированные начальными смещениями частиц и начальными возмущениями их скорости, имеют похожие характеристики, если энергия начальных возмущений и степень локализации примерно одинаковые [20]. Однако характеристики взаимодействия электрона с этими двумя типами бризов существенно различаются, поскольку в первом случае начальная энергия электрона зависит только от конфигурации его волновой функции (в выражениях (11), (14) не входит скорость), а во втором – зависит также от величины смещений частиц q_n и взаимного расположения бризера и электрона. Поэтому если рассмотреть электрон, волновая функция которого совмещена с бризером, возбужденным положительными смещениями частиц, его энергия вначале очень высока (добавляется энергия связи $|\chi_{el}| \sum_n q_n |c_n|^2$ к собственной

энергии $2|\tau_e| \left| \sum_n \operatorname{Re}(c_n c_{n-1}^*) \right|$). При захвате энергия скачком падает, а затем колеблется с частотой бризера со слабым уменьшением среднего значения в течение длительного времени (рис. 4,в), поскольку структура бризера в этом случае, как показали данные численных экспериментов (рис. 4), способна надежно удерживать даже такой высокоэнергетический электрон. Поэтому время жизни такой квазичастицы большое и ее длина пробега до ее разрушения также большая (до ~ 200 межпарных расстояний, что соответствует примерно 60 нм, рис. 4,а и 4,б).

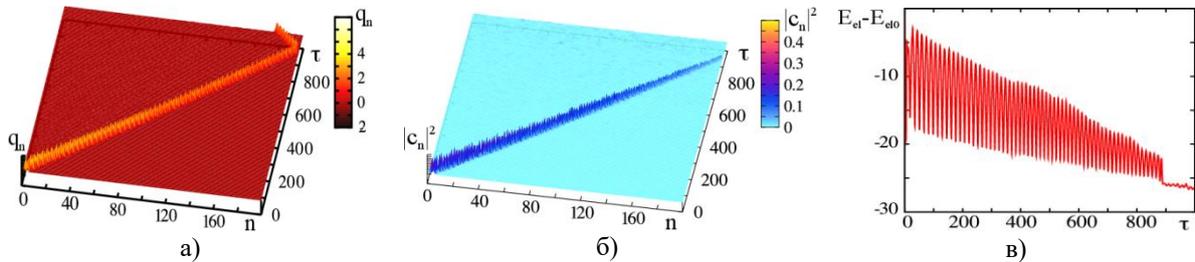


Рис. 4. Мобильный бризер в ДНК с закрепленными концами при $q_{20} = q_{30} = 7$, $v_{n0}=0$. **а)** и **б)** – эволюция распределений координат $q_n(\tau)$ и вероятности пребывания $|c_n|^2$ электрона на сайте с номером n , соответственно, **в)** зависимость от времени энергии электрона относительно его начального значения $E_{el}(\tau) - E_{el}(0)$. $\omega_{bond} = 0.4$, $\tau_e = -18$, $\chi_h \approx 0.5$, $\chi_{el} \approx 8.5$, $\rho = 0.5$, $\alpha = 0.08$, $\Gamma = 0.001$, $N = 200$, $\tau_k = 1000$.

Конечно, с уменьшением энергии начального возбуждения длина пробега этой высокоэнергетической квазичастицы падает, тем не менее, остается достаточно большой даже при умеренных значениях энергии.

При возбуждении бризера за счет «сжатия» молекулы ($q_n < 0$) энергия связи $|\chi_{el}| \left| \sum_n q_n |c_n|^2 \right|$ вычитается из собственной энергии, и казалось бы, должна образоваться устойчивая квазичастица. Однако отметим, что квазичастица с высокоэнергетическим электроном, по-видимому, в принципе нестабильная (метастабильная), поскольку электрон всегда стремится достичь стационарного поляронного состояния, структура возмущения которого не соответствует структуре бризера. Но процесс трансформации в поляронное состояние может протекать в течение длительного времени, которое и определяет время жизни метастабильной квазичастицы и длину пробега. Он зависит также от уровня начальной энергии электрона. В рассмотренном выше случае, при положительных начальных смещениях, он большой и время жизни квазичастицы большое. А при отрицательных начальных смещениях он маленький и время жизни должно быть меньше, что подтверждается данными численного моделирования. Если выбрать отрицательные начальные смещения ($q_{20} = q_{30} = -1.5$, $v_{n0} = 0$, рис. 5), обеспечивающие примерно такой же уровень энергии как, например, в рассмотренном выше случае (рис. 4), то характеристики транспорта получаются значительно худшими, чем при положительных смещениях.

Они соответствуют характеристикам квазичастицы, образованной бризером, возбужденным отрицательными возмущениями скорости с таким же уровнем энергии (сравни рис. 1 и рис. 5): также электрон сначала захватывается мобильным бризером, но затем делокализуется на расстоянии примерно тридцать межпарных расстояний, также энергия электрона сначала оказывается выше уровня начальной энергии, потом колеблется, в среднем снижаясь гораздо быстрее, чем у электрона в квазичастице, образованной бризерами, возбужденными положительными возмущениями скорости (рис. 2) или координаты (рис. 4).

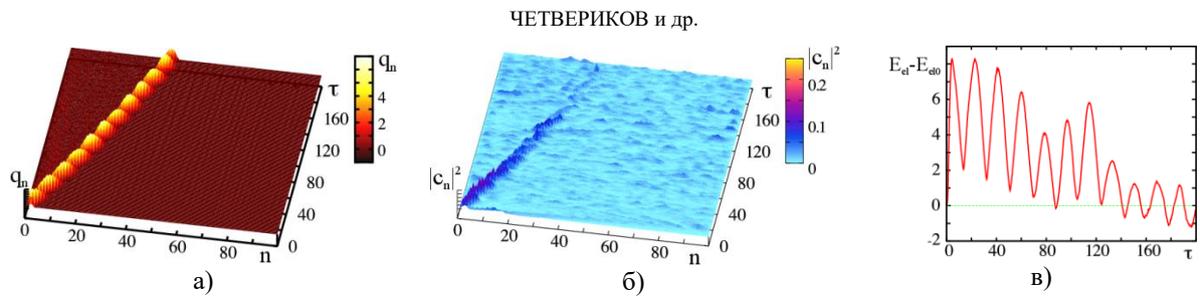


Рис. 5. Мобильный бризер в ДНК с закрепленными концами при $q_{20} = q_{30} = -1.4$, $v_{n0}=0$. **а)** и **б)** – эволюция распределений координат $q_n(\tau)$ и вероятности пребывания $|c_n|^2$ электрона на сайте с номером n , соответственно, **в)** зависимость от времени энергии электрона относительно его начального значения $E_{el}(\tau) - E_{el}(0)$. $\omega_{bond} = 0.4$, $\tau_e = -18$, $\chi_h \approx 0.5$, $\chi_{el} \approx 8.5$, $\rho = 0.5$, $\alpha = 0.08$, $\Gamma = 0.001$, $N = 100$, $\tau_k = 200$.

Возникает также естественный вопрос о транспорте низкоэнергетического электрона, основанный на предположении, что если обеспечить начальное состояние электрона с низкой энергией (с $\Delta\phi = \pi$), то удастся понизить энергию захвата. Однако такая гипотеза оказывается неверной, такой электрон вообще не захватывается при разумных значениях параметров. Для выяснения особенностей динамики взаимодействия электрона и цепочки в разных условиях была выполнена серия расчетов для различных значений параметра $\Delta\phi$, варьирующихся в диапазоне $\Delta\phi = 0 - \pi$. В результате установлено, что при фиксированных значениях остальных параметров (например, соответствующих данным, приведенным на рис. 4) характеристики взаимодействия бризера и электрона ухудшаются с ростом $\Delta\phi$ от нулевого значения. В частности, для значения $\Delta\phi = 2$ в середине диапазона захват еще наблюдается, хотя характеристики транспорта хуже, чем при $\Delta\phi = 0$ (рис. 6), а при $\Delta\phi = 2.5$ – уже нет. Как представляется, причиной неэффективного захвата является несфазированность колебаний цепочки и движения электрона, хотя этот вопрос требует дальнейшего исследования.

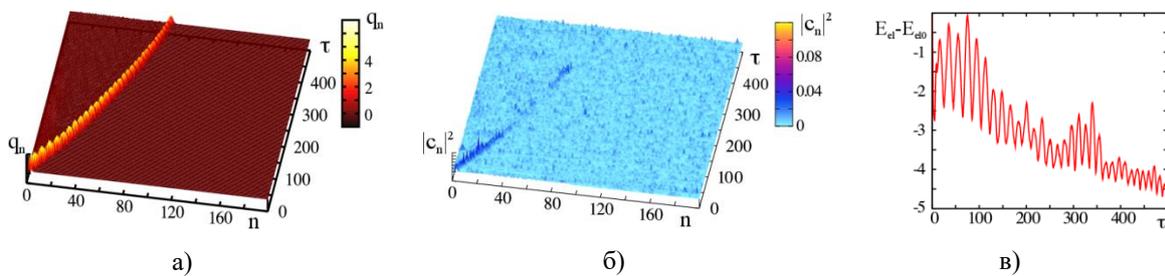


Рис. 6. Мобильный бризер в ДНК с закрепленными концами при $q_{20} = q_{30} = 7$, $v_{n0} = 0$, $\Delta\phi = 2$. **а)** и **б)** – эволюция распределений координат $q_n(\tau)$ и вероятности пребывания $|c_n|^2$ электрона на сайте с номером n , соответственно, **в)** зависимость от времени энергии электрона относительно его начального значения $E_{el}(\tau) - E_{el}(0)$. $\omega_{bond} = 0.4$, $\tau_e = -18$, $\chi_h \approx 0.5$, $\chi_{el} \approx 8.5$, $\rho = 0.5$, $\alpha = 0.08$, $\Gamma = 0.001$, $N = 200$, $\tau_k = 500$.

Но очевидно, что найденная форма начального возмущения или смещений или скорости не является единственной. В частности, начальное возмущение скорости и смещений может быть задано в форме, близкой к форме сформировавшегося бризера из предыдущих компьютерных экспериментов. Однако реализация такого начального возмущения в реальной системе представляется гораздо большей проблемой по сравнению с описанным выше способом возмущения координат или скорости лишь двух-четырёх частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках модели Пейрарда–Бишопа–Доксуа–Холстейна методом компьютерного эксперимента показано, что мобильные дискретные бризеры, возбуждающиеся вблизи одного из закрепленных концов молекулы ДНК вследствие смещения небольшой группы нуклеотидов из равновесного положения или возмущения их скорости способны захватывать высокоэнергетический электрон, также дислоцированный в этой области. Образовавшаяся мобильная квазичастица является метастабильной, но может иметь высокое время жизни и перемещаться вдоль молекулы на дистанцию до 200 межпарных расстояний, т.е. 60–70 нм. Последнее достигается в случае возбуждения бризеров возмущениями, направленными от оси. Время жизни квазичастицы сильно зависит от знаков параметра взаимодействия, энергии бризера, энергии электрона, начальной взаимной дислокации бризера и электрона, поэтому определение условий взаимодействия молекулярной цепочки ДНК и электрона является, строго говоря, предметом оптимизационной задачи, решение которой еще предстоит получить. Описанный механизм транспорта электрона не требует приложения внешнего электрического поля или каких-то воздействий на молекулу ДНК и является альтернативным полярному механизму транспорта заряженных частиц в ДНК.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект 16-07-00305, и РНФ, проект № 16-11-10163.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шигаев А.С., Пономарёв О.А., Лахно В.Д. *Математическая биология и биоинформатика*. 2013. Т. 8. № 2. С. 553–664. doi: [10.17537/2013.8.553](https://doi.org/10.17537/2013.8.553)
2. Lakhno V.D. *Int. Quant. Chem.* 2008. V. 108. P. 1970.
3. *Nanobioelectronics – for Electronics, Biology and Medicine*. Edit. by Offenhausser A., Rinaldi R. New York: Springer, 2009. 337 p.
4. Lakhno V.D., Sultanov V.B. *Int. J. Quant. Chem.* 2008. V. 108. P. 1913.
5. Lakhno V.D. *J. Biol. Phys.* 2000. V. 26. P. 133.
6. Fialko N.S., Lakhno V.D. *Phys. Lett. A*. 2000. V. 278. P. 108.
7. Conwell E.M., Rakhmanova S.V. *PNAS*. 2000. V. 97. P. 4556.
8. Lakhno V.D., Korshunova A.N. *Mathematical Biology and Bioinformatics*. 2010. V. 5. P. 1. doi: [10.17537/2010.5.1](https://doi.org/10.17537/2010.5.1)
9. Lakhno V.D., Fialko N.S. *Glass. Phys. & Chemistry*. 2011. V. 37. P. 51.
10. Lakhno V.D., Fialko N.S. *Russian J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 86. P. 832.
11. Лахно В.Д., Четвериков А.П. *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)
12. Chetverikov A.P., Ebeling W., Lakhno V.D., Shigaev A.S., Velarde M.G. *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)
13. Velarde M.G., Chetverikov A.P., Ebeling W., Dmitriev S.V., Lakhno V.D. *Eur. Phys. J. B*. 2016. V. 89. P. 233. doi: [10.1140/epjb/e2016-70489-3](https://doi.org/10.1140/epjb/e2016-70489-3)
14. Yakushevich L.I. *Nonlinear Physics of DNA*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. (Wiley Series in Nonlinear Science).
15. Cheng D., Aubry S., Tsironis G.P. *PRB*. 1996. V. 77. P. 4776.
16. Aubry S., Cretegnny T. *Physica D: Nonlinear Phenomena*. 1998. V. 119. № 1. P. 34.
17. Cuevas J., Starikov E.B., Archilla J.F.R., Hennig D. *Mod. Phys. Lett. B*. 2011. doi: [10.1142/S0217984904007840](https://doi.org/10.1142/S0217984904007840)
18. Фахретдинов М.И., Закирьянов Ф.К. *ЖТФ*. 2013. Т. 83. С. 1–5.
19. Dauxois T., Peyrard M., Bishop A.R. *Phys. Rev. E*. 1993. V. 47. P. 2755–2758.
20. Четвериков А.П., Сергеев К.С., Лахно В.Д. *Математическая биология и биоинформатика*. 2017. Т. 12. № 2. С. 375–384. doi: [10.17537/2017.12.375](https://doi.org/10.17537/2017.12.375)

21. Chetverikov A.P., Ebeling W., Velarde M.G. *Eur. Phys. J. B.* 2006. V. 51. P. 87–99.
22. Holstein T. *Ann. Phys.* 1959. V. 8. P. 343.
23. Li G., Govind N., Ratner M.A., Cramer C.J., Gagliardi L. *J. of Physical Chemistry Letters.* 2015. V. 6. P. 4889–4897.
24. Yoo-Konga S., Liewriana W. *Eur. Phys. J. E.* 2015. P. 1–14.
25. Xiang L., Palma J.L., Bruot C., Mujica V., Ratner M.A., Tao N. *Nature Chemistry.* 2015. P. 221–226. doi: [10.1038/nchem.2183](https://doi.org/10.1038/nchem.2183)
26. Zhang Y., Zhu W.-H., Ding G.-H., Dong B., Wang X.F. *Nanotechnology.* 2015. P. 1–14.
27. De Moura F.A.B.F., Lyra M.L., de Almeida M.L., Ourique G.S., Fulco U.L., Albuquerque E.L. *Physics Letters A.* 2016. V. 380. No. 42. P. 3559–3563.
28. Artes J.M., Li Y., Qi J., Anantram M.P., Hihath J. *Nature Communications.* 2015. P. 1–8. doi: [10.1038/ncomms9870](https://doi.org/10.1038/ncomms9870)
29. Xiang L., Palma J.L., Li Y., Mujica V., Ratner M.A., Tao N. *Nature Communications.* 2017. P. 1–10. doi: [10.1038/ncomms14471](https://doi.org/10.1038/ncomms14471)
30. Wolter M., Elstner M., Kubar T. *Chem. Phys.* 2013. V. 139. P. 125102. doi: [10.1063/1.4821594](https://doi.org/10.1063/1.4821594)
31. Behnia S., Fathizadeh S., Akhshani A. *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. P. 2973–2983.
32. De Almeida M.L., Ourique G.S., Fulco U.L., Albuquerque E.L., de Moura F.A.B.F., Lyra M.L. *Chemical Physics.* 2016. P. 1–10. doi: [10.1016/j.chemphys.2016.05.020](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.05.020)
33. Gu L., Fu H.H. *New J. Phys.* 2016. V. 18. P. 053032.
34. Li Y., Artés J.M., Qi J., Morelan I.A., Feldstein P., Anantram M.P., Hihath J. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. Iss. 10. P. 1888–1894. doi: [10.1021/acs.jpcllett.6b00749](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00749)
35. Zhu X., Liu S., Cao J., Mao X., Li G. *Scientific Reports.* 2016. P. 1–9. doi: [10.1038/srep19515](https://doi.org/10.1038/srep19515)
36. Liu C., Xiang L., Zhang Y., Zhang P., Beratan D.N., Y. Li, Tao N. *Nature Chemistry.* 2016. V. 8. P. 941–945. doi: [10.1038/NCHEM.2545](https://doi.org/10.1038/NCHEM.2545)
37. Arnold A.R., Grodick M.A., Barton J.K. *Cell Chemical Biology.* 2016. V. 23. P. 183–197. doi: [10.1016/j.chembiol.2015.11.010](https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2015.11.010)
38. Shigaev A.S., Ponomarev O.A., Lakhno V.D. *Chemical Physics Letters.* 2011. V. 513. P. 276–279.

Рукопись поступила в редакцию 20.11.2017.
Дата опубликования 22.01.2018.