

Равновесное распределение заряда в конечной цепочке с ловушкой

Фиалко Н.С.* , Ольшевец М.М., Лахно В.Д.

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

Аннотация. В работе рассмотрена задача распределения квантовой частицы в классической одномерной решетке с потенциальной ямой. Прямым моделированием при фиксированных параметрах исследованы случаи жесткой цепочки, поляронной модели Холстейна и полярона в цепочке с температурой. Как известно, в одномерном случае частица оказывается захваченной сколь угодно мелкой потенциальной ямой при увеличении размеров ящика. В случае конечной цепочки и конечных температур мы имеем прямо противоположный результат, когда частица, будучи захваченной в яме в короткой цепочке, делокализуется при увеличении длины цепочки. Полученные результаты важны для понимания механизмов переноса заряда в ДНК, где в качестве ловушки могут выступать оксигуанин в случае переноса дырки и димер тимина в случае переноса электрона.

Ключевые слова: заряд, сайт-ловушка, модель Холстейна, уравнение Ланжевена, термодинамически равновесное состояние.

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о возможных механизмах переноса заряда вдоль квазиодномерных биомакромолекул, таких как ДНК, РНК, белки, представляет интерес для биофизики и нанобиоэлектроники [1–3].

Молекула ДНК, благодаря свойству самосборки, позволяет конструировать сложные структуры и цепи [4], что позволяет считать ее наиболее перспективной из биологических молекул с точки зрения использования в нанобиоэлектронике [3–5]. В настоящее время сложилось представление, что носителями тока в ДНК являются поляроны или солитоны [1, 5–7]. Этому убеждению в значительной мере способствует тот факт, что ДНК является квазиодномерной системой, в которой избыточные заряды – электроны или дырки – в случае их сильного взаимодействия с колебательными степенями свободы молекулы переходят в поляронные состояния.

Важным этапом изучения механизмов переноса заряда является построение теоретических моделей и проведение вычислительных экспериментов, моделирующих процессы переноса заряженной частицы (электрона или дырки) в молекулярных цепочках. Первые дискретные динамические нелинейные модели процессов переноса заряда в макромолекулах были рассмотрены А.С. Давыдовым [8] для описания переноса нелинейных возбуждений в α -спиралях белков. Сходная поляронная модель была использована для расчетов переноса возбуждения в полиацетилеине [9], и позднее — для моделирования переноса заряда в ДНК [6]. В настоящее время опубликовано множество работ, посвященных моделированию движения заряженной частицы в молекулярных цепочках различного типа, однако вопрос о механизмах переноса заряда остается открытым.

*fialka@impb.ru

Частью этой проблемы является задача локализации заряженной частицы в решетке с неоднородностями. Как известно, для квантовой частицы в ящике (в одномерном случае это отрезок с конечным потенциалом, вне которого потенциальная энергия обращается в бесконечность) ее энергия понижается с увеличением размера ящика. В одномерном случае частица оказывается захваченной сколь угодно мелкой потенциальной ямой при увеличении размеров ящика (см. напр. [10]). В рамках поляронной модели, когда учитывается взаимодействие частицы с сайтами решетки, энергия системы понижается по сравнению с жесткой цепочкой, заряд локализуется в более узкой области, образуя полярон. Существует некая длина цепочки, начиная с которой характеристики системы (энергия, распределение заряда по сайтам цепочки, характерный размер полярона) почти не меняются.

Помещение цепочки в термостат меняет ситуацию. Вычислительный эксперимент показывает, что учет температурных эффектов приводит к разрушению полярона в зависимости не только от температуры, но и от длины цепочки. В рассматриваемом нами случае для фиксированной температуры мы имеем прямо противоположный результат: частица, будучи захваченной в потенциальной яме, делокализуется при соответствующем увеличении длины цепочки.

В данной работе с помощью прямого моделирования продемонстрирован этот эффект. Моделируется динамика заряда в «почти однородной» цепочке – в середину цепочки из одинаковых сайтов добавлен один сайт-ловушка с более низкой энергией электрона, который служит акцептором заряда. Рассмотрены случаи жесткой цепочки, модель полярона Холстейна в невозмущенной цепочке и полярона в цепочке с температурой. Расчеты выполнены для цепочек различной длины N , что позволяет оценить качественно поведение системы в пределе $N \rightarrow \infty$.

1. ОПИСАНИЕ МОДЕЛЕЙ

Мы рассматривали следующие модели в безразмерной форме.

Модель I. Частица в одномерной жесткой решетке

В одномерной дискретной цепочке длины N уравнение Шредингера для частицы в потенциальной яме

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

где собственные числа E отвечают различным энергиям системы. В приближении ближайших соседей $\mathbf{H} = (\eta_{nm})$ – трехдиагональная симметричная матрица порядка N , в которой диагональные элементы η_{nn} соответствуют энергии электрона на n -ом сайте цепочки, а $\eta_{nm\pm 1}$ определяют переход заряда между соседними сайтами (остальные элементы – нули). В однородной цепочке $\eta_{nm\pm 1} = \eta$, можно положить $\eta_{nn} = 0$, и в качестве потенциальной ямы служит сайт в центре цепочки с отрицательной энергией $\eta_{kk} < 0$.

Согласно аналитическому решению для бесконечной цепочки (см. приложение), минимальная (наибольшая по модулю) энергия лежит ниже полосы $[-2|\eta|, 2|\eta|]$ и равна

$$\lambda = -\sqrt{\eta_{kk}^2 + 4\eta^2}. \quad (2)$$

В одномерном случае частица оказывается захваченной сколь угодно мелкой потенциальной ямой при увеличении размеров ящика (см. напр. [10, гл.6, параграф 45, задача 1]).

Модель II. Поляронная модель Холстейна

Модель основана на гамильтониане Холстейна для дискретной цепочки сайтов [11].

В полуклассическом приближении при выборе волновой функции Ψ в виде $\Psi = \sum_{n=1}^N b_n |n\rangle$,

где b_n – амплитуда вероятности нахождения заряда (электрона или дырки) на n -ом сайте ($n = 1, \dots, N$, N – длина цепочки), усредненный гамильтониан имеет вид:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_n \dot{u}_n^2 + \frac{1}{2} \sum_n \omega^2 u_n^2 + \sum_{m=n, n\pm 1} \eta_{mn} b_m b_n^* + \chi \sum_n u_n b_n b_n^*. \quad (3)$$

Здесь также $\eta_{mn\pm 1}$ – матричные элементы перехода заряда между соседними сайтами, η_{nn} – энергия электрона на n -ом сайте. Внутрисайтовые колебания u_n описываются гармоническими колебаниями с частотой ω ; вероятность нахождения заряда на n -ом сайте $p_n = |b_n|^2$ линейно зависит от его смещения u_n , χ – константа связи квантовой и классической подсистем. Как и для жесткой цепочки, в однородной цепочке обозначим $\eta_{mn\pm 1} = \eta$, $\eta_{nn} = 0$, кроме одного сайта в центре цепочки с отрицательной энергией заряда $\eta_{kk} < 0$. Уравнения движения гамильтониана (3) имеют вид:

$$i \frac{db_n}{dt} = \eta(b_{n-1} + b_{n+1}) + (\eta_{nn} + \chi u_n) b_n, \quad (4)$$

$$\frac{d^2 u_n}{dt^2} = -\omega^2 u_n - \chi |b_n|^2. \quad (5)$$

Энергия системы, соответствующая гамильтониану (3), имеет вид

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} + E_{\text{q}} + E_{\text{int}}, \quad (6)$$

где

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_n \dot{u}_n^2, \quad E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \omega^2 \sum_n u_n^2, \quad E_{\text{q}} = \sum_{m,n} \eta_{mn} b_m b_n^*, \quad E_{\text{int}} = \chi \sum_n u_n |b_n|^2. \quad (7)$$

В однородных цепочках самым энергетически выгодным состоянием будет полярон [11]. Когда заряд локализован на нескольких сайтах цепочки, эти сайты смещаются, и энергия классической подсистемы E_{pot} становится положительной, однако полная энергия системы E_{tot} имеет минимальное значение.

Важной характеристикой является параметр делокализации

$$R(t) = \frac{1}{\sum_n |b_n(t)|^4}, \quad (8)$$

его также называют радиусом полярона или характерным размером области локализации [12–14]. Если заряд локализован на одном сайте: $|b_n(t)| \sim 1$, то $R(t) \sim 1$. Если заряд равномерно распределен по цепочке длиной в N сайтов: $|b_n(t)|^2 = 1/N$, то $R = N$.

Если на одном сайте задана потенциальная яма $\eta_{kk} < 0$, то центр полярона локализован на этом же сайте. В этом случае для достаточно длинных цепочек (размер полярона $R \ll N$, сайт с дефектом в центре цепочки) характеристики стационарного полярона ($E_{\text{kin}} = 0$) – распределение вероятностей по сайтам $p_n = |b_n(t)|^2$, радиус полярона R , значения энергий E_{pot} , E_{q} , E_{int} – не зависят от длины цепочки.

Модель III. Полярон с температурой

Модель основана на гамильтониане Холстейна (3), и уравнения движения модифицированы из (4, 5):

$$i\dot{b}_n = \eta(b_{n-1} + b_{n+1}) + (\eta_m + \chi u_n)b_n, \quad (9)$$

$$\ddot{u}_n = -\omega^2 u_n - \chi |b_n|^2 + \gamma \dot{u}_n + \xi Z_n(t). \quad (10)$$

Уравнения квантовой подсистемы (9) совпадают с (4), а в подсистему (10) для моделирования термостата добавлены член, зависящий от трения (γ – коэффициент трения) и случайная сила $Z_n(t)$. Случайная сила (белый шум) обладает свойствами: $\langle Z_n(t) \rangle = 0$, $\langle Z_n(t)Z_n(t+t') \rangle = \delta(t')$, и входит в уравнение с коэффициентом $\xi = \sqrt{2E^*T\gamma}$, где T – температура термостата, E^* – масштабный множитель ($E^* = k_B T^* \tau / \hbar$, τ – характерное время, T^* – характерная температура; для $\tau = 10^{-14}$ сек и $T^* = 1$ К $E^* \approx 0.001309$). Такой способ имитации температуры окружающей среды с помощью уравнений Ланжевена (10) давно известен [15, 16].

Для этой модели «полярон + термостат Ланжевена» ранее было показано, что в однородных цепочках разрушение поляронных состояний зависит не только от температуры термостата, но и от количества сайтов, т.е. от тепловой энергии цепочки [17, 18].

2. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В данной работе рассмотрены «почти однородные» цепочки – в середину однородной цепочки добавлен один сайт с более низкой энергией электрона $\eta_{kk} < 0$, который служит акцептором заряда. При одинаковых значениях параметров прямым моделированием найдены стационарные решения для моделей I и II с минимальной энергией, и для модели III – термодинамически равновесные значения энергии, параметра делокализации и распределения вероятностей при заданной малой температуре термостата.

Для жесткой цепочки (модель I) задача сводится к поиску максимального по модулю собственного числа и соответствующего собственного вектора.

В модели Холстейна (модель II) для нахождения полярона мы рассчитывали динамику системы (4, 5) с учетом эффекта трения, т.е. вместо (5) рассматривается подсистема

$$\frac{d^2 u_n}{dt^2} = -\omega^2 u_n - \gamma \dot{u}_n - \chi |b_n|^2. \quad (5')$$

В системе (4, 5') энергия (6) становится убывающей величиной, если начальные данные не соответствуют стационарному режиму. Энергия электрона на сайте $\eta_{mm} = 0$, кроме k -го сайта с дефектом, $k = \lfloor (N + 1)/2 \rfloor$, $\eta_{kk} < 0$. Здесь поляронное состояние мы находим численно, интегрируя (4, 5') из специальных начальных условий, при которых полярон образуется сравнительно быстро: заряд локализован в малой области, внутри которой находится сайт с дефектом (мы брали 4 сайта, $b_m(t=0) = 0.5$, $m = k - 1, \dots, k + 2$), смещения на этих сайтах $u_m = -(\chi/\omega^2)|b_m|^2$ (т.н. химическое равновесие, когда смещение в точности соответствует вероятности локализации заряда на этом сайте). Интегрирование проводилось классическим методом Рунге – Кутты 4 порядка, траектория считалась на времена, пока полная энергия переставала меняться в четырех значащих цифрах. Второй вариант – после расчета полярона в более короткой цепочке результат использовался в качестве начальных данных для расчета более длинной цепочки (с краев добавлялись нули). Эти два варианта (1), (2) начальных данных

приводят в конце расчета к близким значениям переменных: $|u_n(1) - u_n(2)| < 10^{-4}$, $||b_n|^2(1) - |b_n|^2(2)| < 10^{-4}$.

В модели Холстейна с температурой (модель III) при заданной температуре термостата T проводился расчет множества реализаций (траекторий системы (9, 10) из разных начальных данных и с разными временными «случайными» последовательностями) и считались средние по реализациям временные зависимости. Расчеты отдельных реализаций выполнялись 2o2slg-методом [19] с добавлением искусственной нормировки (полная вероятность нахождения заряда в системе $\sum |b_n|^2 = 1$, переменные b_n «подправляются» так, чтобы сумма квадратов их модулей равнялась единице).

Для каждой модели рассматривалось два варианта граничных условий: цепочка со свободными концами и цепочка, замкнутая в кольцо (периодические граничные условия). Далее в тексте будем их обозначать верхним индексом ^(F) или ^(C) (free ends/circle). Поскольку классические сайты между собой не связаны, разница между вариантами только в матрице (η_{nm}) : в первом случае она трехдиагональная, а во втором появляются ненулевые элементы на побочной диагонали $\eta_{N1} = \eta_{1N} = \eta$ (заряд может «перескакивать» между первым и последним сайтами, ближайшими соседями для первого сайта становятся второй и последний, N -ый, и для N -го – первый и $N-1$ -ый сайты).

Мы провели расчеты при следующих значениях параметров: матричный элемент перехода $\eta_{m\pm 1} = \eta = -1.5$, энергия электрона на сайте $\eta_{nn} = 0$ кроме k -го сайта с дефектом, $k = \lfloor (N + 1)/2 \rfloor$, $\eta_{kk} = -1$. Для моделей II и III $\omega = 0.5$, $\chi = 1$. При описании результатов сайты цепочки перенумерованы так, что сайту с дефектом присваивается нулевой номер $k = 0$, $\eta_{00} = -1$. Рассматривались цепочки длиной N от 9 до 500 сайтов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Модель I

Расчеты показывают, что для достаточно длинных цепочек собственные векторы $(\dots, b_{k-1}, b_k, b_{k+1}, \dots)$, отцентрованные по сайту с дефектом, одинаковы с точностью не меньше 4 знаков. При одинаковом N для разных граничных условий переменные различны, но для $N \geq 50$ наибольшее расхождение $\max_n |b_n^{(F)} - b_n^{(C)}| < 10^{-3}$. На рисунке 1 приведены графики распределения вероятностей $p_n = |b_n|^2$ для цепочек длиной 50 и 100 сайтов, которые показывают близость решений.

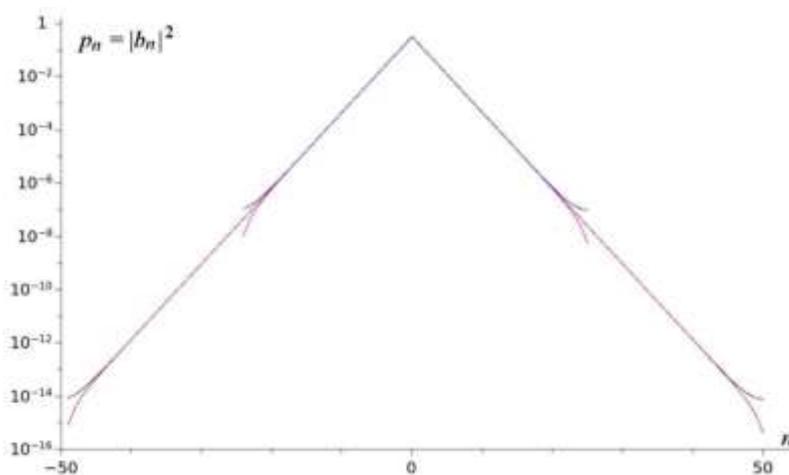


Рис. 1. Распределение вероятностей нахождения заряда $p_n = |b_n|^2$ по сайтам n в лог-масштабе, для цепочек длиной $N = 50$ сайтов (синим цветом – кольцо ^(C), малиновым – цепочка со свободными концами ^(F)) и $N = 100$ (черным – ^(C), красным – ^(F)).

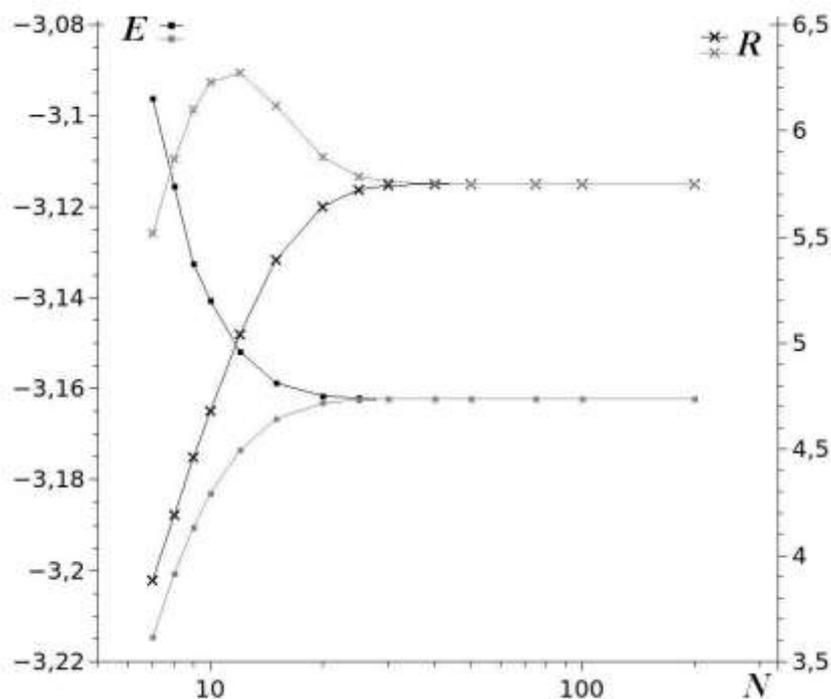


Рис. 2. Зависимости от длины цепочки минимального (наибольшего по модулю) собственного числа $E(N)$ (квадраты) и $R(N)$ (крестики, шкала справа). Черным цветом показаны результаты для цепочки ^(F), серым – для кольца ^(C). По оси абсцисс log-шкала.

На рисунке 2 приведены рассчитанные для разных N значения наибольшего по модулю собственного числа E (см. ур. (1)) и соответствующие величины R (ур. (8)).

Для цепочек длиной $N \geq 40$ в обоих вариантах ^(F), ^(C) наибольшее по модулю собственное число $E \approx -3.16228$ в шести цифрах совпадает с теоретической оценкой (2), равной $\sqrt{10}$.

Итак, из теории следует, что в бесконечных цепочках заряд локализуется в области потенциальной ямы (сайта с дефектом). Расчеты показывают, что при выбранных величинах параметров с хорошей точностью можно считать, что бесконечность начинается с $N = 50$.

Модель II

В поляронной модели за счет взаимодействия χ квантовой и классической подсистем (4,5') заряд, с вероятностью p_n локализованный на n -ом сайте, влияет на смещение u_n этого сайта так, что суммарная энергия электрона ($\eta_{nn} + \chi u_n$) способствует большей локализации заряда. Расчеты динамики системы (4,5') показывают, что поляронное распределение p_n становится одинаковым в 2 знаках для цепочек длиной $N \geq 9$ сайтов, и в 3 знаках – для $N \geq 20$. На рисунке 3 приведены результаты расчетов для моделей I и II. Видно, что для модели I заряд локализован в большей области ($R \sim 5.75$), чем для модели II ($R \sim 1.56$).

Разница между решениями с разными краевыми условиями при одинаковом N больше, чем для модели I. Но качественная картина не меняется: для больших N заряд локализован около сайта-ловушки, $\max p^{(F)} \sim 0.789$, $\max p^{(C)} \sim 0.785$; $R^{(F)} \sim 1.5615$; $R^{(C)} \sim 1.5777$; $E^{(F)} \sim -3.912$; $E^{(C)} \sim -3.903$.

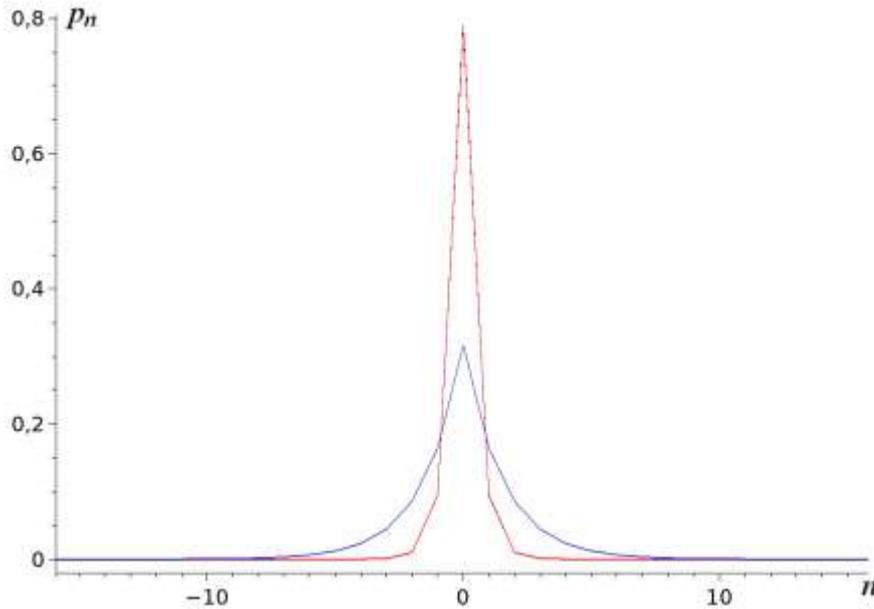


Рис. 3. Вероятности распределения по сайтам для минимальной энергии в модели I (синяя линия) и полярон в модели II (красная кривая).

Модель III

При расчетах мы рассматривали два набора по сотне реализаций (траекторий (9, 10)). Первый – из поляронных начальных данных (результаты расчетов модели (II)), и второй – из распределения $b_1 = b_2 = b_{N-1} = b_N = 1/2$, скорости и смещения сайтов в начальный момент задавались по максвелловскому распределению для заданной температуры; при этом $R(t=0) = 4$. Расчеты проводились на больших временных интервалах, пока графики средних временных зависимостей для каждого набора реализаций не станут близки. После этого на достаточно большом интервале делалось дополнительное осреднение по времени; полагаем, что полученное число близко к равновесному значению для заданной температуры термостата T .

Расчеты выполнялись при $T = 15$, $\gamma = 4\omega$ (в (10) множитель $\xi = \sqrt{2E^*T\gamma} \approx 0.28$) для цепочек длиной от 9 до 500 сайтов. На рисунке 4 приведена динамика $\langle R(t) \rangle$ при выходе системы к равновесному состоянию для нескольких N .

Рисунок 4 демонстрирует, что для цепочки длиной $N = 9$ сайтов равновесное значение $\langle R_\infty \rangle \sim 1.77$; это означает, что заряд локализован в малой области (на сайте-ловушке с вероятностью $\langle p_0 \rangle \sim 0.740$) и находится в поляронном состоянии. При $N = 200$ $\langle R_\infty \rangle \sim 100$. Это означает, что заряд можно считать делокализованным по всей цепочке. И для промежуточной длины $N = 50$ $\langle R_\infty \rangle \sim 6.40$ показывает, что заряд находится в переходном состоянии между этими двумя.

Качественно сходная картина была получена ранее для однородных цепочек [17] с параметрами, близкими к рассмотренным Холстейном для полярона малого радиуса [20], и для однородных полинуклеотидных цепочек ДНК [18] – разрушение поляронного состояния зависит не от температуры, а от тепловой энергии цепочки $N \cdot T$. На рисунке 5 приведены зависимости $\langle R_\infty(N) \rangle$ для цепочек разной длины при $T = 15$. Для $N = 9, 15, 30, 50$ и 100 сайтов приведены результаты для разных краевых условий ^(F), ^(C), которые довольно близки между собой. Начиная с $N = 100$ график хорошо ложится на прямую $R = N/2$.

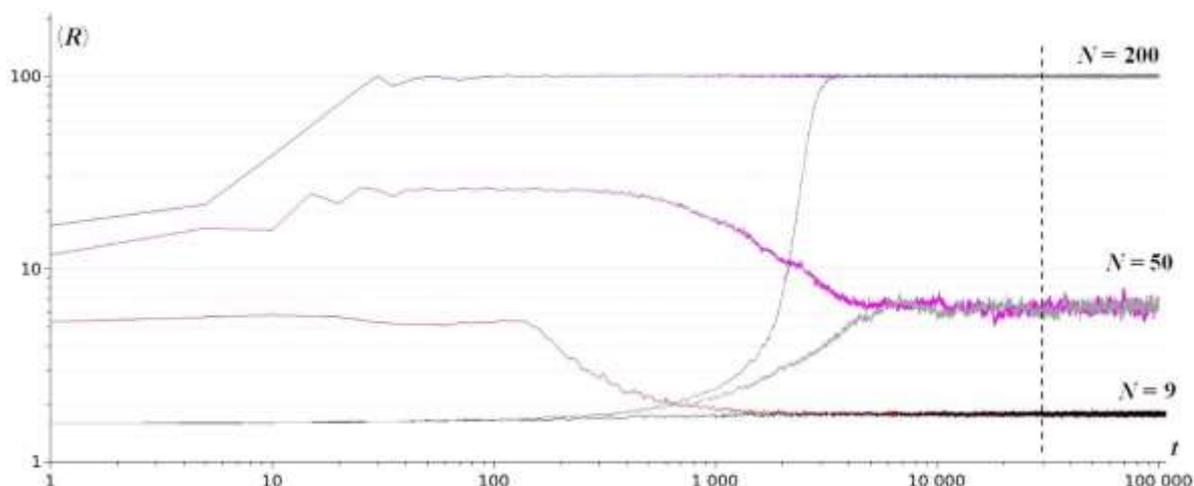


Рис. 4. Графики средних по 100 реализаций $\langle R(t) \rangle$ для цепочек длиной $N = 9, 50$ и 200 сайтов. Начальные данные полярон ($\langle R(t = 0) \rangle \sim 1.56$, соответствующие графики нарисованы серым цветом) и одинаковая вероятность на концах цепочки ($\langle R(t = 0) \rangle = 4$, цветные кривые). Графики приведены в log-log масштабе. Пунктир обозначает момент, после которого проводится дополнительное осреднение по времени.

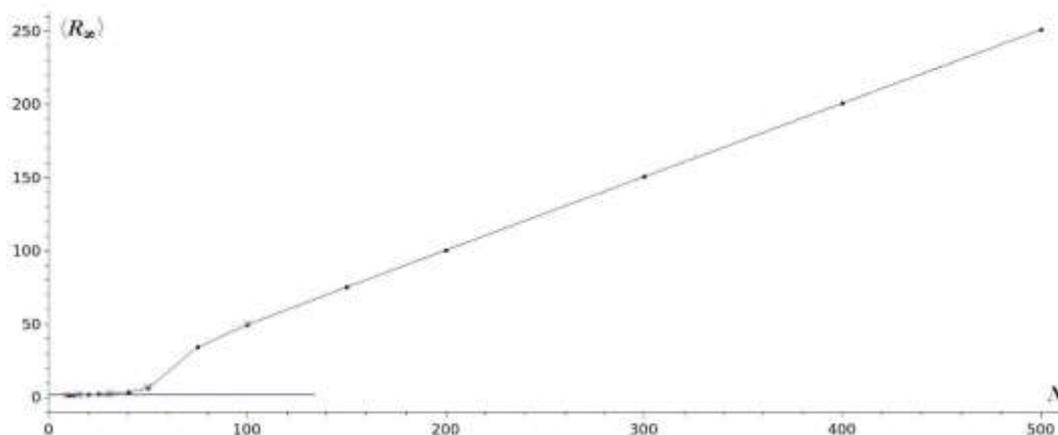


Рис. 5. Равновесные значения параметра делокализации $\langle R_\infty \rangle$ в зависимости от длины цепочки при одинаковой температуре $T=15$. Черные квадраты – расчеты для цепочек со свободными концами ^(F), красные крестики – для кольца ^(C), прямая линия $R = 1.57$ соответствует полярону в модели П.

Сходная с однородным случаем [17, 18] картина наблюдается и для энергии системы. На рисунке 6 приведены графики полной энергии (6) и оценки электронной части энергии, полученные вычитанием тепловой энергии цепочки $E_e = E_{tot} - E^* N T$. Приведены результаты для цепочки со свободными концами, для кольца результаты очень близкие, поскольку сайты между собой не связаны.

При удлинении цепочек расчеты электронной части энергии дают следующие средние значения: $E_e (N = 800) \approx -0.287$; $E_e (N = 2000) \approx -0.110$. Т.е. с увеличением N электронная часть энергии E_e становится все ближе к нулю, что характерно для делокализованного состояния.

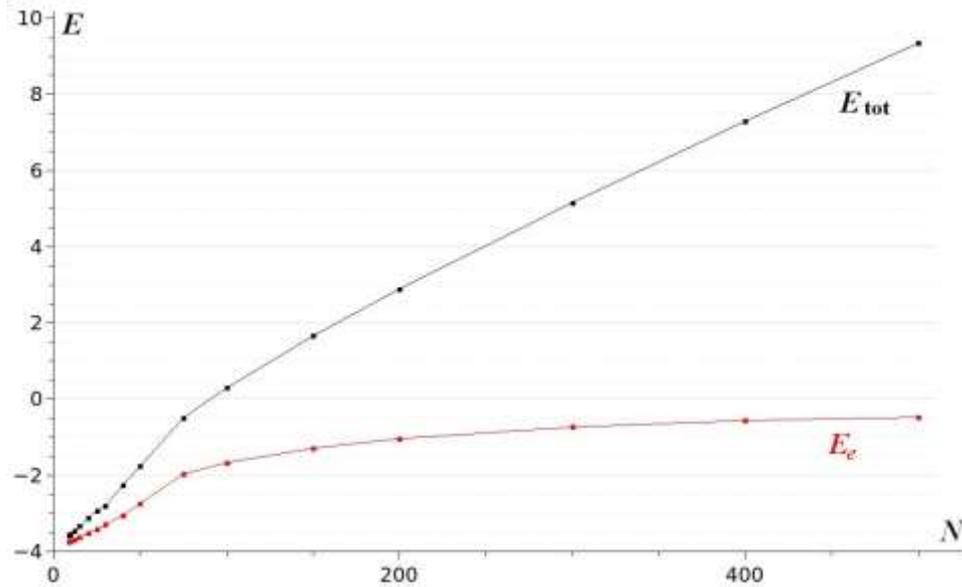


Рис. 6. Зависимости полной энергии E_{tot} (6) от длины цепочки (черная кривая) и электронной части энергии E_e (красная).

Расчеты показывают, что средняя вероятность нахождения заряда на сайте-ловушке p_0 больше, чем на других сайтах цепочки p_n , однако разность $p_0 - p_n$ с увеличением N уменьшается. На рисунке 7 показаны (дополнительно осредненные по времени) распределения вероятностей в равновесном состоянии для цепочек разной длины в логарифмической шкале.

Разные краевые условия приводят к разным средним равновесным значениям вероятностей (см. врезку на рис. 7). Например, для цепочки $N = 50$ со свободными концами (зеленая линия) и для кольца (зеленые крестики) самое большое расхождение в решениях при разных граничных условиях в максимуме $p_0^{(F)} \approx 0.383$, $p_0^{(C)} \approx 0.373$; в цепочке со свободными концами на краях $p_{25}^{(F)} \approx p_{-24}^{(F)} \approx 0.0060$, в области между пиком и краями $p_n^{(F)} \approx 0.0077$ ($-22 < n < -7$ и $8 < n < 23$), а в кольце (периодические граничные условия) $p_n^{(C)} \approx 0.0079$ ($-24 \leq n < -6$ и $6 < n \leq 25$).

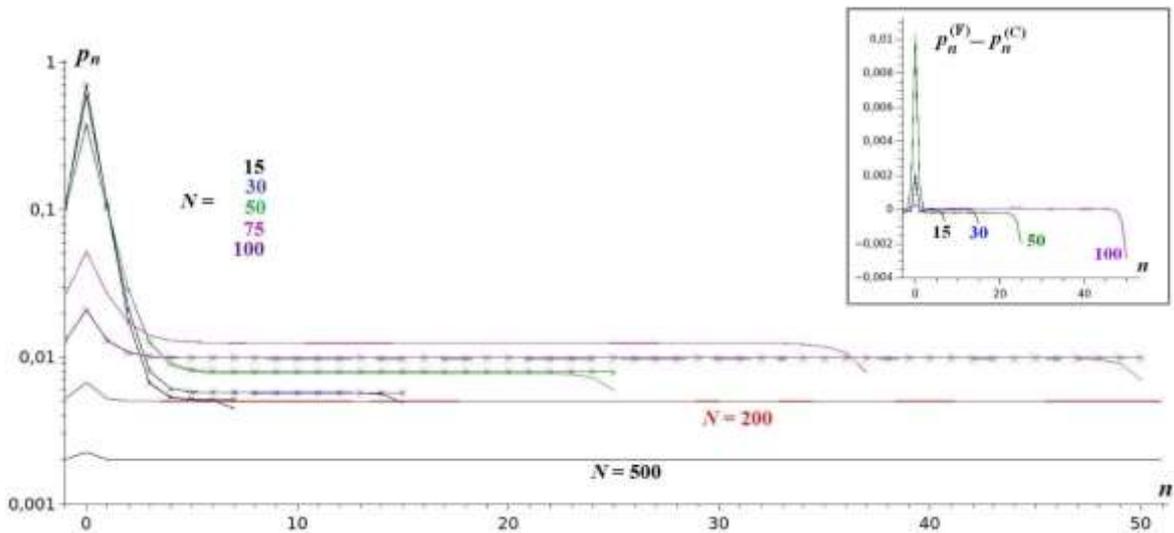


Рис. 7. Среднее распределение вероятностей p_n по сайтам в цепочках разной длины при $T = 15$. Вероятности для цепочек со свободными концами нарисованы линиями, для кольца – обозначены крестиками. Приведена половина графика, поскольку решение почти симметрично. На врезке – разность средних вероятностей в цепочке со свободными концами и в кольце.

По результатам, на сайте с дефектом $p_0^{(F)} > p_0^{(C)}$ (см. врезку на рис. 7), а на краях, наоборот, $p_{\pm[N/2]}^{(F)} < p_{\pm[N/2]}^{(C)}$. Относительная разность $|p_n^{(F)} - p_n^{(C)}|/p_n^{(F)}$ на крайних сайтах довольно велика (в 100-сайтовой цепочке ~ 0.3), но при этом сами вероятности малы, порядка $1/N$; а в центре на сайте-ловушке относительная разность меньше 0.05. Результаты расчетов, на наш взгляд, демонстрируют, что зависимости термодинамически равновесных средних от N ведут себя сходным образом при разных граничных условиях.

О равновесном распределении при больших значениях энергии заряда η_{00} на сайте-ловушке

Мы утверждаем, что подобный результат – существование полярона на сайте-ловушке при фиксированной температуре в зависимости от длины цепочки – будет получен для любых величин η_{00} . Выше были рассмотрены цепочки со сравнительно небольшой глубиной ямы η_{00} . Согласно теореме Гершгорина собственные числа матрицы лежат в объединении кругов с центрами η_{nn} радиуса $r = \sum_{j=1 \dots N, j \neq n} |\eta_{nj}|$. В матрице квантовой подсистемы $H(1)$ для выбранных величин $\eta_{00} = -1$, $|\eta_{n, n \pm 1}| = 1.5$, остальные $\eta_{nk} = 0$, получаем $N - 1$ кругов $r = 3$ с центром в 0 и круг такого же радиуса с центром в -1 , которые пересекаются между собой. Учет поляронного эффекта (3) приводит к тому, что в динамике центры этих кругов меняются во времени, в момент t центры будут находиться в точках $\eta_{nn} + \chi u_n(t)$, т.е. формально собственные числа могут быть очень близки между собой. Значения параметров мы выбирали для ускорения вычислительных экспериментов по динамике.

При моделировании реальных объектов параметры могут быть такими, что круг Гершгорина с центром η_{00} не пересекается с остальными. Для примера рассмотрим фрагмент ДНК вида $T \dots TGT \dots T$ (в середине однородной тиминовой цепочки есть один гуанин) в модели Холстейна. Матричные элементы перехода между сайтами [21, 22] $\eta_{TT} \sim 0.158$ эВ, $\eta_{TG} \sim 0.085$ эВ и $\eta_{GT} \sim 0.137$ эВ; энергия электрона на сайте [23] $\eta_T \sim 1.9$ эВ, $\eta_G \sim 1.24$ эВ, т.е. при выборе за нулевой уровень энергии на сайтах T получим на G $\eta_{00} \sim -0.66$ эВ. Наибольший радиус круга Гершгорина $r = 2\eta_{TT} \sim 0.316$ эВ $< (1/2)|\eta_{00}|$, т.е. круг, в котором лежит «поляронное» собственное значение, не пересекается с остальными.

Движение сайта описывается гармоническим осциллятором (первые два слагаемых в (3)). Под действием случайных флуктуаций с температурой T их средние смещения $\langle u \rangle = 0$ и дисперсия $\langle u^2 \rangle = k_B T / m \omega^2$ [24, Гл. 2] (m – приведенная масса сайта, ω – частота колебаний). При моделировании ДНК сайтом является комплементарная пара оснований, роль пружины играют водородные связи с характерным масштабом колебаний порядка пикосекунд и «жесткостью» $m \omega^2 \sim 0.062$ эВ/Å² [25]. Зная среднеквадратичное смещение $\sigma = \sqrt{\langle u^2 \rangle}$, можно по правилу трех сигм оценить смещения центров кругов Гершгорина $\eta_{nn} + \chi u_n$ для $u_n \leq 3\sigma$, и оценить температуру T^{cr} , ниже которой круги пересекаются с очень малой вероятностью. Для $\chi \approx 0.13$ эВ/Å [18] получаем из условия $|\eta_{00}| - 2\eta_{TT} - (\eta_{TG} + \eta_{GT}) > 6\chi\sigma$, что $T^{cr} < 17$ К. Полуклассическое описание (3) имеет смысл, когда температура больше температуры Дебая Θ , для ДНК $\Theta \sim 8$ К [15]. Если бы разрушение полярона зависело только от температуры, то при $T < T^{cr}$ в $T \dots TGT \dots T$ фрагментах любой длины заряд локализовался бы на G . Однако результаты моделирования позволяют предположить, что при любой температуре существует критическая длина; в более длинных фрагментах заряд находится в делокализованном состоянии.

Для демонстрации этого эффекта мы провели расчеты модели III при значениях параметров: $\eta_{00} = -5$, $\eta = \eta_{n, n \pm 1} = 1$, $\chi = \omega = 0.5$. Для безразмерной системы (9, 10)

$\langle u^2 \rangle = E^*T/\omega^2$ ($E^* \approx 0.001309$) из условия $|\eta_{00}| - 4\eta > 6(\chi/\omega) \sqrt{E^*T}$ получаем $T < T^{cr} \approx 20$, при котором круги Гершгорина для $u_n \leq 3\sigma$ не пересекаются.

Мы провели расчеты при $T = 5$ для двух цепочек длиной $N = 500$ и $N = 1100$ сайтов. При выбранных значениях параметров оценка границы разрушения полярона (расчеты для $N = 50$ при разной температуре): $NT \sim 5000$, т.е. для $T = 5$ при $N = 500$ термодинамически равновесное состояние – полярон, а для $N = 1100$ – делокализованное состояние. Для $N = 500$ расчет проводился из начальных данных $b_1 = b_2 = b_{499} = b_{500} = 1/2$ «заряд с равной вероятностью находится на краях цепочки», $R(0) = 4$, смещения и скорости соответствуют температурному распределению для осциллятора. Для $N = 1100$ начальные данные – полярон (рассчитано при $T = 0$), $R(0) \sim 1.11$.

На рисунке 8 приведены графики $\langle R(t) \rangle$ на этапе выхода к равновесному состоянию. Параметры модели не сильно отличаются от рассмотренных выше (в 1.5–2 раза, температура в 3 раза), но время выхода к термодинамическому равновесию $t > 10^7$ гораздо больше (на рис. 4 для таких же начальных данных $t \sim 10^4$). Для $N = 500$ заряд очень быстро переходит в делокализованное состояние $\langle R(t = 100) \rangle \sim 250 = N/2$ (рис. 8, красная кривая), и со временем локализуется, $\langle R(t = 10^7) \rangle < 20$. Для $N = 1100$, наоборот, поляронное состояние разрушается, $\langle R(t = 1.2 \cdot 10^7) \rangle \sim 500$ (рис. 8, черная кривая), и заряд переходит в делокализованное по всей цепочке состояние.

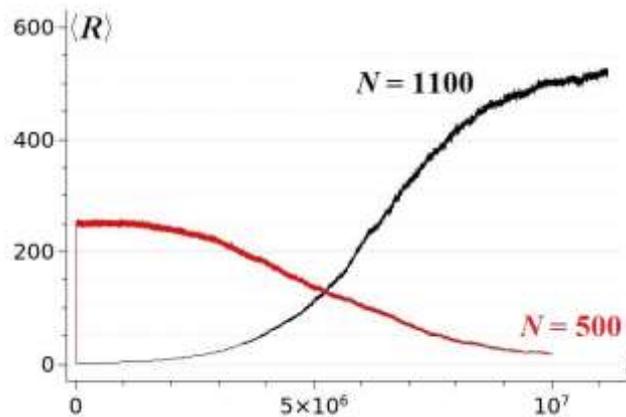


Рис. 8. Графики $\langle R(t) \rangle$ (средние по 24 реализациям) для цепочек длиной 500 (красным цветом) и 1100 сайтов (черная кривая). Значения параметров: $\eta_{00} = -5$, $\eta = \eta_{n,n\pm 1} = 1$, $\chi = \omega = 0.5$, $T = 5$.

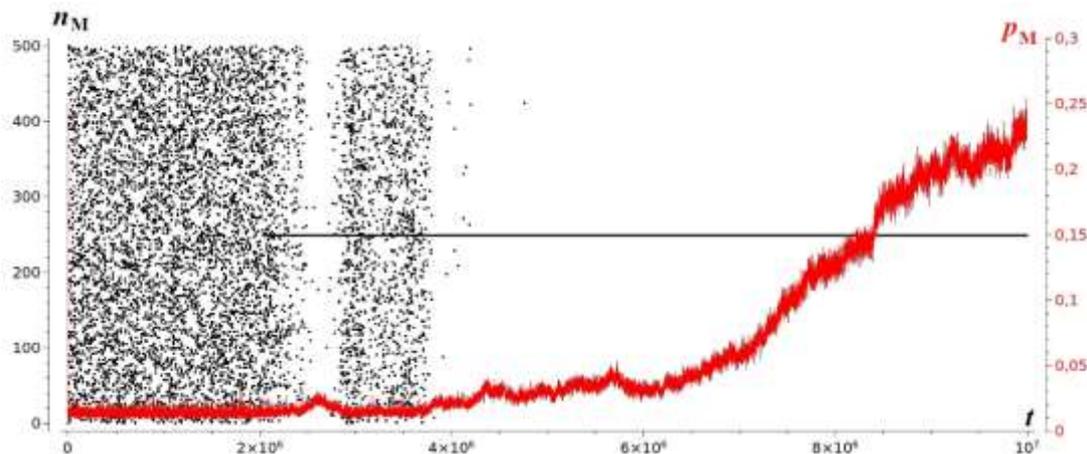


Рис. 9. Одна реализация, $N = 500$. Черные квадраты соответствуют номеру сайта $n_M(t)$ с наибольшей вероятностью $p_M(t)$, красная кривая – график $p_M(t)$ (шкала справа).

Кроме параметра делокализации $\langle R(t) \rangle$, в отдельных реализациях отслеживались $p_M = \max_n p_n$, номер этого сайта n_M и его смещение u_M (в [26] такие расчеты проводились для однородных цепочек). Также в «цепочке с окном», где не рассматривается часть с центром n_M (мы убрали по 10 сайтов слева и справа, т.е. 21 сайт с центром n_M), ищется сайт с наибольшим по модулю смещением $|u_K|$. Если заряд находится в поляронном состоянии, т.е. локализован в небольшой области, то вне ее смещения главным образом определяются взаимодействием с термостатом. Если $|u_M| \leq |u_K|$, такое состояние не является поляронным, заряд просто локализован на сайте с самой «выгодной» энергией, аналогично модели I.

На рисунке 9 приведены графики $n_M(t)$ и $p_M(t)$ для одной реализации в цепочке 500 сайтов. Видно, что на начальном этапе ($t < 2 \cdot 10^6$) заряд делокализован – наибольшая вероятность может находиться на любом сайте цепочки, а при $t > 5 \cdot 10^6$ наибольшая вероятность находится на 250-м сайте с энергией $\eta_{00} = -5$, $n_M(t) = 250$, и $p_M(t)$ со временем увеличивается.

На рисунках 10 и 11 приведены графики средних временных зависимостей (24 реализации) $\langle n_M(t) \rangle$, $\langle p_M(t) \rangle$, $\langle u_M(t) \rangle$ и $\langle u_K(t) \rangle$ в цепочках 500 сайтов и 1100 сайтов.

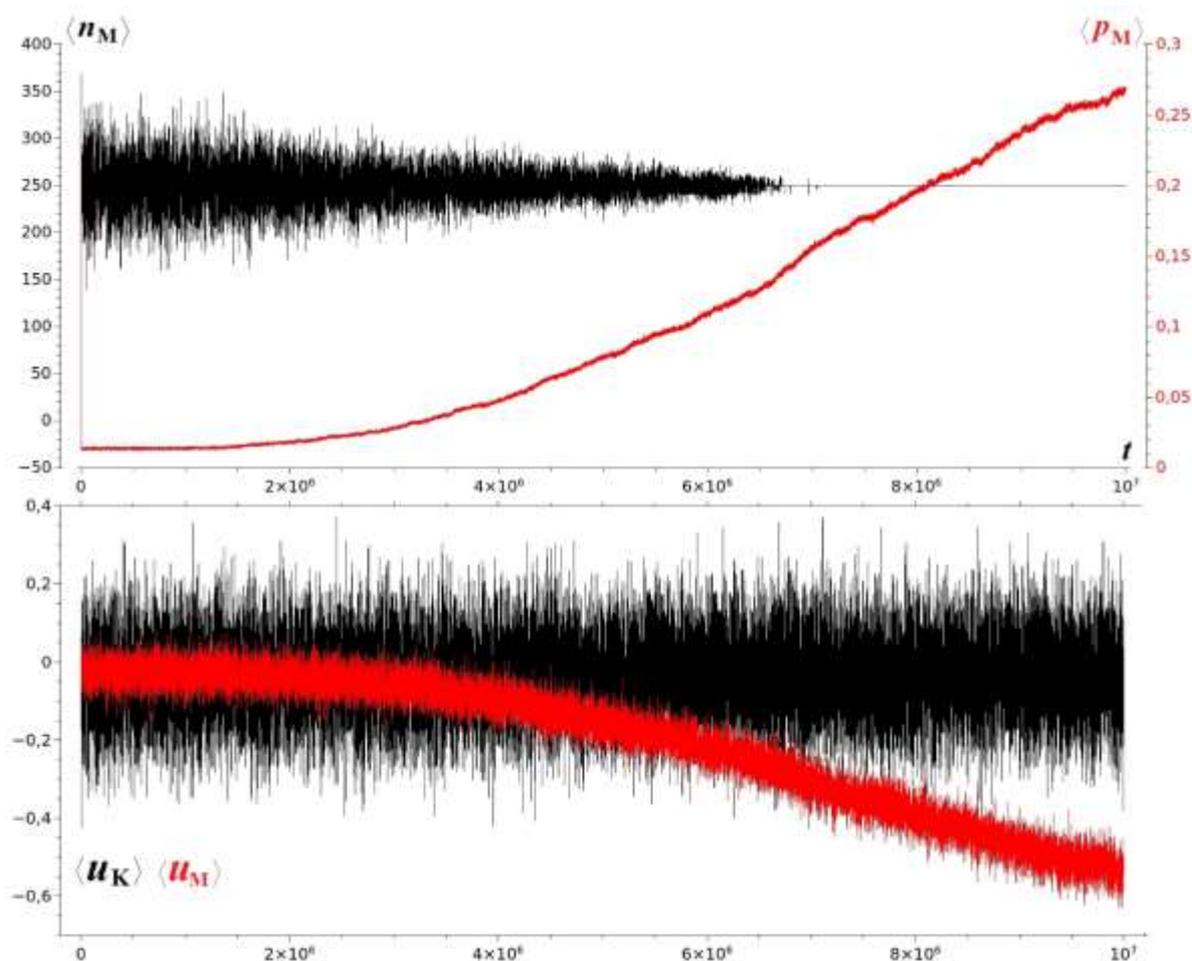


Рис. 10. Вверху: средние зависимости $\langle n_M(t) \rangle$ (черная кривая) и $\langle p_M(t) \rangle$ (красная, шкала справа). Внизу: графики $\langle u_M(t) \rangle$ (красная линия) и $\langle u_K(t) \rangle$ (черная). $N = 500$. Графики совмещены по времени.

Рисунок 10 ($N = 500$) демонстрирует процесс локализации заряда. Для $t > 5 \cdot 10^6$ максимум вероятности нахождения заряда во всех реализациях локализован на 250-м сайте, и при этом смещения этого сайта $\langle u_M(t) \rangle$ ниже, чем смещения в «цепочке с окном»

$\langle u_K(t) \rangle$, которые вызваны в основном температурными флуктуациями (при этом $\langle R(t) \rangle$ уменьшается, см. рис. 8). Такое состояние можно считать поляронным.

Рисунок 11 ($N = 1100$) соответствует обратной ситуации – начальный полярон со временем разрушается. На времени $t > 6 \cdot 10^6$ смещения сайтов становятся примерно одинаковыми: $\langle u_M(t) \rangle \sim \langle u_K(t) \rangle$, но на интервале $6 \cdot 10^6 < t < 8 \cdot 10^6$ максимум $\langle p_M(t) \rangle$ находится на 550-м сайте. На этом интервале, мы полагаем, картина близка к модели I – заряд с наибольшей вероятностью находится на сайте с дефектом, но полярона не образует. Для $t > 8 \cdot 10^6$ заряд делокализуется по цепочке, при этом $\langle R(t) \rangle > 400$ (рис. 8).

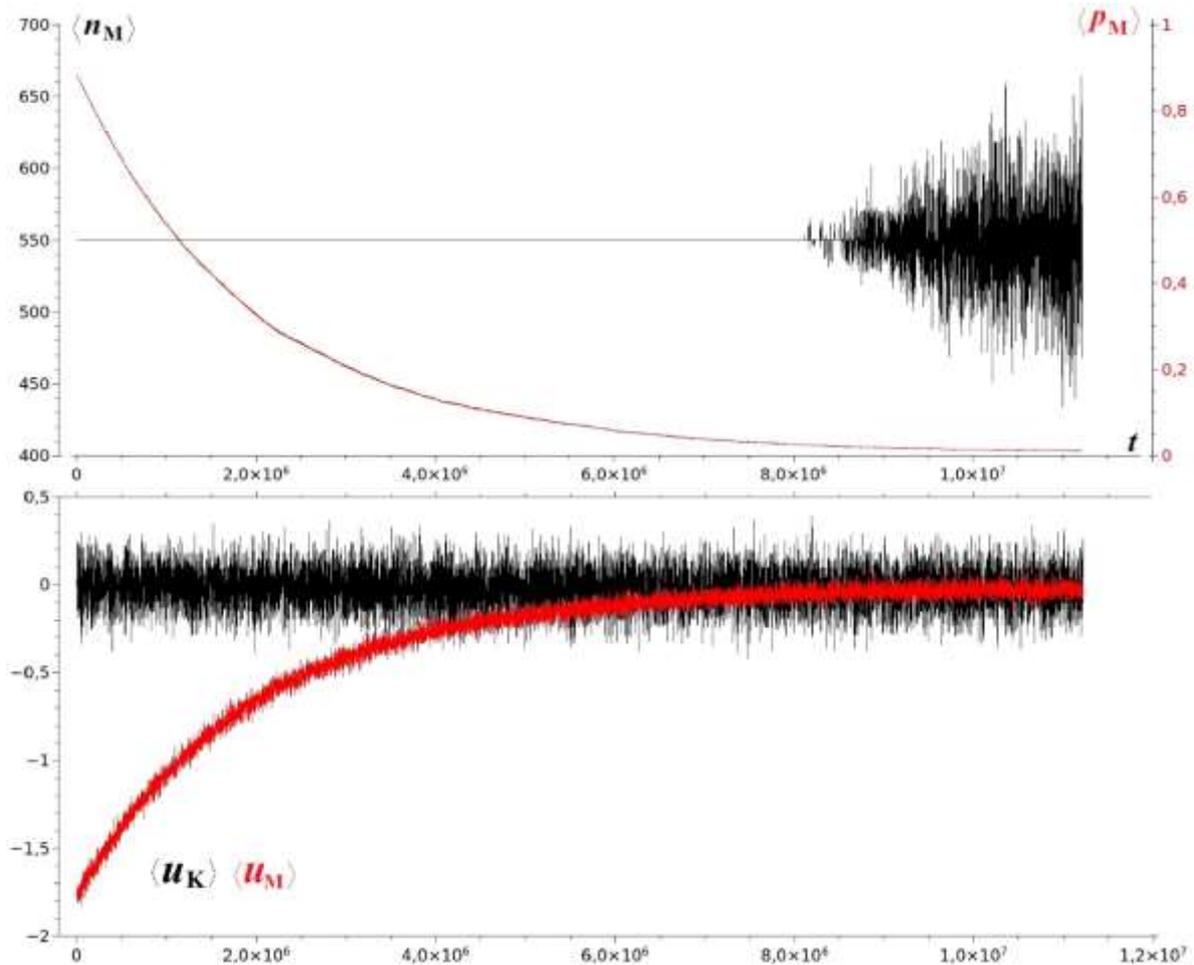


Рис. 11. Вверху: средние зависимости $\langle n_M(t) \rangle$ (черная кривая) и $\langle p_M(t) \rangle$ (красная, шкала справа). Внизу: графики $\langle u_M(t) \rangle$ (красная линия) и $\langle u_K(t) \rangle$ (черная). $N = 1100$. Графики совмещены по времени.

Таким образом, для случая глубокой ямы ($|\eta_{00}| > 4\eta + 6\chi\sigma$) мы получаем аналогичный результат, когда частица, будучи захваченной в яме в короткой цепочке, делокализуется при увеличении длины цепочки.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты моделирования показывают, что в моделях I и II существует некоторый размер цепочки N (можно сделать оценку $N > 10R$), начиная с которого параметры полярона почти не меняются, и можно считать цепочку бесконечной. В модели с температурой III длина цепочки становится важным параметром. При одинаковой температуре в коротких цепочках термодинамически равновесное состояние – полярон, а в длинных – делокализованное состояние.

Мы предполагаем следующее качественное объяснение. В поляронной модели не только заряд вызывает смещение сайта, но и наоборот – смещения сайта влияют на вероятность нахождения заряда на нем. Если сайт смещается так, что суммарная энергия заряда на сайте ($\eta_{nn} + \chi u_n$) выгодна по сравнению с невозмущенным положением (при $u_n < 0$), то вероятность p_n на этом сайте должна увеличиться. Под действием температурных флуктуаций часть сайтов смещена в отрицательную область, значит, там должна быть ненулевая вероятность нахождения заряда. Таких сайтов – с отрицательным смещением из-за температурных флуктуаций – в длинных цепочках примерно $N/2$, и чем длиннее цепочка, тем большая часть зарядовой плотности должна там находиться.

Однако если бы такое распределение зависело главным образом от температуры, то на значительном расстоянии $n > 2R(T=0)$ от сайта с дефектом (пока полярон существует) вероятность на сайте в среднем была бы почти одинакова в цепочках разной длины. Расчеты показывают, что средняя вероятность на «далеких от центра» сайтах различна для разных N (см. рис. 7). Значит, кроме температурных флуктуаций, в разрушение полярона существенный вклад вносят другие параметры модели. Это вопрос для дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена задача «заряд в цепочке с потенциальной ямой в центре» в трех случаях: (I) заряд в жесткой цепочке с сайтом-ловушкой, (II) в рамках поляронной модели Холстейна и (III) полярон в цепочке с сайтом-ловушкой в термостате. В качестве ловушки в ДНК могут выступать, например, такие широко распространенные дефекты, как оксигуанин в случае переноса дырки и димер тимина в случае переноса электрона [27,28].

Для этих моделей проведены расчеты при одинаковых значениях параметров. Моделирование проводилось при двух вариантах граничных условий: цепочки со свободными концами и замкнутые в кольцо (периодические граничные условия). Во всех случаях для не очень коротких цепочек результаты расчетов получились близки. Мы не рассматривали цепочки с закрепленными концами. Мы полагаем, что здесь результаты моделирования также будут близки, поскольку в классической подсистеме нет дисперсии (сайты не связаны).

В случае (I) определена граница $N_\infty^{(I)}$, в цепочках длиной $N \geq N_\infty^{(I)}$ характеристики локализованного состояния (энергия, распределение вероятностей, характерный размер области локализации) одинаковы с заданной точностью (например, не меньше 4 знаков при $N_\infty^{(I)} = 40$). В случае (II) существует такая же граница $N_\infty^{(II)} \leq N_\infty^{(I)}$. Граничная длина $N_\infty^{(II)}$ меньше, чем в случае (I), потому что в модели (II) поляронное решение локализовано в меньшей области цепочки, чем в (I) при тех же значениях матричных элементов.

Показано, что в модели (III) подобной границы для термодинамически равновесных характеристик не существует. Наоборот, при одной и той же температуре увеличение длины цепочки приводит к разрушению полярона и переходу заряда в делокализованное состояние.

В работе нами была рассмотрена классическая цепочка, которая в отсутствие потенциальной ямы обладает дискретной симметрией. Точное квантово-механическое решение такой задачи, сохраняющее дискретную симметрию, приводит к представлению о квантовом поляроне малого радиуса. Такой квантовый полярон будет стабилен при любой длине цепочки при достаточно низких температурах T . В этом состоит принципиальное отличие точного квантово-механического рассмотрения от полуклассического приближения.

В квантовой цепочке с дефектом трансляционная инвариантность нарушена и при достаточно низких температурах полярон оказывается локализован в потенциальной яме. Длина цепочки, при которой происходит делокализация полярона (в данном случае делокализация – возможность обнаружить полярон не на дефекте), будет равна $N_c \sim \exp(-|E_b - E_p|/T)$, где E_b – энергия связанного на дефекте полярона, E_p – энергия свободного полярона. Подчеркнем, что в квантовом случае, если полярон стабилен в конечной цепочке, то он будет оставаться стабильным при сколь угодно большом ее удлинении.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Гамильтониан (1) имеет вид трехдиагональной матрицы:

$$H = - \begin{pmatrix} & & \dots & & \\ & 0 & b & 0 & 0 \\ & b & 0 & b & 0 \\ \dots & 0 & b & a & b & \dots \\ & 0 & 0 & b & 0 \\ & & \dots & & \end{pmatrix}, \quad b = -\eta > 0, \quad a = -\eta_{00} > 0,$$

где за начало отсчета принят потенциал сайтов однородной цепочки. Подставив в уравнение на собственные значения $H\psi = E\psi$ вектор $\psi^{(0)} = \{\psi_n^{(0)} = e^{-\beta|n|}\}_{n=-\infty}^{n=\infty}$, локализованный на сайте с дефектом η_{00} (он имеет номер 0), для далеких от центра сайтов из уравнений $be^{-\beta|n-1|} + be^{-\beta|n+1|} = Ee^{-\beta|n|}$ получим

$$E = 2b \cosh \beta,$$

и для нахождения β из уравнения для нулевого сайта $a + 2be^{-\beta} = 2b \cosh \beta$ получаем уравнение

$$e^{2\beta} - \frac{a}{b} e^{\beta} - 1 = 0.$$

Отсюда получим $e^{\beta} = (1/2) \left(a + \sqrt{a^2 + 4b^2} \right) / b$, и дискретный уровень энергии E_1 , лежащий ниже полосы непрерывного спектра $[-2b, 2b]$, равен

$$E_1 = -\sqrt{a^2 + 4b^2}.$$

Мы благодарны Владиславу Борисовичу Султанову за полезные замечания.

Вычисления проведены с помощью гибридных суперкомпьютеров К-60 и К-100, установленных в Центре коллективного пользования ИПМ им. М.В. Келдыша РАН

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Modern Methods for Theoretical Physical Chemistry of Biopolymers*. Eds. Starikov E., Tanaka S., Lewis J. Amsterdam: Elsevier Scientific, 2006. 604 p. doi: [10.1016/B978-0-444-52220-7.X5062-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52220-7.X5062-X).
2. *Polarons in Advanced Materials*. Ed. Alexandrov A. Springer, 2007. 672 p. (Springer Series in Materials Science, V. 103). doi: [10.1007/978-1-4020-6348-0](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6348-0)

3. *Nanobioelectronics – for Electronics, Biology, and Medicine*. Eds. Offenhäuser A., Rinaldi R. New York: Springer, 2009. 337 p. doi: [10.1007/978-0-387-09459-5](https://doi.org/10.1007/978-0-387-09459-5)
4. Seeman N.C. Nanotechnology and the double helix. *Sci. Am.* 2004. V. 290. № 6. P. 64–9, 72–5. doi: [10.1038/scientificamerican0604-64](https://doi.org/10.1038/scientificamerican0604-64)
5. *Charge migration in DNA. Perspectives from physics, chemistry, and biology*. Ed. Chakraborty T. Berlin: Springer, 2007. 288 p. doi: [10.1007/978-3-540-72494-0](https://doi.org/10.1007/978-3-540-72494-0)
6. *Long-Range Charge Transfer in DNA II*. Ed. Schuster G.B. *Topics in Current Chemistry*. V. 237. Springer, 2004. 245 p. doi: [10.1007/b14032](https://doi.org/10.1007/b14032)
7. Conwell E.M. Charge transport in DNA in solution: The role of polarons. *PNAS USA*. 2005. V. 102. № 25. P.8795–8799. doi: [10.1073/pnas.0501406102](https://doi.org/10.1073/pnas.0501406102)
8. Davydov A.S. The theory of contraction of proteins under their excitation. *J. Theor. Biology*. 1973. V. 38. P. 559–569. doi: [10.1016/0022-5193\(73\)90256-7](https://doi.org/10.1016/0022-5193(73)90256-7)
9. Su W.P., Schrieffer J.R. Soliton dynamics in polyacetylene. *PNAS USA*. 1980. V. 77. № 10. P. 5626–5629. doi: [10.1073/pnas.77.10.5626](https://doi.org/10.1073/pnas.77.10.5626)
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Квантовая механика*. М.: Наука, 1974. 752 с.
11. Holstein T. Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model. *Annals of Physics*. 1959. V. 8. № 3. P. 325–342. doi: [10.1016/0003-4916\(59\)-90002-8](https://doi.org/10.1016/0003-4916(59)-90002-8)
12. Kalosakas G., Rasmussen K., Bishop A. Charge trapping in DNA due to intrinsic vibrational hot spots. *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. № 8. P. 3731–3735. doi: [10.1063/1.1539091](https://doi.org/10.1063/1.1539091)
13. Qu Z., Kang D., Jiang H., Xie S. Temperature effect on polaron dynamics in DNA molecule: The role of electron-base interaction. *Physica B*. 2010. V. 405. P. S123–S125. doi: [10.1016/j.physb.2009.12.020](https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.12.020)
14. Patwardhan S., Tonzani S., Lewis F., Siebbeles L., Schatz G., Grozema F. Effect of structural dynamics and base pair sequence on the nature of excited states in DNA hairpins. *J. Phys. Chem. B*. 2012. V. 116. P. 11447–11458. doi: [10.1021/jp307146u](https://doi.org/10.1021/jp307146u)
15. Lomdahl P.S., Kerr W.C. Do Davydov solitons exist at 300K? *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. № 11. P. 1235–1238. doi: [10.1103/PhysRevLett.55.1235](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.1235)
16. Helfand E. Brownian dynamics study of transitions in a polymer chain of bistable oscillators. *J. Chem. Phys.* 1978. V. 69. № 3. P. 1010–1018. doi: [10.1063/1.436694](https://doi.org/10.1063/1.436694)
17. Лахно В.Д., Фиалко Н.С. О динамике полярона в классической цепочке с конечной температурой. *ЖЭТФ*. 2015. Т. 147. № 1. С. 142–148. doi: [10.7868/S0044451015010125](https://doi.org/10.7868/S0044451015010125)
18. Фиалко Н.С., Соболев Е.В., Лахно В.Д. О расчетах термодинамических величин в модели Холстейна для однородных полинуклеотидов. *ЖЭТФ*. 2017. Т. 151. № 4. С. 744–751. doi: [10.7868/S0044451017040000](https://doi.org/10.7868/S0044451017040000)
19. Greenside H.S., Helfand E. Numerical integration of stochastic differential equations - II. *Bell System Technical Journal*. 1981. V. 60. P. 1927–1940. doi: [10.1002/j.1538-7305.1981.tb00303.x](https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1981.tb00303.x)
20. Holstein T. Studies of polaron motion: Part II. The “small” polaron. *Annals of Physics*. 1959. V. 8. № 3. P. 343–389. doi: [10.1016/0003-4916\(59\)90003-X](https://doi.org/10.1016/0003-4916(59)90003-X)
21. Voityuk A.A., Rösch N., Vixon M., Jortner J. Electronic coupling for charge transfer and transport in DNA. *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. № 41. P. 9740–9745. doi: [10.1021/jp001109w](https://doi.org/10.1021/jp001109w)
22. Jortner J., Vixon M., Voityuk A.A., Rösch N. Superexchange mediated charge hopping in DNA. *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106. № 33. P. 7599–7606. doi: [10.1021/jp014232b](https://doi.org/10.1021/jp014232b)
23. Lewis F.D., Wu Ya. Dynamics of superexchange photoinduced electron transfer in duplex DNA. *J. Photochem. Photobiol. C* 2001. V. 2. № 1. P. 1–16. doi: [10.1016/S1389-5567\(01\)00008-9](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(01)00008-9)
24. Чандрасекхар С. *Стохастические проблемы в физике и астрономии*. М.: Изд-во иностран. лит-ры, 1947.

25. Yakushevich L.V. *Nonlinear Physics of DNA*. Wiley, 1998.
26. Фиалко Н.С., Лахно В.Д. Моделирование полярона малого радиуса в цепочке со случайными возмущениями. *Мат. биол. и биоинф.* 2019. Т. 14. № 1. С. 126–136. doi: [10.17537/2019.14.126](https://doi.org/10.17537/2019.14.126)
27. Cheng K.C., Cahill D.S., Kasai H., Nishimura S., Loeb L.A. 8-Hydroxyguanine, an abundant form of oxidative DNA damage, causes G→T and A→C substitutions. *J. Biol. Chem.* 1992. V. 267. № 1. P. 166–172. [URL:jbc.org/-abstract](https://url.jbc.org/-abstract)
28. Fialko N., Pyatkov M., Lakhno V. On the thermodynamic equilibrium distribution of a charge in a homogeneous chain with a defect. *EPJ Web of Conferences*. 2018. V. 173. Article No. 06004. doi: [10.1051/epjconf/201817306004](https://doi.org/10.1051/epjconf/201817306004)

Рукопись поступила в редакцию 01.04.2021, переработанный вариант поступил 24.05.2021.
Дата опубликования 06.06.2021.

Equilibrium Charge Distribution in a Finite Chain with a Trapping Site

Fialko N.S., Olshevets M.M., Lakhno V.D.

Institute of Mathematical Problems of Biology RAS – Branch of KIAM RAS, Pushchino, Russia

Abstract. The paper considers the problem of the distribution of a quantum particle in a classical one-dimensional lattice with a potential well. The cases of a rigid chain, a Holstein polaron model, and a polaron in a chain with temperature are investigated by direct modeling at fixed parameters. As is known, in the one-dimensional case, a particle is captured by an arbitrarily shallow potential well with an increase of the box size. In the case of a finite chain and finite temperatures, we have quite the opposite result, when a particle, being captured in a well in a short chain, turns into delocalized state with an increase in the chain length. These results may be helpful for further understanding of charge transfer in DNA, where oxoguanine can be considered as a potential well in the case of hole transfer when for excess electron transfer it is thymine dimer.

Key words: charge, potential well, Holstein model, Langevin equation, thermodynamic equilibrium state.