

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПОЧКАХ

Лахно В. Д., Фиалко Н. С.

С помощью численных экспериментов показано, что в цепочке без дисперсии существует решение солитонного типа, но скорость движущейся уединенной волны со временем уменьшается. Физический механизм убывания скорости обусловлен возбуждением незатухающих колебаний сайтов при движении уединенной волны по цепочке. Сделана оценка расстояния, которое пройдет волна до остановки.

1. Введение. В настоящее время опубликовано множество работ, посвященных моделированию движения заряженной частицы в молекулярных цепочках различного типа (см., например, книги и обзоры [1,2] и ссылки в них). Интерес к этой проблеме связан, с одной стороны, с возросшими экспериментальными возможностями исследования процессов переноса в квазиодномерных молекулярных кристаллах, полимерах и биополимерах, а с другой стороны – с необычными проводящими свойствами таких систем.

Биологические макромолекулы, такие как белки, ДНК, РНК, имеют модульное строение – они «собранны» из более простых молекул. Математическое моделирование процессов переноса заряда в биологических системах связано с использованием дискретных моделей, в которых рассматриваются пути переноса заряда в макромолекулах [3–6]. Такие модели учитывают различные возможные взаимодействия частицы с цепочкой, но построены на общих принципах.

Молекулярная цепочка приближенно моделируется дискретной цепочкой, состоящей из сайтов (сайты – молекулы или группы сильно связанных атомов, которые взаимодействуют между собой сравнительно слабыми силами). В цепочку привносится избыточный заряд (электрон или дырка). Распространение заряда влияет на движения сайтов, и наоборот, смещение сайта изменяет вероятность нахождения заряда на нем. Заряд рассматривается как квантовая (нерелятивистская) частица. Распространение заряда по сайтам описывается уравнениями Шредингера, а колебания сайтов – классическими уравнениями движения.

В такой постановке ставится задача на исследование динамики переноса заряда в молекулярных цепочках различного типа, оценку времени переноса и определение места конечной локализации заряда. В данной работе мы приводим результаты численного моделирования, показывающие: 1) существование решений, сходных с движущимися солитонами, в цепочках без дисперсии (т.е. когда сайты в классической подсистеме не связаны друг с другом); и 2) возможность переноса заряда в этом случае на большие расстояния.

2. Модель. Мы рассматриваем модель Холстейна [7]. Гамильтониан дискретной модели имеет вид

$$H = H_e + H_L + H_{int},$$

где H_e — гамильтониан движения заряда в эффективном одночастичном потенциале, $H_L = T + U$ — сумма кинетической и потенциальной энергии сайтов цепочки, H_{int} — функция взаимодействия, зависящая от положения частицы и смещений сайтов из невозмущенных равновесных положений. Холстейн рассматривал цепочку двухатомных сайтов; в более общем случае таким сайтом будет, например, комплементарная пара оснований в ДНК, в которой нуклеотиды связаны водородной связью. Предполагаем, что H_{int} зависит от внутрисайтовых смещений этих двух групп атомов относительно центра масс сайта. При малых отклонениях от равновесных положений такие колебания можно считать гармоническими и описывать уравнениями движения осциллятора. Гамильтониан переноса заряда вдоль цепочки имеет вид:

$$\hat{H} = \sum_{n,k} v_{nk} |n\rangle \langle k|,$$

где $v_{n,n}$ — энергия электрона на n -ом сайте, $v_{n,k}$ — матричные элементы перехода с n -го на k -ый сайт. Заряд, локализованный на n -ом сайте, находится в состоянии $|n\rangle$. Выберем волновую функцию в виде $|\psi\rangle = \sum_n b_n(\tilde{t}) |n\rangle$. Здесь величина $b_n(\tilde{t})$ представляет собой амплитуду вероятности нахождения заряда на n -ом сайте. Полный гамильтониан H для цепочки из N сайтов, усредненный по состоянию $|\Psi\rangle$, имеет вид:

$$H = \sum_{n,k=n-1,n,n+1} v_{nk} b_n b_k^* + \frac{1}{2} \sum_n K_n \tilde{u}_n^2 + \frac{1}{2} \sum_n M_n \left(\frac{d\tilde{u}_n}{d\tilde{t}} \right)^2 + \sum_n \alpha'_n \tilde{u}_n b_n b_n^*,$$

где первый член отвечает энергии заряда H_e , второй и третий члены отвечают энергии цепочки H_L , M_n — приведенная масса сайта, K_n — упругая постоянная. Последний член соответствует H_{int} в предположении о линейной зависимости вероятности нахождения заряда на сайтах от смещений сайтов \tilde{u}_n .

В этой простейшей модели смещения одного сайта из равновесного положения не влияют на поведение других сайтов, т.е. нет дисперсии, сайты в цепочке не связаны друг с другом.

Задача сводится к системе нелинейных связанных квантово-механических и классических ОДУ, которая интегрируется численно. Система в обезрамеренном виде:

$$\begin{aligned} i \frac{db_n}{dt} &= \eta_{nn} b_n + \eta_{n,n-1} b_{n-1} + \eta_{n,n+1} b_{n+1} + \kappa_n \omega_n^2 u_n b_n, \\ \frac{d^2 u_n}{dt^2} &= -\omega_n^2 u_n - |b_n|^2, \quad n = 1, \dots, N. \end{aligned} \tag{1}$$

Размерные и безразмерные коэффициенты связаны следующим образом. $t = \tilde{t} / \tau$, τ — характерное время, $u_n = \tilde{u}_n / U_n$, U_n — характерный размер смещений n -го сайта, M_n — приведенная масса n -го сайта. При обезрамеривании потребуем выполнения соотношения $\alpha'_n \tau^2 / M_n U_n = 1$, т.е. U_n зависит от массы n -го сайта и энергии связи электрона на этом сайте. Зависимость безразмерных параметров от размерных:

$$\eta_{nk} = \frac{\tau}{\hbar} v_{nk}, \quad \omega_n^2 = \frac{\tau^2 K_n}{M_n}, \quad \kappa_n \omega_n^2 = \frac{\tau}{\hbar} \alpha'_n U_n \Rightarrow \kappa_n = \frac{\tau (\alpha'_n)^2}{\hbar K_n}. \quad (2)$$

Уравнения для бесконечной однородной цепочки (1) для случая медленно меняющихся вероятностей $|b_n(t)|^2$ в пределе непрерывного приближения переходят в нелинейное уравнение Шредингера [8]. Для НУШ найдены аналитические решения (см., например, [9]) — стоячая волна, движущаяся с постоянной скоростью уединенная волна (солитон), многосолитонное решение. Состоянием с наименьшей энергией E_{min} будет стоячая волна.

Для дискретной цепочки, в которой есть колебания сайтов, нет решения вида движущейся с постоянной скоростью уединенной волны (УВ) (см. рис.1). Исследуемая система гамильтонова, т.е. должна сохраняться полная энергия системы $E = H = T + U + E_e + E_{int}$. По невозмущенной цепочке УВ движется, оставляя за собой колебания сайтов с конечной амплитудой. При этом происходит перераспределение энергии, позади волны увеличиваются кинетическая и потенциальная энергия сайтов, и соответственно понижается энергия самой УВ. Значит, движение УВ не может продолжаться бесконечно. Когда-нибудь энергия в ее окрестности будет близка к E_{min} , и она остановится, но возможно, это очень медленный процесс. Насколько велико может быть расстояние, которое пройдет УВ — на этот вопрос мы попытались ответить с помощью прямого численного моделирования.

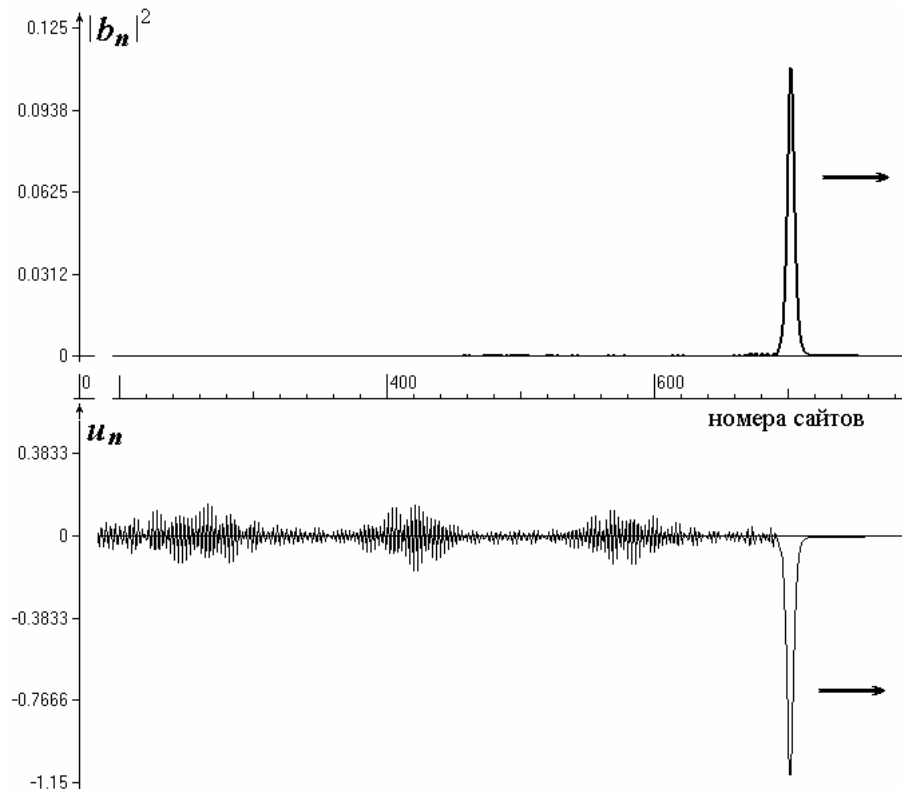


Рис. 1. Уединенная волна движется слева направо. На верхнем графике — вероятности распределения заряда $|b_n|^2$ по сайтам в некоторый момент, на нижнем — смещения сайтов u_n в этот же момент времени. Видно, что за УВ остается «шлейф» из колеблющихся сайтов

3. Вычислительный эксперимент. Было проведено численное интегрирование системы (1) для однородной цепочки из 1000 сайтов. Расчеты проводились явным методом Рунге–Кутты 4-го порядка.

3.1. Расчет начальных условий. Цепочка невозмущенная – сайты находятся в равновесном положении, скорости нулевые. В начальный момент заряд «возникает» на первом сайте длинной цепочки (у левого края). Т.е. начальные данные для расчета: $b_1(0) = 1, b_2(0) = \dots = b_N(0) = 0, u_n = 0, \dot{u}_n = 0$.

Затем идет период формирования ($t \sim 500$). За это время образуется устойчивая уединенная движущаяся волна. Полученные значения переменных в момент $t = 500$ можно принять за начальные условия для задачи о длине пробега движущейся УВ. Форма этой УВ отличается от стоячей волны (см. рис. 2), и ее энергия $E \approx -0.120$ гораздо выше, чем $E_{min} \approx -0.202$.

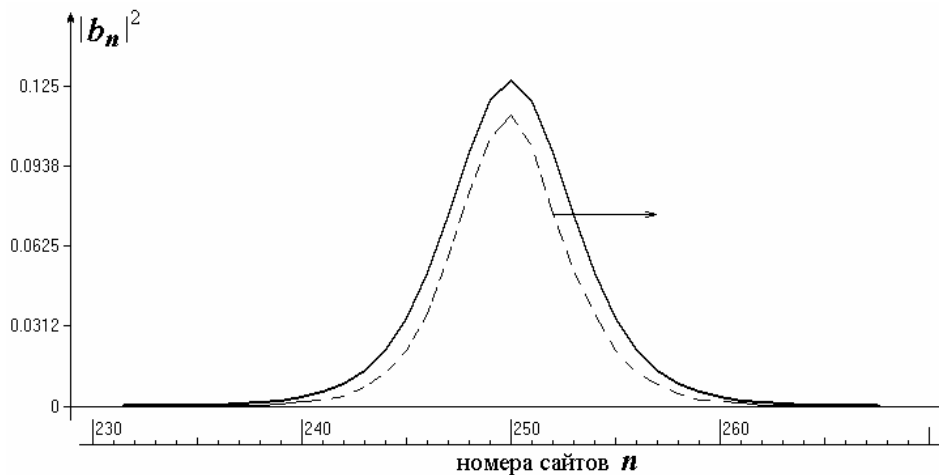


Рис. 2. Распределение вероятностей $|b_n|^2$ для состояния с наиминимальной энергией (стоячая волна) изображено непрерывной линией, движущаяся уединенная волна с максимумом на этом же сайте — пунктиром. Стрелкой показано направление движения

3.2. Параметры модели. Расчеты проводились при следующих значениях параметров: $\eta_{nn} = 0, \eta_{nn+1} = 0.1, \kappa_n = 0.1, \omega_n^2 = 0.1$. При определении размерных коэффициентов из безразмерных (см. (2)), конечно, существует некоторый произвол. Выберем характерное для переноса заряда в ДНК время $\tau = 10^{-14}$ сек; тогда размерные величины для цепочки сайтов с приведенной массой $M = 6.25 \cdot 10^{-23}$ гр (масса сайта в 8 раз меньше массы нуклеотидной пары) и частотой колебаний $\tilde{\omega} = K/M \sim 3 \cdot 10^{13}$ сек $^{-1}$: константа связи $\alpha' \approx 0.163$ эВ/Å, $v_{nn+1} \approx 0.0066$ эВ. Заметим, что при моделировании переноса заряда вдоль фрагмента ДНК используют отличные примерно на порядок значения параметров [2,6,10].

Почему выбраны именно такие безразмерные величины? Похожую картину можно найти при близких значениях параметров (различие не больше чем в два раза). В других областях значений параметров для однородной цепочки из невзаимодействующих сайтов (без дисперсии) нам не удалось получить движущуюся УВ. Заметим, что нам также не удалось найти статей других авторов об исследованиях холстейновской модели с описаниями численно промоделированной движущейся УВ. Перенос заряда

происходит и при других значениях параметров [6], но динамика переноса другая, нет согласованного движения заряда и смещений цепочки под ним.

3.3. Численное моделирование. УВ за время $t \sim 6500$ добегают до правого края цепочки длиной 1000 сайтов. При этом ее скорость почти не меняется. Поэтому для следующего расчета в момент $t = 5500$ записываются все значения переменных x, y, u, v ; для этого момента определяется номер сайта K с максимальной вероятностью («координата» вершины УВ), и делается «сдвиг влево» для начальных условий следующего расчета – считаем, что пик в момент $t = 0$ находится на 50-м сайте. Значения переменных на сайтах с номерами, большими чем $(1000 - K) + 50$, равны 0 (для предыдущего расчета это были бы сайты с номерами больше 1000). Потом выполняем следующий расчет.

Большая часть полной вероятности нахождения заряда в цепочке сосредоточена в области движущейся УВ. При задании начальных данных из предыдущего расчета для следующего в серии мы отбрасываем часть цепочки, по которой уже прошла УВ. В этой части значения переменных b_n малы (и мы полагаем, что на динамику УВ они практически не влияют), но ненулевые. Поэтому полная вероятность нахождения заряда в цепочке $\sum |b_n|^2$ в каждом следующем расчете из серии уменьшается (см. последний столбец табл. 1). Отметим также, что хотя при таком задании начальных условий сумма вероятностей $\sum |b_n|^2$ и полная энергия E системы для следующего расчета меняются, но на протяжении одного расчета они постоянны.

Было выполнено 20 таких расчетов динамики УВ по цепочке длиной 1000 сайтов, что примерно соответствует одному расчету динамики УВ в цепочке из 20000 сайтов. «Примерно» означает следующее. Сравнивались расчетные траектории из конца предыдущего и начала следующего расчетов; получалось совпадение величин в 4 значащих цифрах.

4. Оценка расстояния по результатам расчетов. Сделаем оценку времени, за которое волна остановится, по изменению скорости волны V . В таблице 1 приведены данные для серии расчетов, на каком сайте находится максимум УВ в момент $t = 5000$ (при $t = 0$ он на 50-м сайте), и средняя скорость УВ.

Табл. 1. Номер сайта, на котором находится максимум УВ в момент $t = 5000$, и скорость уединенной волны V [количество сайтов за единицу времени], для пятого, десятого, пятнадцатого и последнего из серии расчетов. В последнем столбце приведена полная вероятность нахождения заряда $\sum |b_n|^2$ в цепочке, эти данные обсуждаются в пункте 3.3.

| расчет № | номер сайта | средняя скорость волны V | $\sum_{n=1}^{1000} b_n ^2$ |
|----------|-------------|----------------------------|-----------------------------|
| 5 | 743 | 0.1386 | 0.861304 |
| 10 | 733 | 0.1366 | 0.794001 |
| 15 | 728 | 0.1356 | 0.784969 |
| 20 | 725 | 0.1350 | 0.778658 |

Из табл. 1 видно, что, во-первых, движение УВ замедляется; во-вторых, торможение УВ происходит очень медленно; и — торможение волны происходит нелинейно.

Используя расчетные данные, оценим время, за которое скорость УВ станет почти нулевой, $V \approx 0$, предполагая экспоненциальную зависимость: $V = A \exp(kt)$. Получаем

$k \sim -1.9543 \cdot 10^{-7}$; т.е. скорость упадет до $V(t_1) = 10^{-3}$ за время $t_1 \sim 25000000$; за это время волна пройдет расстояние примерно в 600000 сайтов.

5. О возможном распределении вероятностей $|b_n|^2$ при $t \rightarrow \infty$. Как обсуждалось выше, полная вероятность нахождения заряда в цепочке $\Sigma |b_n|^2$ в каждом следующем расчете из серии уменьшается, см. последний столбец табл. 1. Это же видно из рис. 2 — движущаяся УВ меньше, чем стоячая волна. Что может быть, когда УВ остановится? Из табл. 1 видно, что (аналогично скорости V) сумма вероятностей $\Sigma |b_n|^2$ убывает нелинейно. Предположим экспоненциальную зависимость убывания вероятности, сосредоточенной в области УВ: $\Sigma_{УВ} |b_n|^2 = S + A_1 \exp(k_1 t)$. Из расчетных данных получаем $S > 0.77$, т.е. УВ не «размажется» по цепочке до остановки. Далее возможны два варианта. Либо оставшиеся «хвостики» b_n доберутся до остановившейся УВ, и тогда ее форма совпадет со стоячей волной. Либо они образуют маленькие стоячие волны, достаточно далеко от основной, так чтобы «не замечать» друг друга — ситуация вполне возможная на цепочке длиной в сотни тысяч сайтов. Действительно, в предположении, что на каком-то участке Δ_j цепочки полная вероятность $\Sigma |b_n|^2 = C_{\Delta_j}$ (причем $\Sigma_j C_{\Delta_j} = 1$), получим для этого участка состояние с наименьшей энергией — стоячую волну, у которой $E_{\Delta_j \min} = -(2\eta + (2C_{\Delta_j} - C_{\Delta_j}^2) \kappa^2 / 48\eta)$. Тогда при $t \rightarrow \infty$ в цепочке будет несколько маленьких стоячих волн и одна большая, разнесенные на большое расстояние (схематично представлено на рис. 3).

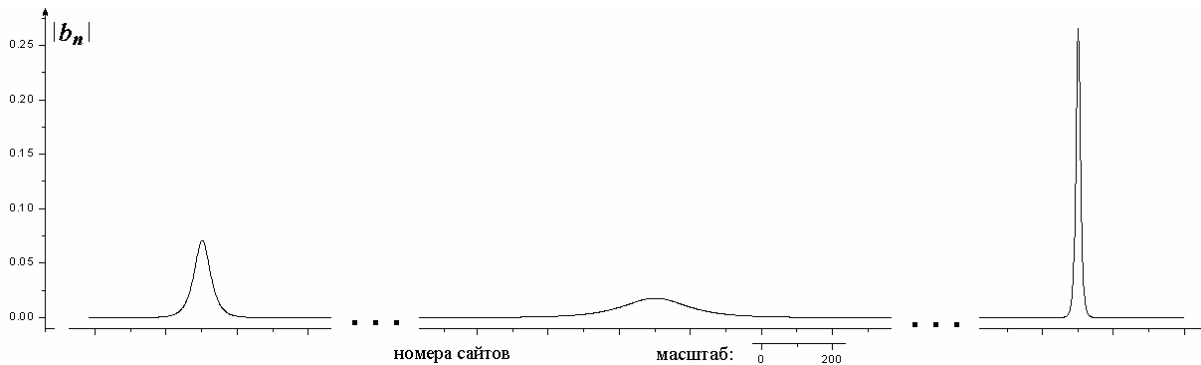


Рис. 3. Распределение модулей амплитуд вероятностей по сайтам. Стоячие волны для $C_{\Delta} = 0.2$ (справа), $C_{\Delta} = 0.05$ (в середине) и $C_{\Delta} = 0.75$ (слева)

Легко показать, что форма стоячей волны описывается величинами $|b_n| = \alpha \cdot \text{ch}^{-1}[\beta(n-n_0)]$ (n_0 — середина волны), где $\alpha = C_{\Delta} \sqrt{|\kappa / 8\eta|}$, $\beta = C_{\Delta} \cdot |\kappa / 4\eta|$ (т.е. стоячая волна «чем ниже, тем шире»). Например, для $C_{\Delta} = 0.05$ $|b_{n_0}| \approx 1.8 \cdot 10^{-2}$, а на расстоянии в 300 сайтов от середины волны n_0 $|b_n| \approx 8 \cdot 10^{-4}$. Поэтому нельзя сказать, что за остановившейся УВ образуется *очень* много мелких волн с маленькими C_{Δ} ; если две такие волны расположить близко, то они сольются в одну. Этот вариант распределения при $t \rightarrow \infty$ представляется нам более возможным, хотя полная энергия такого состояния выше энергии одной стоячей волны.

Итак, в идеальных цепочках со специальными параметрами перенос заряда как уединенной волны может происходить на очень большие расстояния; если между соседними сайтами 1\AA , то на расстояние порядка 6 миллиметров. Но, конечно, при моде-

лировании более реальных систем необходимо учитывать дисперсию — взаимодействие между сайтами, диссипацию (система не замкнута) и температурные флуктуации окружающей среды, воздействующие на динамику распространения заряда по цепочке [11–13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bernassoni J. (ed.) Physics in One Dimension // Springer-Verlag. 1981. 368 pp.*
2. *Lakhno V.D. Nonlinear models in DNA conductivity // In: Modern Methods for Theoretical Physical Chemistry of Biopolymers. Starikov E.B., Tanaka S., Lewis J.P. (eds.) // Elsevier. 2006. Chap. 24. P. 461–481.*
3. *Давыдов А.С. Солитоны в квазиодномерных молекулярных структурах // УФН. 1982. Том 138, № 4. С. 603–644.*
4. *Scott A. Davydov's soliton // Phys. Rep. 1992. Vol. 217, N. 1, P. 1–67.*
5. *Su W.P., Schrieffer J.R., Heeger A.J. Soliton excitations in polyacetylene // Phys. Rev. B. 1980. Vol. 22, N. 4. P. 2099–2111.*
6. *Fialko N.S., Lakhno V.D. Long-range charge transfer in DNA // Regular & Chaotic Dynamics. 2002. Vol. 7, №3. P. 299–313.*
7. *Holstein T. Studies of polaron motion // Ann. Phys. 1959. Vol. 8. P. 325–389.*
8. *Лахно В.Д., Фиалко Н.С. Перенос заряда в ДНК на большое расстояние // в кн. «Компьютеры и суперкомпьютеры в биологии». Лахно В.Д., Устинин М.Н. (ред.) / Москва–Ижевск: Институт компьютерных исследований. 2002. С.172–193.*
9. *Захаров В.Е., Шабат А.Б. Точная теория двумерной самофокусировки и одномерной автомодуляции волн в нелинейных средах // ЖЭТФ. 1971. Том 61, № 1. С. 118–134.*
10. *Grozema F., Siebbeles L.D.A., Berlin Y.A., Ratner M. Hole mobility in DNA: Effects of static and dynamic structural fluctuations // CHEMPHYSICHEM. 2002. Vol. 6. P. 536–539.*
11. *Лахно В.Д., Фиалко Н.С. Подвижность дырок в однородной нуклеотидной цепочке. // Письма в ЖЭТФ. 2003. Том 78, № 5. С. 786–788.*
12. *Fialko N.S., Lakhno V.D. HSSH-model of hole transfer in DNA // The Euro. Phys. J. B. Vol. 43, P. 279–281.*
13. *Лахно В.Д., Фиалко Н.С. Температурный развал солитона в ДНК // I Международная конференция «Математическая биология и биоинформатика» (9-15 октября 2006 г. Пущино) Материалы конференции. 2006. С. 27–28*

MODELING OF CHARGE TRANSFER IN MOLECULAR CHAIN

Lakhno V. D., Fialko N. S.

It is shown by computer simulation that moving soliton-like solution exists in a molecular chain without dispersion. The speed of the solitary wave decreases with time. This decrease can be explained physically due to excitation of sites by moving wave. Maximum wave track length is estimated