

## Подвижность дырок в однородной нуклеотидной цепочке

В. Д. Лахно<sup>1)</sup>, Н. С. Фиалко<sup>1)</sup>

Институт математических проблем биологии РАН, 142290 Пущино, Московская область, Россия

Поступила в редакцию 5 августа 2003 г.

Проведен расчет проводимости молекулярных проводников на основе ДНК. Движение заряда описывается квантовомеханическими уравнениями, а колебания макромолекулы – классическими уравнениями движения с диссипацией и источником температурных флуктуаций. В однородной последовательности из Г–Ц нуклеотидных пар рассчитанная подвижность дырки при  $T = 300$  К составляет  $\approx 2$  см<sup>2</sup>/В·с.

PACS: 02.60.Cb, 05.10.–a

В ряде экспериментов, проведенных в последние годы, было установлено, что молекула ДНК способна проводить заряд [1–4], и, таким образом, появляется возможность использования ДНК в качестве молекулярных проводов в наноэлектронике [5]. В связи с этим представляется важным знать величину подвижности носителей заряда в “ДНК-проводнике”, а также оценить длину молекулярной цепочки, при которой возможен эффективный транспорт зарядов.

В настоящее время экспериментальные данные о величине подвижности электронов и дырок в ДНК отсутствуют. Имеющиеся эксперименты по переносу заряда в ДНК дают информацию не о подвижностях, а об относительных скоростях реакций переноса [2–4].

В данной работе приводятся результаты расчетов подвижности дырок при комнатной температуре в синтетической молекуле ДНК, составленной только из гуанин (Г) – цитозин (Ц) нуклеотидных пар. В таких цепочках дырка движется по гуаниновым основаниям, которые обладают более низким, чем цитозин, потенциалом окисления [6]. Регулярное расположение одинаковых нуклеотидов в рассматриваемой цепочке позволяет оценить максимальное значение подвижности, являющееся предельным для нерегулярных последовательностей. При моделировании процесса переноса мы рассматриваем нуклеотидные последовательности как систему сайтов, в которой каждому сайту соответствует пара оснований. Гамильтониан переноса заряда  $H$  вдоль цепочки сайтов имеет вид [7–9]:

$$H = H_e + T_K + U_P, \quad (1)$$

$$H_e = \sum_i \alpha_i a_i^+ a_i + \sum_{i,j} \nu_{i,j} (a_i^+ a_j + a_j^+ a_i),$$

$$\alpha_i = \alpha_i^0 + \alpha'_i u_i,$$

$$T_K = \sum_i M_i \dot{u}_i^2 / 2, \quad U_P = \sum_i K_i u_i^2 / 2,$$

где  $H_e$  – гамильтониан дырки,  $a_i^+$ ,  $a_i$  – операторы рождения и уничтожения дырки на  $i$ -м сайте,  $\alpha_i$  – энергия дырки на  $i$ -м сайте,  $\nu_{i,j}$  – матричные элементы перехода с  $i$ -го на  $j$ -й сайт,  $T_K$  – кинетическая энергия сайтов,  $M_i$  – масса  $i$ -го сайта,  $u_i$  – смещение  $i$ -го сайта из его равновесного положения,  $U_P$  – потенциальная энергия сайтов,  $K_i$  – коэффициенты упругости. Предполагаем, что энергия дырки на сайтах является линейной функцией смещений сайтов  $u_i$  из их равновесных положений,  $\alpha'_i$  – константа связи дырки со смещениями сайтов,  $i = 1, \dots, N$ ,  $N$  – количество сайтов в цепочке.

Выбирая волновую функцию дырки  $|\Psi\rangle$  в виде

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

где  $b_n$  – амплитуда вероятности нахождения дырки на  $n$ -м сайте, из гамильтониана (1) в приближении ближайших соседей получаем следующие уравнения движения [8, 9]:

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

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

Уравнения (3) являются уравнениями Шредингера для амплитуд вероятности. В классические уравнения движения для смещений сайтов (4) для учета

<sup>1)</sup>e-mail: lak@impb.psn.ru, fialka@impb.psn.ru

процессов диссипации мы добавили член  $-\gamma_n \dot{u}_n$ ,  $\gamma_n$  – коэффициент трения, и случайную силу  $A_n(t)$  со следующими статистическими свойствами:

$$\begin{aligned} \langle A_n(t) \rangle &= 0, \\ \langle A_n(t) A_m(t+t') \rangle &= 2k_B T \gamma_n \delta_{nm} \delta(t'), \end{aligned} \quad (5)$$

где  $T$  [К] – температура, то есть движение сайтов описывается уравнением Ланжевена.

При моделировании движения дырки в ГГ...Г-последовательности мы брали значения параметров такими же, как в [9]:  $\alpha_n^0 = 0$ ,  $\omega_n^2 \tau^2 = 0.0001$ , где  $\omega_n^2 = K_n/M_n$ ,  $\alpha_n' = 0.02 \sqrt{M_n \hbar / \tau^3}$  (для  $M_n = 10^{-21}$  г, соответственно,  $\alpha_n' \approx 1.3 \cdot 10^{-4}$  эВ/Å),  $\tau = 10^{-14}$  с. Матричные элементы взяты из [10]:  $\nu_{n,n\pm 1} = 0.084$  эВ.

Для численного интегрирования соответствующей безразмерной системы Коши использовалась схема из [11]. При расчетах условие нормировки выполнялось с точностью до трех знаков:  $|\sum |b_n|^2 - 1| < 0.001$ . Начальные условия для смещений и скоростей сайтов брались по равновесному распределению для заданной температуры; в начальный момент времени заряд полагался локализованным в середине цепочки, состоящей из 99 сайтов (на 50-м сайте). Рассматривались разные значения коэффициента трения  $\omega_n' = \tau \gamma_n / M_n$ . Ниже приводятся результаты, полученные для значений  $\omega_n' = 0.03$ ,  $\omega_n' = 0.006$  (как в [9]) и  $\omega_n' = 0.001$ .

Для каждого значения проводился расчет по 1000 реализаций при заданной температуре  $T = 300$  К на времени 2 пс.

Найденные таким образом коэффициенты  $b_n(t)$  использовались для вычисления среднеквадратичного смещения дырки  $X^2(t)$ :

$$X^2(t) = \langle \Psi(t) | n^2 a^2 | \Psi(t) \rangle = \sum_n |b_n(t)|^2 n^2 a^2, \quad (6)$$

где  $a$  – расстояние между соседними сайтами ( $a \approx 3.4$  Å).

На рис.1 показана зависимость среднеквадратичного смещения дырки (осредненная по 1000 реализаций) от времени для случая  $\omega_n' = 0.006$  на промежутке 2 пс. На начальном этапе этого отрезка ( $< 0.02$  пс) наблюдается баллистический режим движения дырки, при котором  $X^2(t) \approx t^2$  (рис.2). Спустя  $\sim 0.2$  пс зависимость среднеквадратичного смещения от времени можно считать линейной. При  $t \geq 2$  пс становятся заметны эффекты, связанные с конечностью рассматриваемой цепочки.

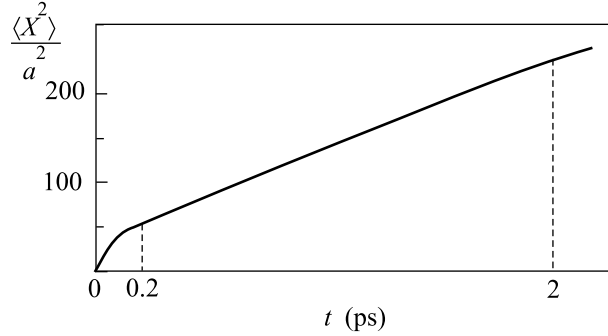


Рис.1. График зависимости среднеквадратичного смещения дырки от времени на промежутке в 2 пс

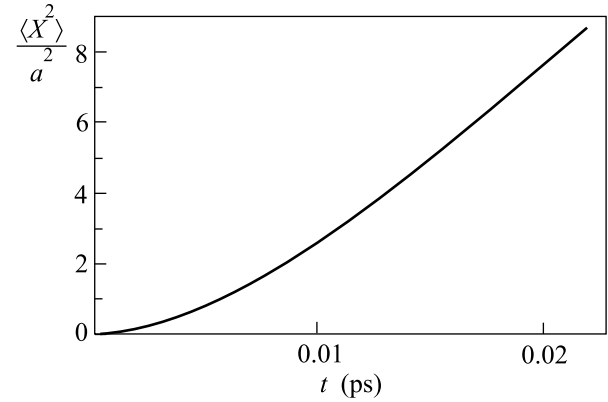


Рис.2. График зависимости  $\langle X^2 \rangle / a^2$  от времени при малых значениях  $t$

Для рассматриваемой нами однородной цепочки подвижность дырки может быть найдена по формуле Кубо [12]:

$$\mu(\Omega) = -\frac{e \Omega^2 a^2}{2k_B T}, \text{Re} \left[ \int_0^\infty \langle X^2(t) \rangle \exp(-i\Omega t) dt \right], \quad (7)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $\Omega$  – угловая частота переменного электрического поля,  $T$  – температура [К].  $\langle X^2 \rangle$  обозначает усреднение по ансамблю (в нашем случае – по 1000 реализаций). В стационарном случае из (7) следует выражение для подвижности:  $\mu = eD/k_B T$ , где  $D = \langle X^2(t) \rangle / 2t$  – коэффициент диффузии, определяемый углом наклона прямой, аппроксимирующей зависимость  $\langle X^2(t) \rangle$  на отрезке [0.2, 2] пс (рис.1). При выбранных нами значениях параметров подвижность дырки равна:  $\mu \cong 2.4$  см<sup>2</sup>/В·с для  $\omega_n' = 0.001$ ,  $\mu \cong 2.3$  см<sup>2</sup>/В·с для  $\omega_n' = 0.006$  и  $\mu \cong 2$  см<sup>2</sup>/В·с для  $\omega_n' = 0.03$ . Отметим, что в работе [13] для подвижности дырки в однородной Г–Ц-цепочке была получена величина  $\mu \cong 10$  см<sup>2</sup>/В·с (на временном интервале того же порядка). Большее значение подвижности, по-видимому, связано с тем, что

в [13] рассматривалась модельная система, в которой отсутствует диссипация.

Несмотря на не слишком большую величину подвижности, дырки способны переноситься в ДНК на большие расстояния, поскольку основным механизмом их захвата в процессе переноса вдоль нуклеотидной последовательности является химическая реакция дырки с водой, скорость которой составляет  $K_{\text{геас}} \approx 10^6 \text{ с}^{-1}$  [14]. Это приводит к оценке расстояния, на которое способна переместиться дырка:  $l = \sqrt{2D/K_{\text{геас}}}$  до ее захвата водой. С использованием полученных результатов находим:  $l \approx 5 \cdot 10^4 \text{ \AA}$ .

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты # 01-07-90317, # 03-04-49225.

1. F. D. Lewis, R. L. Lestinger, and M. R. Wasielewski, *Acc. Chem. Res.* **34**, 159 (2001).
2. B. Giese, *Acc. Chem. Res.* **33**, 631 (2000).
3. P. F. Barbara and E. J. Olson, *Adv. Chem. Phys.* **107**, 647 (1999).
4. G. B. Schuster, *Acc. Chem. Res.* **33**, 253 (2000).
5. C. Dekker and M. A. Ratner, *Phys. World* **14**, 29 (2001).
6. F. D. Lewis and Y. Wu, *J. Photochemistry and Photobiology* **2**, 1 (2001).
7. V. Mujica, M. Kemp, and A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **101**, 6849 (1994).
8. В. Д. Лахно, *Компьютеры и суперкомпьютеры в биологии*, под ред. В. Д. Лахно, М. Н. Устинина, Москва-Ижевск, Ин-т компьютерных исследований, 2002, с. 137.
9. N. S. Fialko and V. D. Lakhno, *Phys. Lett.* **A278**, 108 (2000).
10. A. A. Voityuk, N. Rösch, M. Bixon, and J. Jortner, *J. Phys. Chem.* **104**, 9740 (2000).
11. H. S. Greenside and E. Helfand, *The Bell System Tech. J.* **60**, 1927 (1981).
12. J. C. Dyre and T. B. Schroder, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 873 (2000).
13. F. Grozema, L. D. A. Siebbeles, Y. A. Berlin, and M. Ratner, *CHEMPHYSICHEM* **6**, 536 (2002).
14. F. D. Lewis, X. Liu, J. Liu et al., *Nature* **406**, 51 (2000).