



ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека

Препринты ИПМ • Препринт № 77 за 2018 г.



ISSN 2071-2898 (Print)
ISSN 2071-2901 (Online)

Фиалко Н.С., Лахно В.Д.

Перенос заряда в 1D-
цепочке «донор-мостик-
акцептор» при $T = 300$ К

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Фиалко Н.С., Лахно В.Д. Перенос заряда в 1D-цепочке «донор-мостик-акцептор» при $T = 300$ К // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2018. № 77. 17 с. doi:[10.20948/prepr-2018-77](https://doi.org/10.20948/prepr-2018-77)
URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2018-77>

**Ордена Ленина
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
имени М.В.Келдыша
Российской академии наук**

Н.С.Фиалко, В.Д.Лахно

**Перенос заряда в 1D-цепочке
«донор-мостик-акцептор»
при $T = 300$ К**

Москва — 2018

Фиалко Н.С., Лахно В.Д.

Перенос заряда в 1D цепочке «донор-мостик-акцептор» при $T = 300$ К

На основе модели Холстейна в полуклассическом приближении численно исследуется динамика заряда в однородных цепочках сайтов с концами, имитирующими донор и акцептор. Для учета температуры используется ланжевеновский термостат. 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. В данной работе проведены расчеты времени выхода из начального состояния «заряд локализован на доноре» к термодинамическому равновесию в зависимости от длины цепочки при фиксированной температуре. Промоделированы фрагменты ДНК вида GA...AGGG и GT...TGGG. Результаты расчетов сопоставлены с данными биофизических экспериментов по переносу дырки в гетерогенных последовательностях ДНК.

Ключевые слова: модель Холстейна, уравнение Ланжевена, время выхода к термодинамически равновесному состоянию, перенос заряда в ДНК.

Nadezhda S. Fialko, Victor Dmitrievich Lakhno

Charge transfer in 1D chain “Donor-Bridge-Acceptor” at $T=300$ K

Based on the semi-classical Holstein model we consider charge transfer along homogeneous chain of sites with the ends which imitate the donor and acceptor. To take into account the temperature, a Langevin thermostat is used. Recently it has been shown that the charge distribution in homogeneous chains in thermodynamic equilibrium depends not only on the temperature, but also on the length of the chain. Here, we have calculated dynamics of system from the initial state "the charge is localized at the donor" over time intervals to the attainment of the thermodynamic equilibrium. The time intervals dependence on the length of the chain at fixed temperature is estimated. DNA fragments of the GA...AGGG and GT...TGGG types were modeled. The results of the calculations are compared with the data of biophysical experiments on the hole transfer in heterogeneous DNA sequences.

Key words: Holstein model, Langevin equation, time to the attainment of the thermodynamic equilibrium state, charge transfer in DNA.

Оглавление

Введение	3
1. Модель	4
2. О расчетных параметрах.....	6
3. Вычислительный эксперимент	7
4. Результаты моделирования	8
5. Обсуждение.....	12
Заключение.....	13
Список литературы.....	14

Введение

Вопрос о возможных механизмах переноса энергии или избыточного заряда вдоль квазиодномерных молекулярных цепочек представляет интерес для биофизики. Интерес к изучению распространения заряда в ДНК объясняется тем, что перенос является частью важных биохимических процессов, таких как репликация, транскрипция, разрушение и репарация ДНК; передвижение радикалов по молекуле ДНК играет существенную роль в процессах мутагенеза и канцерогенеза [1–4]. Биофизические эксперименты по переносу дырки в ДНК разного состава показали необычные проводящие свойства ДНК, что позволяет предположить ее перспективность для нанобиоэлектроники [5].

Результаты экспериментов по переносу заряда в ДНК очень разнообразны. Исследования [6,7] показали, что миграция заряда происходит на расстояние менее 8 пар оснований с локализацией на гуанине G. Эксперименты [8,9] продемонстрировали существование переноса на расстояние ~20 нм (около 60 пар оснований), с эффективностью, зависящей от расстояния переноса.

В большинстве экспериментов скорость переноса не измерялась непосредственно, результаты представляют собой относительные скорости переноса для разных типов олигонуклеотидов. В экспериментах [10] изучался перенос электрона через 3, 4 и 5 пар оснований между донором и акцептором. В этих экспериментах наблюдалось экспоненциальное убывание скорости переноса электрона с увеличением числа нуклеотидных пар. Аналогичные результаты были получены в экспериментах [11,12] для 8 нуклеотидных пар, разделяющих донор и акцептор. А в экспериментах [13], в которых изучался перенос электрона на расстояние в 15 нуклеотидных пар, скорость переноса оказалась на три порядка выше.

В настоящее время опубликовано множество работ, посвященных моделированию движения заряженной частицы в молекулярных цепочках.

Одна из первых поляронных моделей распространения заряда в одномерной цепочке была предложена Холстейном в конце 50-х годов прошлого века [14]. Он рассматривал однородную цепочку молекул (сайтов), состоящих из двух одинаковых атомов, как цепочку осцилляторов – атомы в молекулах «скреплены пружинками», в предположении что смещение сайта из равновесного положения влияет на энергию заряда на этом сайте. Несмотря на свою простоту, эта модель используется для описания динамики заряда в ДНК [15-18]. В данной работе на основе модели Холстейна проведены расчеты по переносу заряда вдоль фрагментов GA...AGGG и GT...TGGG, где гуаниновые сайты – донор G и акцептор GGG – разделены мостиком из одинаковых сайтов, при температуре термостата 300 К.

В экспериментах В.Giese с соавт. [19,20] были получены относительные значения констант реакций для переноса дырки с донора, возбуждённого катион-радикала G^{+*} , на акцептор, триплет гуанина GGG, разделённые мостиком из одной, двух, трех и четырех (A/T)-пар оснований. Эти результаты хорошо соответствуют экспоненциальному уменьшению скорости переноса с увеличением расстояния между донором и акцептором. В их следующей работе [21] была сделана оценка относительной скорости переноса в фрагментах ДНК вида GA...AGGG. Рассматривались мостики длиной от 1 до 14 аденинов. Результат: для коротких (до 3 АТ-пар мостика) фрагментов добавление одной АТ-пары увеличивает относительную скорость переноса на порядок. Начиная с 4 АТ-пар скорость меняется медленно, после 7 АТ-пар скорость одинакова.

В работе [22] на основе модели Холстейна для однородных цепочек, находящихся в термодинамическом равновесии, было показано, что находится заряд в полярном или делокализованном состоянии – зависит не от температуры, а от тепловой энергии цепочки. В [23,24] с помощью численного эксперимента показано, что в однородных цепочках с одним сайтом-ловушкой в центре качественная картина не меняется – при одинаковой температуре в термодинамически равновесном состоянии в коротких цепочках заряд образует полярон, а в длинных он находится в делокализованном состоянии. В данной работе рассмотрен случай однородной цепочки с сайтами-ловушками на концах.

1. Модель

Гамильтониан переноса заряда вдоль цепочки сайтов имеет вид

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

где v_{nn} – энергия электрона на n -ом сайте, v_{nk} – матричные элементы перехода с n -го на k -й сайт. Заряд, локализованный на n -ом сайте, находится в состоянии $|n\rangle$. Полагаем, что энергия заряда на n -ом сайте v_{nn} является линейной функцией смещений сайтов \tilde{u}_n из их равновесных положений:

$v_{mn} = \alpha_n^0 + \alpha'_n \tilde{u}_n$, где α_n^0 – потенциал окисления, α'_{nk} – константа связи. Для описания переноса возбуждения будем искать решение уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{d}{d\tilde{t}} |\Psi\rangle = \hat{H} \Psi,$$

выбирая волновую функцию в виде $\Psi = \sum_{n=1}^N b_n |n\rangle$. Здесь величина $b_n(\tilde{t})$ представляет собой амплитуду вероятности нахождения заряда на n -ом сайте. Полный гамильтониан \hat{H} рассматриваемой системы, усредненный по состоянию $|\Psi\rangle$, имеет вид:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{m,n} v_{mn} b_m b_n^* + \frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2 + \frac{1}{2} \sum_n K \tilde{u}_n^2 + \sum_n \alpha' \tilde{u}_n b_n b_n^*. \quad (1)$$

Здесь M_n – приведенная масса n -го сайта, K_n – упругая постоянная. Гамильтониан (1) был предложен Холстейнейном [14] для случая двухатомных молекул. Для ДНК сайтом считают комплементарную пару, пружина – водородная связь.

Полагаем, что на динамику амплитуды вероятности на сайте влияют только его ближайшие соседи, т.е. $v_{nk} = 0$ при $k \neq n-1, n, n+1$. Система уравнений движения, отвечающая гамильтониану (1), в безразмерной форме имеет вид

$$i\dot{b}_n = \eta_{n,n-1} b_{n-1} + \eta_{n,n} b_n + \eta_{n,n+1} b_{n+1} + \chi u_n b_n, \quad (2)$$

$$\ddot{u}_n = -\omega^2 u_n - \chi |b_n|^2 + \gamma \dot{u}_n + \xi Z_n(t). \quad (3)$$

Уравнения (2) являются уравнениями Шредингера для амплитуд вероятности b_n . В классические уравнения движения для смещений сайтов (3) для моделирования ланжевеновского термостата добавлены член с трением (γ – коэффициент трения) и случайная сила $Z_n(t)$ с коэффициентом ξ , задающим температуру окружающей среды [25,26]. Связь безразмерных величин с размерными параметрами следующая. Матричные элементы $\eta_{nm} = v_{nm} \tau / \hbar$, частоты колебаний сайтов $\omega = \sqrt{\tau^2 K / M}$. Константа связи $\chi = \alpha' \sqrt{\tau^3 / \hbar M}$. Характерное время τ , $\tilde{t} = \tau t$, характерный масштаб колебаний $U^* = \sqrt{\tau \hbar / M}$, $\tilde{u}_n = U^* u_n$, характерная температура T^* , $T \cdot T^* = T$ [K]. $Z_n(t)$ – случайная величина с распределением

$$\langle Z_n(t) \rangle = 0, \quad \langle Z_n(t) Z_n(t+t') \rangle = \delta(t'); \quad \xi = \sqrt{2k_B T^* \tau / \hbar} \sqrt{\gamma T}.$$

2. О расчетных параметрах

Часть параметров для квантовой подсистемы взята соответствующей GA...AGGG и GT...TGGG фрагментам ДНК. В таблице 1 приводятся значения потенциалов окисления (ПО) α_n^0 , полученные с помощью электрохимических измерений [27,28], и соответствующие относительные (за ноль выбирается наименьший ПО) безразмерные значения η_{mn} , которые мы использовали при моделировании переноса заряда в ДНК. Характерное время выбрано соответствующим квантовой подсистеме: $\tau = 10^{-14}$ сек.

Таблица 1

Основание	Гуанин G	Аденин A	Тимин T
α_n^0 (эВ)	1.24	1.69	1.9
η_{mn}	0.	6.84	10.0

Из таблицы 1 видно, что гуанин имеет наименьший ПО, поэтому для заряда, внесенного в нуклеотидную последовательность, гуанины будут играть роль потенциальных ям, а другие нуклеотиды будут выполнять роль потенциальных барьеров, преодолеваемых зарядом в процессе переноса.

Матричные элементы $v_{n,n\pm 1}$ также были рассчитаны квантово-химическими методами [29,30]. Их значения для соседних нуклеотидов, расположенных на одной цепи ДНК (для стандартной геометрии В-формы, направление 5'-3'), и соответствующие безразмерные величины $\eta_{n,n\pm 1}$, входящие в уравнения (2), приведены в таблице 2.

Таблица 2

соседние сайты	$v_{n,n+1}$ (эВ)	$\eta_{n,n+1}$	соседние сайты	$v_{n,n+1}$ (эВ)	$\eta_{n,n+1}$
GA	0.089	1.352	GT	0.137	2.081
AA	0.030	0.456	TT	0.158	2.4
AG	0.049	0.744	TG	0.085	1.291
GG	0.084	1.276			

В таблицах 1,2 приведены только использованные в данных расчетах параметры.

Внутримолекулярные колебания в ДНК, отвечающие колебаниям оснований в отдельном сайте, имеют частоты порядка пикосекунд [31,32]. При моделировании мы полагаем частоты всех сайтов одинаковыми;

соответствующие безразмерные величины $\omega_{\text{DNA}} \approx 0.01$. Константа связи $\alpha' \approx 0.13$ эВ/Å близка к значениям констант связи, принятым в других работах [33-35]. Соответствующая безразмерная константа связи $\chi_{\text{DNA}} = 0.02$.

Характерные времена квантовой (2) и классической (3) подсистем различаются на два порядка и больше. Время прихода системы к термодинамически равновесному состоянию при таких значениях параметров очень велико. В работе [22] для однородных цепочек было показано, что средние величины в термодинамически равновесном состоянии (ТДР) зависят не от самих значений параметров, а от их соотношений. Аналогичным образом выкладки для гетерогенных цепочек показывают, что у систем с параметрами $\{\eta_{nk}, \omega, \chi\}$ и $\{\eta_{nk}, C\omega, C\chi\}$, $C = \text{const}$, средние величины (например, вероятность нахождения заряда на первом сайте $\langle |b_1|^2 \rangle$ или параметр делокализации $\langle R \rangle$) будут одинаковыми.

При проведении расчетов для классической подсистемы мы взяли модельные значения параметров, ускоряющие выход системы к ТДР: $\omega=0.5$, $\chi=1.$, $\chi/\omega = \chi_{\text{DNA}}/\omega_{\text{DNA}} = 2$.

Мы полагаем, что не только средние величины в ТДР одинаковы, но и процессы выхода к ТДР из одинакового начального состояния, когда заряд локализован на первом сайте-доноре, будут качественно сходны. Мы провели несколько тестовых расчетов с параметрами $\omega=0.1$, $\chi=0.2$ для цепочек длиной $N = 5-10$ сайтов (т.е. между сайтом донора «G» и 3 сайтами акцептора «GGG» добавлен мостик из «A», длиной от 1 до 6 сайтов). Время выхода к ТДР увеличивается по сравнению с результатами расчетов для $\omega=0.5$, $\chi=1.$, от 4 раз ($N = 5$) до примерно 50 раз ($N = 9,10$), однако качественная картина зависимости времени от длины мостика такая же. Результаты тестов не противоречат предположению о том, что характер временной зависимости прихода системы к ТДР от длины цепочки сохраняется при различных параметрах расчета.

3. Вычислительный эксперимент

При заданной температуре термостата $T = 300$ проводится расчет 100 реализаций (траекторий системы (2),(3) из разных начальных данных и с разными временными «случайными» последовательностями), и считаются средние по реализациям временные зависимости.

Начальные данные: во всех реализациях $b_1(t = 0) = 1.$, остальные $b_n = 0$ (т.е. заряд локализован на первом сайте), скорости $v_n(t = 0)$ и смещения $u_n(t = 0)$ сайтов в начальный момент задаются как независимые гауссовы величины:

$$\langle u \rangle = 0, \quad \langle v \rangle = 0, \quad \langle uv \rangle = 0, \quad \langle u^2 \rangle = \xi^2 / 2 \omega^2 \gamma, \quad \langle v^2 \rangle = \xi^2 / 2 \gamma.$$

Расчеты отдельных реализаций выполнялись 2o2s1g-методом [36] 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). Расчеты проводятся на больших временных интервалах. Для проверки три варианта ($N = 6, 8$ и 10 для $\gamma = 4\omega$) были пересчитаны с шагом в два раза и в пять раз меньшим. Средние результаты оказались близки.

4. Результаты моделирования

Время выхода системы к термодинамически равновесному состоянию

Время выхода к термодинамически равновесному состоянию (ТДР) оценивается по параметру делокализации $\langle R(t) \rangle = \langle 1/\sum_n |b_n(t)|^4 \rangle$ и по значению вероятностей на G сайтах. На рисунке 1 для 6-сайтовой цепочки GAAGGG приведены временные зависимости $\langle R(t) \rangle$, $\langle P_G(t) \rangle$ на гуанине-доноре и средняя вероятность на акцепторе

$$\langle P_{GGG}(t) \rangle = \langle P_{G2}(t) + P_{G3}(t) + P_{G4}(t) \rangle / 3. \quad (4)$$

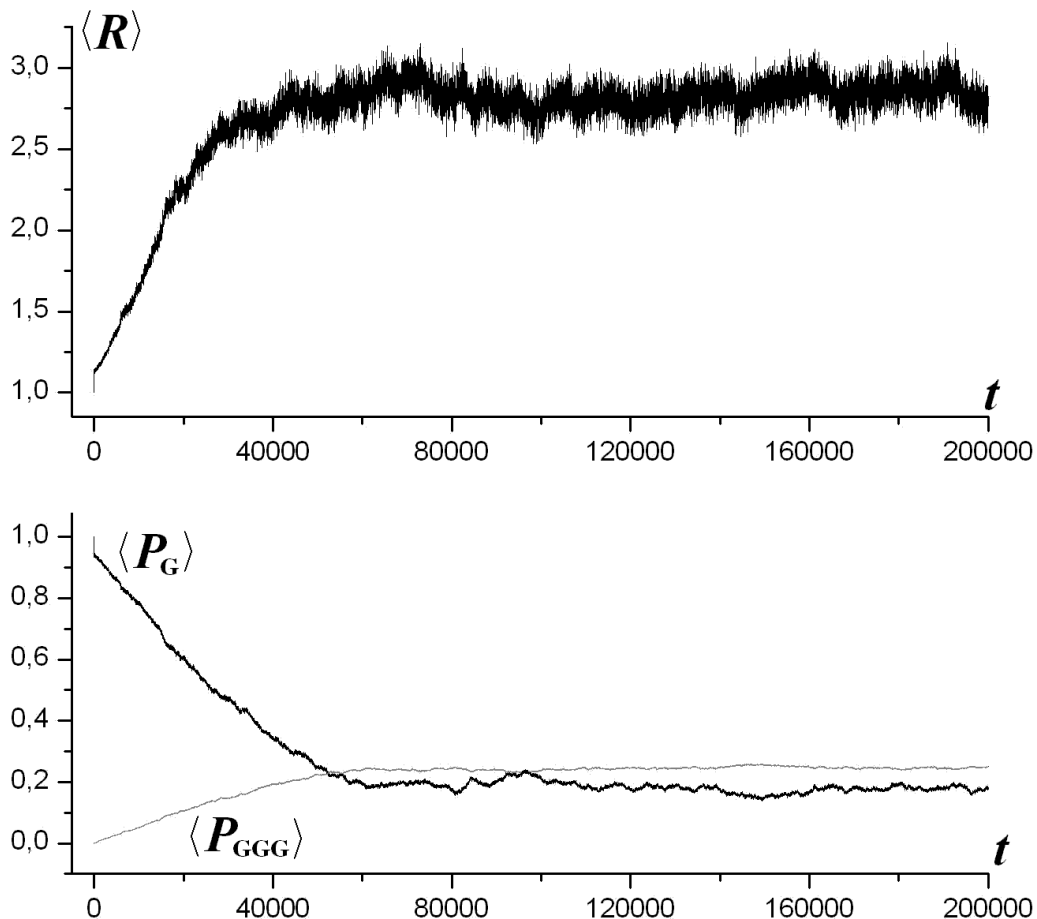


Рис. 1. Средние по 100 реализациям $\langle R(t) \rangle$ и вероятности нахождения заряда на доноре $\langle P_G(t) \rangle$ (черная кривая) и на сайтах акцептора $\langle P_{GGG}(t) \rangle$ (серая). Цепочка GAAGGG. Трение $\gamma = 4\omega = 2$.

Время выхода к ТДР оценивается по параметру делокализации $\langle R(t) \rangle = \langle 1/\sum_n |b_n(t)|^4 \rangle$ и по значению вероятностей на G сайтах. На рисунке 1 для 6-сайтовой цепочки GAAGGG приведены временные зависимости $\langle R(t) \rangle$, $\langle P_G(t) \rangle$ на гуанине-доноре и средняя вероятность на акцепторе

$$\langle P_{GGG}(t) \rangle = \langle P_{G2}(t) + P_{G3}(t) + P_{G4}(t) \rangle / 3. \quad (4)$$

Видно, что на времени $t \sim 60000$ графики становятся примерно постоянными, т.е. $t_{\text{TDE}} = 60000$. В ТДР средние значения вероятности нахождения заряда: на доноре $\langle P_G(t) \rangle \approx 0.18$ и на трех сайтах акцептора ≈ 0.74 .

Результаты моделирования показывают, что время выхода системы к ТДР t_{TDE} сильно растет с увеличением N для коротких цепочек ($N < 9$), а с дальнейшим увеличением N – уменьшается. На рис.2 приведены зависимости t_{TDE} от длины цепочки N для GA...AGGG (длина мостика из аденинов, соответственно, $N - 4$ сайта). Приведены результаты расчетов для периодического и аперидического режимов. Результаты моделирования показывают, что увеличение трения ускоряет выход к ТДР до $\gamma \approx 4\omega$, дальнейший рост коэффициента γ не приводит к уменьшению t_{TDE} .

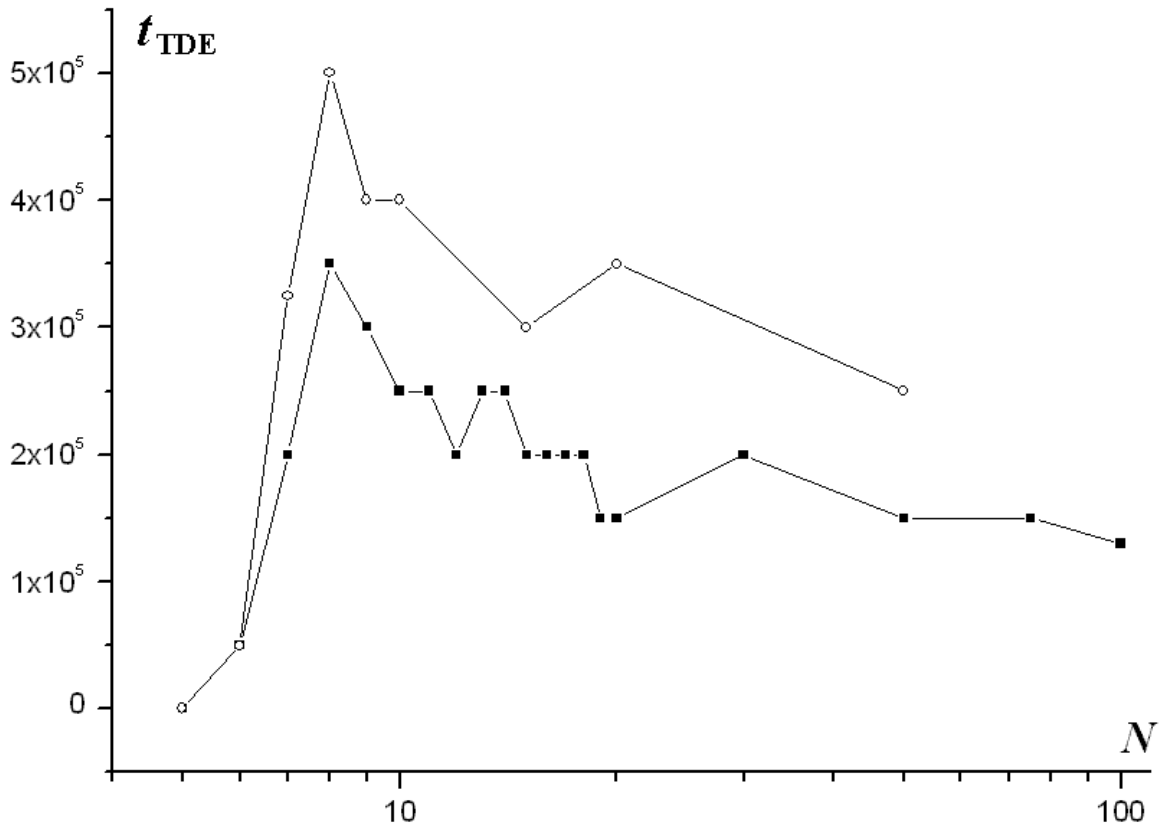


Рис.2. Зависимости $t_{\text{TDE}}(N)$. Черные квадраты – для трения $\gamma = 4\omega = 2$, кружочками обозначены результаты для $\gamma = 1.8\omega = 0.9$. Цепочки GA...AGGG.

Графики на рис.2 для $N > 10$ идут зигзагом из-за грубости оценки времени. Увеличение количества реализаций, мы полагаем, позволит получить более гладкую кривую. Тем не менее, по этим данным можно утверждать, что с увеличением N t_{TDE} убывает к некоторой положительной константе.

В работе [21] было получено, что относительная скорость переноса в цепочках вида GA...AGGG экспоненциально убывает при небольших $N < 8$, и становится почти постоянной при дальнейшем увеличении N . Если считать, что скорость переноса – величина, обратная времени t_{TDE} , то при моделировании получается похожая картина: для коротких цепочек $1/t_{TDE}$ убывает экспоненциально, а потом немного растет. На рис.3 для фрагментов GA...AGGG и GT...TGGG ($\gamma = 4\omega$) приведены относительные величины скорости, масштабированные ко времени переноса в 5-сайтовой цепочке: $k_{rel} = t_{TDE}(N=5) / t_{TDE}(N)$. Для GTGGG $t_{TDE} \approx 100$, для GAGGG $t_{TDE} \approx 250$.

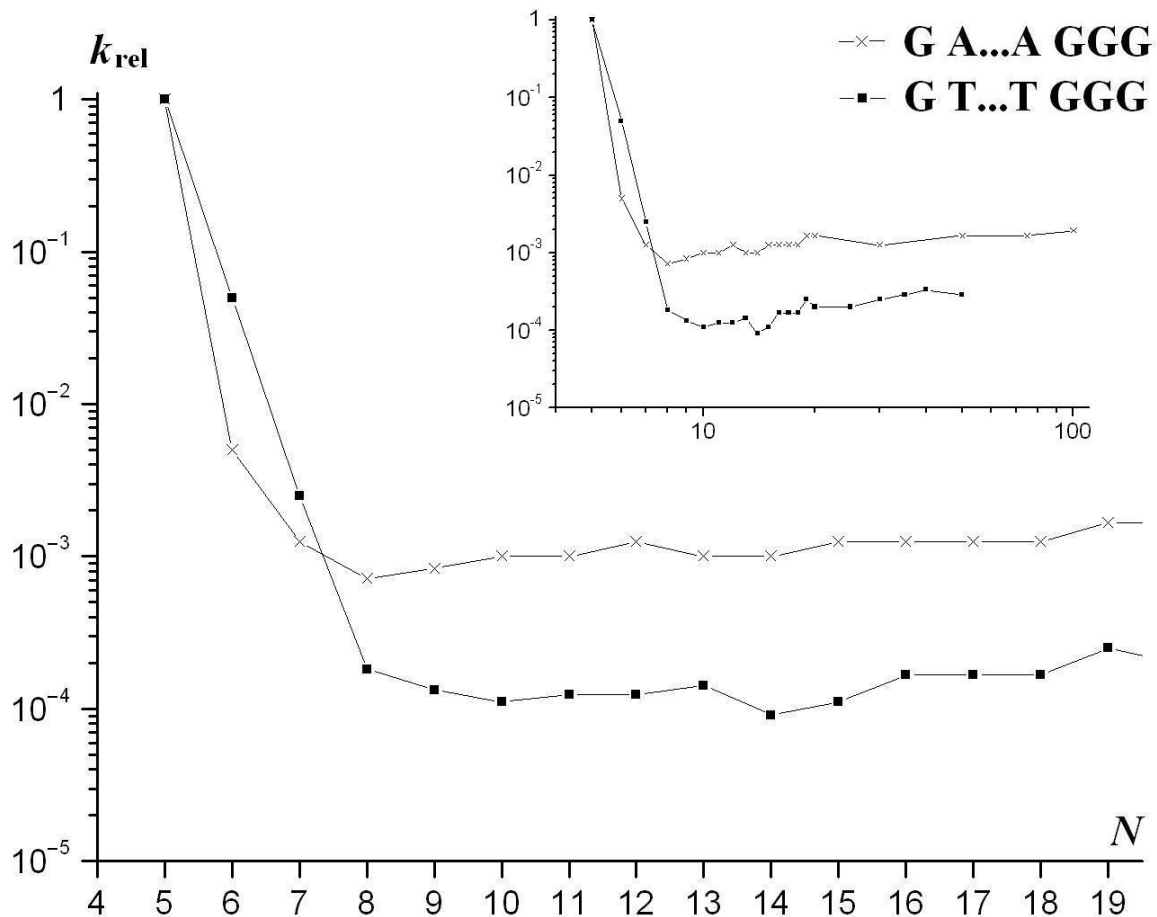


Рис.3. Зависимость относительной скорости переноса от длины цепочки. На врезке вверху – те же графики для больших N в log-шкале.

О распределении вероятностей в термодинамически равновесном состоянии

После выхода системы на ТДР величины дополнительно усредняются по времени.

Параметр делокализации $\langle R \rangle$ показывает среднее распределение заряда в цепочке. Очевидно, что если заряд локализован на одном сайте, $|b_n(t)| \sim 1$, то $R(t) \sim 1$. Если заряд равномерно распределен по N -сайтовой цепочке, $|b_n(t)|^2 = 1/N$, то $R = N$. Для однородных цепочек было показано [22], что в ТДР распределение заряда (полярон или делокализованное состояние) зависит от тепловой энергии цепочки NT , и при заданном N для больших температур $\langle R \rangle \sim (N+1)/2$. Здесь фиксирована температура: $T = 300$ К, и увеличивается длина цепочки, т.е. NT растет. Мы рассчитали относительные значения $\langle R(N) \rangle \cdot 2 / (N+1)$. Результаты приведены на рис. 4. Видно, что для $N > 50$, как и в случае однородных цепочек, $\langle R \rangle \sim (N+1)/2$.

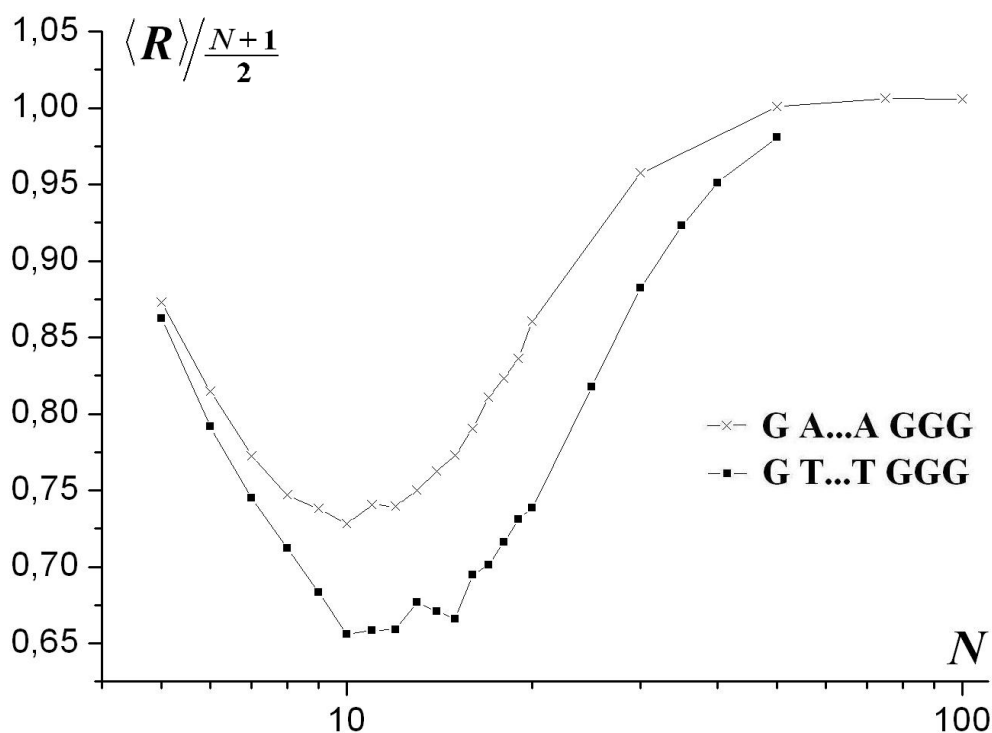


Рис. 4. Зависимости параметра делокализации от длины цепочки.

Отношение средних вероятностей на акцепторе $\langle P_{GGG} \rangle$ (форм. (3)) и на доноре $\langle P_G \rangle = \langle |b_1|^2 \rangle$ близко к единице при всех N (рис. 5a). Это вполне ожидаемо, в ямах одинаковой глубины вероятность нахождения и должна быть одинаковой. Для $N < 20$ на триplete GGG средняя вероятность выше, чем на одном G. Возможно, в коротких цепочках на триplete может формироваться что-то типа полярона.

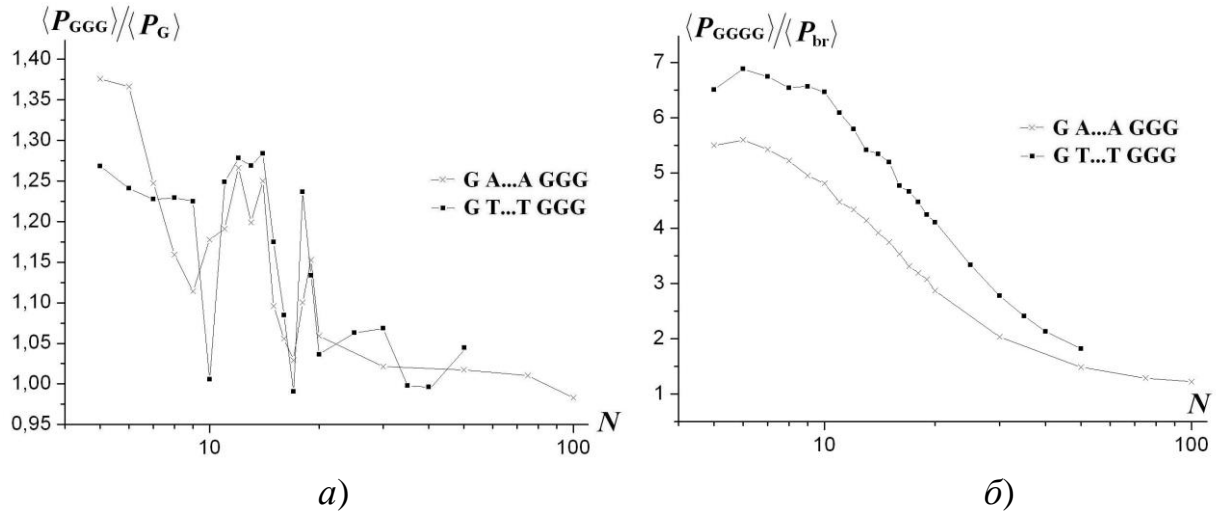


Рис.5. Отношение вероятностей нахождения заряда на акцепторе/на доноре (а) и на гуанине/ на сайте мостика (б) в зависимости от длины цепочки N .

Отношение средней вероятности на всех сайтах-ловушках $\langle P_{GGGG} \rangle = \langle |b_1|^2 + |b_{N-2}|^2 + |b_{N-1}|^2 + |b_N|^2 \rangle / 4$ к средней вероятности на сайтах мостика $\langle P_{br} \rangle = \langle \sum_{k=2, \dots, N-3} |b_k|^2 \rangle / (N-4)$ показывает (рис. 5б), что разница между вероятностями нахождения заряда на сайтах акцептора и мостика с удлинением цепочки уменьшается.

5. Обсуждение

В биофизических экспериментах [19–21] скорость переноса не измерялась непосредственно, результаты представляют собой относительные скорости переноса для разных типов олигонуклеотидов. Авторами были получены относительные значения констант реакций для переноса дырки с донора, возбуждённого катион-радикала G^{+*} , на акцептор, триплет гуанина GGG, разделённые мостиком из одной, двух, трех и четырех (A/T)-пар оснований. Использованный ими метод измерения основан на конкуренции переноса заряда вдоль ДНК и «захвата» этого заряда окружающей ДНК водой. Относительные скорости реакций определялись как отношения чисел разрушенных в результате переноса дырки ДНК для приведенных последовательностей. Полагается, что количество таких разрушений на сайте G пропорционально вероятности локализации заряда на этом сайте, т.е. относительная скорость переноса пропорциональна отношению вероятностей на доноре и акцепторе. Полученные ими значения для последовательностей с 1 : 2 : 3 : 4 (A/T)-парами мостика соотносятся как 30 : 3.2 : 0.44 : 0.03, т.е. удлинение мостика на один сайт уменьшает относительную скорость переноса на порядок. Дальнейшее увеличение сайтов мостика [21] не приводит к изменениям этой скорости.

Авторы объясняют такую зависимость тем, что в коротких цепочках перенос заряда происходит по суперобменному механизму, а в длинных – формируется полярон, который движется за счет температурных флуктуаций.

В рассматриваемой нами простой модели заряд не может уйти с цепочки. По результатам моделирования, в термодинамически равновесном состоянии распределение вероятностей на гуанинах донора и акцептора почти одинаково, отношение вероятностей около единицы (см. рис. 5а). При этом время выхода системы t_{TDE} к термодинамическому равновесию из начального состояния «заряд на сайте-доноре» в коротких фрагментах ($N = 5 \dots 8$) экспоненциально растет при удлинении мостика; начиная с $N = 9$ t_{TDE} не увеличивается, и даже уменьшается с ростом N (рис. 2 и 3). Т.е. прямого соответствия между данными биофизических экспериментов и результатами моделирования нет, но результаты расчетов представляют интерес.

Ранее в работах [37,38] подобные результаты – экспоненциальное убывание скорости переноса при моделировании коротких цепочек – были получены для сходных моделей без случайной силы, и определены области параметров, при которых модельные результаты близки к экспериментальным. В [37] уход заряда имитируется добавкой мнимого члена к энергии электрона на сайтах акцептора, т.е. полная вероятность нахождения заряда в системе со временем убывает. В [38] в классическую подсистему вводится трение, определяющее затухание колебаний сайтов.

В модели со случайной силой результаты тестов с разными значениями параметров позволяют предположить следующее. Зависимость времени от длины цепочки $t_{TDE}(N)$ имеет подобный вид в широком диапазоне параметров. Число сайтов, лежащих на экспоненциальном участке, зависит от разницы потенциалов на сайтах донора и мостика. Например, на рис.3 на убывающей прямой для тиминных мостиков поместилось 4 Т, а для адениновых – 3 А; энергия электрона на сайте, соответственно, $\eta_G = 0$, $\eta_A = 6.84$ и $\eta_T = 10$. Но качественная картина следующая: для коротких фрагментов – экспоненциальный рост времени с увеличением N , для длинных цепочек – время одинаково и даже уменьшается с ростом N .

Заключение

В работе на основе модели Холстейна в полуклассическом приближении численным экспериментом исследована динамика распространения заряда в системе «донор-мостик-акцептор». Значения параметров квантовой подсистемы взяты из квантово-химических оценок для GA...AGGG и GT...TGGG фрагментов ДНК, температура термостата $T=300$ К.

Получены оценки времени выхода системы к термодинамическому равновесию из начального состояния «заряд на сайте-доноре» для мостиков разной длины и распределения вероятностей по сайтам в термодинамически равновесном состоянии.

Проведено сравнение результатов моделирования с данными биофизических экспериментов.

Результаты расчетов показывают, что при фиксированной температуре в термодинамически равновесном состоянии системы с увеличением длины цепочки меняется тип распределения заряда в случае гетерогенных цепочек (так же, как и в однородных). В коротких фрагментах заряд образует поляронное состояние, а в длинных цепочках заряд находится в делокализованном состоянии. Распространение заряда происходит по разным механизмам, и время выхода системы к равновесию в поляронном режиме экспоненциально растет с увеличением длины фрагмента, а при дальнейшем удлинении мостика система переходит в делокализованный режим, где время выхода слабо зависит от расстояния.

Список литературы

1. B. Dimple, L. Harrison. Repair of oxidative damage to DNA: Enzymology and biology. // *Annu. Rev. Biochem.*, 1994, v. 63, p. 915–948. DOI:[10.1146/annurev.bi.63.070194.004411](https://doi.org/10.1146/annurev.bi.63.070194.004411)
2. A.P. Breen, J.A. Murphy. Reactions of oxyl radicals with DNA. // *Free Radical Biol. Med.*, 1995, v. 18 (6), p. 1033-1077. DOI:[10.1016/0891-5849\(94\)00209-3](https://doi.org/10.1016/0891-5849(94)00209-3)
3. S. Loft, H.E. Poulsen. Cancer risk and oxidative DNA damage in man. // *J. Mol. Med.*, 1996, v. 74 (6), p. 297–312. DOI:[10.1007/BF00207507](https://doi.org/10.1007/BF00207507)
4. S.S. David, S.D. Williams. Chemistry of glycosylases and endonucleases involved in base-excision repair. // *Chem. Rev.*, 1998, v. 98 (3), p. 1221–1262. DOI: [10.1021/cr980321h](https://doi.org/10.1021/cr980321h)
5. Nanobioelectronics - for Electronics, Biology, and Medicine. A. Offenhausser, R. Rinaldi (eds.), 2009, Springer-Verlag, New York. ISBN 978-0-387-09459-5. DOI:[10.1007/978-0-387-09459-5](https://doi.org/10.1007/978-0-387-09459-5)
6. D. Becker, M.D Sevilla. The chemical consequences of radiation damage to DNA. // *Adv. Radiat. Biol.*, 1993, v.17, p.121–180. DOI:[10.1016/B978-0-12-035417-7.50006-4](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-035417-7.50006-4)
7. M.G. Debije, M.T. Milano, W.A. Bernhard. DNA responds to ionizing radiation as an insulator, not as a molecular wire. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1999, v.38 (18), p.2752–2756. DOI:[10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990917\)38:18-2752::AID-ANIE2752>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990917)38:18-2752::AID-ANIE2752>3.0.CO;2-U)
8. P.T. Henderson, D. Jones, G. Hampikian, Y. Kan, G.B. Schuster. Long-distance charge transport in duplex DNA: The phonon-assisted polaron-like hopping mechanism. // *PNAS USA*, 1999, v.96 (15), p.8353–8358. DOI: [10.1073/pnas.96.15.8353](https://doi.org/10.1073/pnas.96.15.8353)

9. M.E Nunez, D.B. Hall, J.K. Barton. Long-range oxidative damage to DNA: Effects of distance and sequence. // *Chem. Biol.*, 1999, v.6 (2), p.85–97. DOI: [10.1016/S1074-5521\(99\)80005-2](https://doi.org/10.1016/S1074-5521(99)80005-2)
10. A.M. Bran, A.J. Harriman. Dynamics of Electron transfer between intercalated polycyclic molecules-effects of interspersed bases // *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, v. 114 (10), p.3656–3660. DOI: [10.1021/ja00036a013](https://doi.org/10.1021/ja00036a013)
11. T.J. Meade, J.F. Kayem. Electron transfer through DNA site-specific modification of duplex DNA with ruthenium donors and acceptors. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, v.34 (3), p.352–354. DOI: [10.1002/anie.199503521](https://doi.org/10.1002/anie.199503521)
12. T.J. Meade. Electron transfer through the DNA double helix. // In: *Metal Ions in Biological Systems*. Sigel H., Sigel A. (eds.), Marcel Dekker INC, New York, 1996, v.32: Interactions of Metal Ions with Nucleotides: Nucleic Acids, and Their Constituents, chap.13, p.453–478. ISBN 0-8247-9549-0
13. C.J. Murphy, M.R. Arkin, Y. Jenkins, N.D. Ghatlia, S. Bossman, N.J. Turro, J.K. Barton. Long-range photoinduced electron transfer through a DNA helix // *Science*, 1993, v.262 (5136), p.1025–1029. DOI: [10.1126/science.7802858](https://doi.org/10.1126/science.7802858)
14. T. Holstein. 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)
15. S.S. Alexandre, E. Artacho, J.M. Soler, H. Chacham. Small Polarons in Dry DNA. // *Phys. Rev. Lett.*, 2003, v.91 (10), p.108105. DOI: [10.1103/PhysRevLett.91.108105](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.108105)
16. Y. Wang, L. Fu, K.-L. Wang. Extended Holstein small polaron model for charge transfer in dry DNA. // *Biophys. Chem.*, 2006, v.119 (2), p.107–114. DOI: [10.1016/j.bpc.2005.09.008](https://doi.org/10.1016/j.bpc.2005.09.008)
17. E. Starikov. Electron–phonon coupling in DNA: a systematic study // *Philos. Mag.*, 2005, v.85 (29), p.3435–3462. DOI: [10.1080/14786430500157110](https://doi.org/10.1080/14786430500157110)
18. E.B. Starikov, S. Tanaka, and J.P. Lewis (eds.). *Modern Methods for Theoretical Physical Chemistry of Biopolymers* // 2006, Elsevier Scientific, Amsterdam, 461 p.
19. E. Meggers, M.E. Michel-Beyerle, B.J. Giese. Sequence dependent long range hole transport in DNA // *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, v.120 (49), p.12950–12955. DOI: [10.1021/ja983092p](https://doi.org/10.1021/ja983092p)
20. B. Giese, S. Wessely, M. Spormann, U. Lindemann, E. Meggers, M.E. Michel-Beyerle. On the mechanism of long-range electron transfer through DNA // *Angew. Chem. Int. Edn Engl.*, 1999, v.38 (7), p.996–998. DOI: [10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990401\)38:7<996::AID-ANIE996>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990401)38:7<996::AID-ANIE996>3.0.CO;2-4)

21. B. Giese, J. Amaudrut, A.-K. Kohler, M. Spormann, S. Wessely. Direct observation of hole transfer through DNA by hopping between adenine bases and by tunnelling. // *Nature*, 2001, v. 412, p.318–320. DOI: [10.1038/35085542](https://doi.org/10.1038/35085542)
22. Н.С. Фиалко, Е.В. Соболев, В.Д. Лахно. 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)
23. Фиалко Н.С., Пятков М.И., Лахно В.Д. Динамика заряда в однородной цепочке с дефектом // *Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша*. 2018. No 16. 12 с. DOI: [10.20948/prepr-2018-16](https://doi.org/10.20948/prepr-2018-16)
24. N. Fialko, M. Pyatkov, V. Lakhno. On the Thermodynamic Equilibrium Distribution of a Charge in a Homogeneous Chain with a Defect. *EPJ Web of Conferences, Mathematical Modeling and Computational Physics 2017 (MMCP 2017)*, Gh. Adam, J. Busa, M. Hnatic and D. Podgainy (Eds.), 2018, v.173, p.06004-4. DOI: [10.1051/epjconf/201817306004](https://doi.org/10.1051/epjconf/201817306004)
25. P.S. Lomdahl, W.C. Kerr. 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)
26. E. Helfand. 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)
27. C.A.M. Seidel, A. Schulz, M.H.M. Sauer. Nucleobase-specific quenching of fluorescent dyes. 1. Nucleobase one-electron redox potentials and their correlation with static and dynamic quenching efficiencies. // *J. Phys. Chem.*, 1996, v.100 (13), p.5541–5553. DOI: [10.1021/jp951507c](https://doi.org/10.1021/jp951507c)
28. F.D. Lewis, Ya. Wu. 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)
29. A.A. Voityuk, N. Rosch, M. Bixon, J. Jortner. 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)
30. J. Jortner, M. Bixon, A.A. Voityuk, N. Roesh. 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)
31. P.N. Borer, S.R. Pante, A. Kumar, N. Zunatta, A. Martin, A. Hakkinen, G.C. Levy. ¹³C-NMR relaxation in three DNA oligonucleotide duplexes: Model-free analysis of internal and overall motion // *Biochemistry*, 1994, v.33 (9), P. 2441–2450. DOI: [10.1021/bi00175a012](https://doi.org/10.1021/bi00175a012)
32. G.B. Schuster. Long-Range Charge Transfer in DNA: Transient Structural Distortions Control the Distance Dependence. // *Acc. Chem. Res.*, 2000, v.33 (4), P.253–260. DOI: [10.1021/ar980059z](https://doi.org/10.1021/ar980059z)

33. F.C. Grozema, Y.A. Berlin, L.D.A. Siebbeles. Sequence-dependent charge transfer in donor-DNA-acceptor systems: A theoretical study. // *Int. J. Quantum Chem.*, 1999, v.75 (6), P.1009–1016. DOI: [10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1999\)-75:6<1009::AID-QUA5>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1999)75:6<1009::AID-QUA5>3.0.CO;2-A)
34. P.O. Neill, A.W. Parker, M.A. Plumb, L.D.A. Siebbeles. Guanine modifications following ionization of DNA occurs predominantly via intra- and not interstrand charge migration: An experimental and theoretical study. // *J. Phys. Chem. B*, 2001, v.105 (22), P.5283–5290. DOI: [10.1021/jp003514t](https://doi.org/10.1021/jp003514t)
35. D.M. Basko, E.M. Conwell. Self-trapping versus trapping: Application to hole transport in DNA. // *Phys. Rev. E*, 2002, v.65 (6), P.061902. DOI: [10.1103/PhysRevE.65.061902](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.65.061902)
36. 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)
37. F. Grozema, Y. Berlin, L. Siebbeles. Mechanism of Charge Migration through DNA: Molecular Wire Behavior, Single-Step Tunneling or Hopping? // *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, v.122 (44), 10903–10909. DOI: [10.1021/ja001497f](https://doi.org/10.1021/ja001497f)
38. В.Д. Лахно. Динамика переноса дырки в нуклеотидных последовательностях // В: *Компьютеры и суперкомпьютеры в биологии*, под ред. В.Д. Лахно, М.Н. Устинина, Москва: Институт компьютерных исследований, 2002, т.1, гл.4, с.137–171. ISBN 5-93972-188-5