



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

Препринты ИПМ • Препринт № 23 за 2021 г.

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

**А.В. Сюракшин, В. Д. Лахно,  
В.Ю. Юшанхай**

**Перенос заряда в молекуле  
ДНК в рамках простой  
модели открытой квантовой  
системы**

Статья доступна по лицензии  
[Creative Commons Attribution 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)



**Рекомендуемая форма библиографической ссылки:** Сюракшин А.В., Лахно В. Д., Юшанхай В.Ю. Перенос заряда в молекуле ДНК в рамках простой модели открытой квантовой системы // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2021. № 23. 26 с. <https://doi.org/10.20948/prepr-2021-23>  
<https://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2021-23>

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

**А.В.Сюракшин, В.Д.Лахно, В.Ю.Юшанхай**

**Перенос заряда в молекуле ДНК  
в рамках простой модели  
открытой квантовой системы**

**Москва — 2021**

<sup>1</sup>Сюракшин А.В., <sup>2</sup>Лакно В.Д., <sup>1,3</sup>Юшанхай В.Ю.

<sup>1</sup> Государственный университет Дубна, <sup>2</sup>Институт прикладной математики им. М.В.Келдыша РАН, <sup>3</sup> Лаборатория теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова, ОИЯИ, г. Дубна

### **Перенос заряда в молекуле ДНК в рамках простой модели открытой квантовой системы**

Численно исследована предложенная ранее Скуртисом и Нитцаном (J. of Chem. Phys. 119, (2003) 6271) квантово-механическая модель транспорта заряда по фрагменту искусственного ДНК. Проведено современное обоснование модели и обозначены значения ее параметров. Перенос дырочного носителя в рамках данной модели описывается решением временного уравнения Шредингера с учетом эффектов затухания. Лежащая в основе такого описания неунитарная динамика заряда трактуется нами в рамках теории непрерывных квантовых измерений со стороны окружающей среды в открытой квантовой системе. Результаты численного анализа модели согласуются с экспериментальными наблюдениями и демонстрируют два режима движения заряженного носителя, предположительно – туннельный и прыжковый. Коротко обсуждаются основные концепции теории декогеренции и суперотбора для открытых квантовых систем и перспективы их применения для дальнейшего изучения переноса заряда в молекуле ДНК.

**Ключевые слова:** электронная структура ДНК, моделирование процесса переноса заряда в ДНК, открытая квантовая система, декогеренция

<sup>1</sup>Anton V. Syurakshin, <sup>2</sup>Victor D. Lakhno, <sup>1,3</sup>Victor Yu. Yushankhai

<sup>1</sup> Dubna State University, <sup>2</sup> Keldysh Institute of Applied Mathematics, <sup>3</sup> Bogoliubov Laboratory of Theoretical Physics, JINR, Dubna

### **Charge transfer in a DNA molecule within a simple model of an open quantum system**

The quantum-mechanical model proposed earlier by Skourtis and Nitzan (J. of Chem. Phys. 119, (2003) 6271) to describe a charge transfer in a fragment of artificial DNA molecule has been numerically investigated. The current rationale for the model is carried out and values of its parameters are indicated. Within this model, the description of the transport of a hole carrier in DNA is based on solutions to the time-dependent Schrödinger equation including damping effects. The non-unitary dynamics of the hole carrier is treated by us within the framework of a theory of continuous quantum measurements by the environment in an open quantum system. Results of numerical analysis of the model are in a good agreement with experimental observations and demonstrate two different types of the charged carrier motion, presumably tunneling and incoherent hopping. The main concepts of the theory of decoherence and superselection for open quantum systems and the prospects for their application for further study of various mechanisms of motion of a charged carrier in DNA are briefly discussed.

**Key words:** electronic structure of DNA, modeling of charge transfer in DNA, open quantum systems, decoherence

## Введение

Вскоре после открытия в 1953 году Дж. Уотсоном и Ф. Криком двойной спиральной структуры ДНК [1] Д. Элей и Д. Спивей в 1962 году теоретически предсказали наличие проводящих свойств молекулы ДНК [2]. Их гипотеза была основана на гибридизации вдоль оси молекулы электронных  $\pi$ -орбиталей атомов углерода и азота, образующих пары оснований в двойной спирали ДНК. С другой стороны, радиационная биология и радиационная химия изучали воздействие ионизирующего излучения на молекулу ДНК. Было выявлено, что возникающие в разных фрагментах ДНК в результате облучения избыточные заряды могут переноситься на большое расстояние вдоль двойной спирали, оказывая существенное влияние на процессы мутагенеза [3] и канцерогенеза [4]. В целом перенос заряда играет важную роль в биохимических процессах клетки, в частности, в таких как репликация, транскрипция и репарация ДНК [5]. После обнаружения в 1996 году группой под руководством Ж. Бартон [6] быстрого переноса заряда между донором и акцептором, интеркалированными в молекулу ДНК, возникло новое направление исследований – нанобиоэлектроника, использующая проводящие свойства ДНК в новых микроэлектронных устройствах [7].

В настоящей работе численно исследована предложенная ранее Скуртисом и Нитцаном [8] квантово-механическая модель переноса заряда по фрагменту ДНК различной длины. В качестве конкретного объекта применения этой модели рассмотрена искусственно созданная цепочка ДНК-олигонуклеотида с однородным фрагментом, составленным из  $N$  одинаковых аденин-тиминных пар. Этот фрагмент заданной длиной  $N$  заключен между гуанин-цитозиновыми концевыми участками, которые играют роль донорных и акцепторных центров. В рамках данной модели неунитарная эволюция состояния дырочного носителя, волновая функция которого первоначально локализована на донорном центре, определяется гамильтонианом с априорно заданным набором параметров затухания. Предложено современное обоснование модели в рамках теории открытой квантовой системы “заряженный носитель–окружающая среда”. В рассматриваемой модели структура окружающей среды не уточняется, а ее усредненное воздействие на заряженный носитель учтено посредством параметров затухания. Исходное уравнение Шредингера для волновой функции носителя сведено к матричному уравнению в базисе состояний, локализованных на внутренних аденин-тиминных парах оснований и на концевых гуанин-цитозиновых участках ДНК фрагмента. Показано, что в этом представлении возможно получить для определенных значений параметров модели и различных длин  $N$  фрагмента ДНК два режима движения заряженного носителя, предположительно – туннельный и прыжковый, что согласуется с результатами экспериментальных измерений скорости переноса заряда по ДНК фрагменту как функции его длины.

В Заключении отмечена ограниченность модели Скуртиса-Нитцана, что не позволяет получить на ее основе многочисленные детали процесса зарядового

транспорта. Вместе с тем подчеркнута эвристическая ценность модели и возможность ее обобщения в рамках теории непрерывных квантовых измерений в открытых квантовых системах.

## 1. Экспериментальные и теоретические исследования транспорта заряда в ДНК

### 1.1. Экспериментальные исследования движения заряда

Миграция электронов на большие расстояния через ДНК, впервые рассмотренная в работе [2], до сих пор привлекает внимание многих исследователей. Изначально возникновение и перенос зарядов изучали в радиобиологии как результат воздействия ионизирующего излучения на ДНК. Была исследована химическая природа возникающих радикалов, их возможная локализация на отдельных участках ДНК, а также следствия этой локализации, приводящие к повреждению клетки в результате химических, биохимических процессов.

Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК), которая хранит нашу генетическую информацию, является очень стабильной полимерной биомолекулой. Тем не менее повреждение ДНК достаточно часто происходит в условиях окислительного стресса [99] и ультрафиолетового излучения [10, 11]. Мишенью для окислителей является гуанин (G), основание с самым низким потенциалом ионизации из четырех оснований ДНК. Окисление гуанина часто приводит к образованию 8-оксогуанина среди других продуктов окисления, который показывает более низкую точность в процессе репликации и увеличивает вероятность включения аденина (A) в создаваемую цепь ДНК. Таким образом, в условиях окислительного стресса возникают мутации замены гуанин-цитозиновых (G:C) пар оснований на тимин-аденининовые пары оснований (T:A) [9]. Под воздействием УФ-излучения [1010] и в присутствии определенных окислителей [11] первой стадией процесса окисления является образование катиона радикала гуанина ( $G^+$ ). Так как GG и GGG последовательности имеют более низкие потенциалы ионизации, чем одиночные G [12], положительный заряд может мигрировать из одиночного кластера  $G^+$  в GG и GGG при переносе электронов на большие расстояния вдоль ДНК [13]. Известно, что мутации происходят преимущественно в G кластерах. Это очень опасно, поскольку гены-супрессоры раковой опухоли, а также протоонкогены *ras* человека содержат последовательности GG. Мутации в этих кодонах усиливают канцерогенез.

В первых экспериментах по переносу заряда ДНК [14], проведенных в 1992 году, в которых изучался перенос электрона на расстояние в 10.2; 13.6 и 17 Å, что соответствует 3, 4 и 5 парам оснований между донором и акцептором, был обнаружен большой разброс в скорости переноса заряда: наблюдалось экспоненциальное убывание скорости переноса электрона с увеличением числа

нуклеотидных пар. Эксперименты, проведенные позднее [15], [16], в которых расстояние переноса составляло  $27.2 \text{ \AA}$ , т.е. число нуклеотидных пар, разделяющих донор и акцептор, равнялось 8, подтвердили полученный ранее результат. При этом совершенно неожиданными оказались результаты экспериментов по переносу электрона на большее расстояние  $\sim 37 \text{ \AA}$ , что составляет 11 нуклеотидных пар, разделяющих донор и акцептор, проведенных группой под руководством Ж. Бартон [17]: увеличение расстояния переноса почти в два раза по сравнению с экспериментами [15],[16] привело к росту скорости переноса на три порядка. Последующие эксперименты [18],[19] показали, что в ДНК возможны различные механизмы переноса заряда, и скорость переноса сильно зависит от вида последовательности, находящейся между донором и акцептором, от характеристик доноров и акцепторов, используемых в экспериментах. Основываясь на многолетних исследованиях в Калифорнийском технологическом институте, Ж. Бартон и ее группа предположили, что ДНК работает как проводник, поддерживая передачу сигналов на большие расстояния, посредством которых репаративные белки обнаруживают и исправляют ошибки в ДНК. Этот взгляд на ДНК является более глубоким и динамичным, чем предыдущие представления о ДНК как о статической библиотеке [20].

Основополагающими в определении закономерностей переноса заряда в ДНК стали эксперименты, проведенные Гизе с сотрудниками [21, 22]. В этих работах было показано, что электронные вакансии – дырки, возникающие в полинуклеотидной цепи, совершают движение между гуаниновыми основаниями, поскольку эти основания обладают наименьшим потенциалом окисления и образуют потенциальные ямы для дырочного носителя. Работы Гизе определили целое направление исследований переноса заряда в искусственных фрагментах ДНК – однородных или регулярных нуклеотидных последовательностях. Результаты первых прямых измерений вольтамперной характеристики проводимости однородной G-C цепочки были приведены в работе [23], в которой рассмотрена Poly G/ Poly C цепочка длиной 10.2 нм (30 нуклеотидных пар), закрепленная между двумя платиновыми электродами. Измерения были проведены в температурном диапазоне от комнатной температуры до 4 К.

В последующей работе М. Шимицу с соавторами [24] были продемонстрированы проводящие свойства коротких цепочек ДНК и резкое падение проводящих свойств ДНК при увеличении длины цепочки: при увеличении длины ДНК от 6 нм до 20 нм проходящий по ним ток уменьшался с 2 нА до 0,1 нА. Эти результаты подтверждаются экспериментами [25], в которых было показано, что цепочки ДНК длиной 100 нм демонстрируют диэлектрические свойства. Так как эксперименты с отдельными молекулами ДНК, являющимися длинными полинуклеотидными цепочками, представляют большие трудности, то большое число исследований проводится с ДНК сетями

и пучками ДНК [26]-[28], которые также свидетельствуют о возможности протекания тока через эти системы.

Для измерения скорости переноса заряда в одной молекуле ДНК эксплуатируют различные экспериментальные подходы. Так, для исследований Гизе с сотрудниками [21, 22] характерно применение описанной выше конфигурации “донор–молекула–акцептор”, в рамках которой созданный на доноре катион-радикал порождает движение положительно заряженного носителя к акцептору. В работе Шимитцу с соавторами [24] измерялся ток в трехконтактном устройстве, образованном с участием атомного силового микроскопа из двух параллельных углеродных нанотрубок, соединенных мостиком – молекулой ДНК. В ином подходе [29] концы длинной биомолекулы, например ДНК, присоединяются к двум металлическим контактам и при относительно невысокой разности потенциалов на них измеряется электрическая проводимость в зависимости от состава и длины проводящей биомолекулы. Физическо-химические и конфигурационные особенности устройства, выбранного для наблюдения транспорта электрического заряда в молекуле ДНК, во многом диктует также выбор теоретического метода для анализа микроскопических механизмов, лежащих в основе этого транспорта. Следует подчеркнуть, что значительное влияние на перенос заряда оказывают некогерентные эффекты, вызванные молекулярными колебаниями, влиянием окружающего молекулу растворителя или другими воздействиями окружающей среды, которые трудно моделировать в явном виде.

## **1.2. Теоретические модели описания движения заряда в молекуле ДНК**

Перенос заряда электрона или электронной вакансии (дырки) в двойной спирали ДНК представляет собой сложный процесс с участием различных по своей природе степеней свободы. Так, движение заряженного носителя вдоль ДНК сопровождается динамическим изменением положения ионов самой молекулы – говорят о колебательных степенях свободы ДНК, связанных с движением заряда. С другой стороны, во многих экспериментах молекулы ДНК находятся в жидкости, и в этом случае движущийся заряд испытывает дополнительное влияние, вызванное ионами и полярными молекулами растворителя. В свою очередь, эти внешние степени свободы «подстраиваются» под движение носителя заряда в молекуле ДНК и тем самым участвуют в формировании его квантового состояния. Структурный беспорядок, вызванный непериодическим (случайным) распределением пар нуклеотидных оснований вдоль молекулы ДНК и случайными полями окружения, а также динамический беспорядок, обусловленный тепловыми флуктуациями, вызывают дополнительные трудности при теоретическом анализе процесса переноса заряда в ДНК.

Из широкого арсенала подходов к проблеме транспорта заряда в биомолекулах, включая ДНК, применяются разнообразные модели и

взаимодополняющие друг друга методы теоретического анализа. К ним следует отнести подходы, базирующиеся на основном кинетическом уравнении [30], уравнении для матрицы плотности в форме Редфильда [31] и Линдблада [32, 33], а также методы, основанные на численных решениях квантовых моделей [34, 42], учитывающих эффекты многочастичного взаимодействия заряженного носителя с колебаниями молекулы и, возможно, с другими степенями свободы окружения.

Особое место занимают методы Ландауэра-Буттикера [35] и неравновесных функций Грина [36]. Первый из них – феноменологический подход, который позволяет моделировать некогерентные эффекты при анализе результатов измерения проводимости различных биомолекул, включая ДНК, концы которых присоединены к двум металлическим контактам. В отличие от конфигурации “донор–молекула–акцептор”, где исследуются процессы переноса отдельных электронов или дырок, в случае “металл–молекула–металл” измеряется ток большого числа носителей. Нашедший широкое применение для анализа электропроводности мезо- и наномасштабных устройств метод Ландауэра-Буттикера верно отражает ряд соответствующих физических свойств и достигает полуколичественного согласия с экспериментальными данными для биомолекул [37]. Метод неравновесной функции Грина обладает большой степенью общности и служит основой для обоснования ряда феноменологических подходов к проблемам молекулярной электроники, например, устанавливая связь этих подходов с основополагающими квантовыми моделями [36].

Обсуждаемый далее в деталях эффективный одночастичный подход, предложенный Скуртисом и Нитцаном [8], основанный на решении временного уравнения Шредингера для волновой функции заряженной частицы, представляет собой известный в физике конденсированных сред метод сильной связи, обобщенный в [8] с учетом эффектов диссипации. В этом подходе модельный гамильтониан сильной связи параметризуется набором энергетических уровней  $\varepsilon_n$  (энергий ионизации) пар нуклеотидных оснований и квантовыми амплитудами  $V_{mn}$  перехода заряженной частицы между соседними парами оснований вдоль молекулы ДНК; учет диссипации имитируется посредством мнимых частей  $\gamma_n$  энергетических уровней  $\varepsilon_n = \bar{\varepsilon}_n - i\gamma_n$ . Вызванный диссипацией эффект затухания волновой функции также указывает на необратимый характер движения заряженного носителя, что обусловлено взаимодействием носителя со степенями свободы окружающей среды. В рассматриваемой модели структура окружающей среды не уточняется, а ее усредненное воздействие на заряженный носитель учтено посредством параметров затухания. Подробная формулировка модели сильной связи [8] с диссипацией и результаты ее применения представлены в разделе 2.2.

Упомянутые подходы и методы, применяемые для описания переноса заряда в ДНК, при всех их различиях, исходят из следующего единого



предположения: внедренный в ДНК избыточный заряд, электрон или дырка, движется как квантовая частица по системе электронных  $\pi$ -орбиталей, принадлежащих атомам азота и углерода нуклеотидных оснований (см. рис. 1.1).

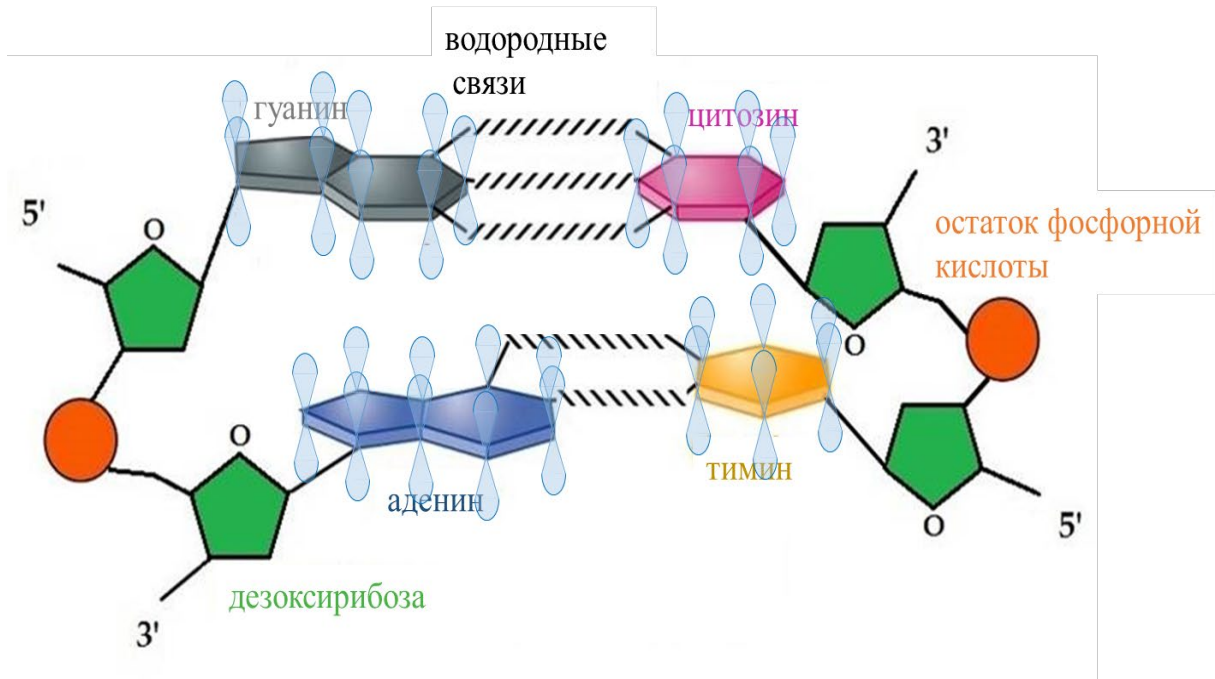


Рис. 1.1. Перекрывающиеся  $\pi$ -орбитали атомов углерода и азота азотистых оснований образуют «пути» движения заряда по ДНК.

Рассмотрим прежде всего одну пару нуклеотидных оснований, гуанин-цитозиновую (G-C) или аденин-тиминовую (A-T), и отметим индексом  $i(=1,2,\dots)$  атомы, содержащие  $\pi$ -орбитали. Атомные  $\pi$ -орбитали  $|\pi_{\text{at}}(i)\rangle$  комплементарной пары оснований перекрываются, что ведет к образованию внутри каждой пары совокупности молекулярных орбиталей  $|\Phi_{\text{MO}}(\mu)\rangle$  как суперпозиции атомных орбиталей:

$$|\Phi_{\text{MO}}(\mu)\rangle = \sum_i a_{i\mu} |\pi_{\text{at}}(i)\rangle$$

(1.1)

Здесь  $\mu$  – квантовое число, нумерующее молекулярную орбиталь (МО) с соответствующей собственной энергией  $E_\mu$ , и  $a_{i\mu}$  – комплексные коэффициенты, такие, что  $\sum_i |a_{i\mu}|^2 = 1$ . Отметим, что здесь мы опустили индекс  $n$  ( $=1, \dots, N$ ), который нумерует молекулярные орбитали (1.1) пары оснований в зависимости от ее позиции во фрагменте ДНК. Из вычислений следует [38, 39], что спектр энергий  $E_j$  подразделяется на две группы, как показано на рис. 1.2.

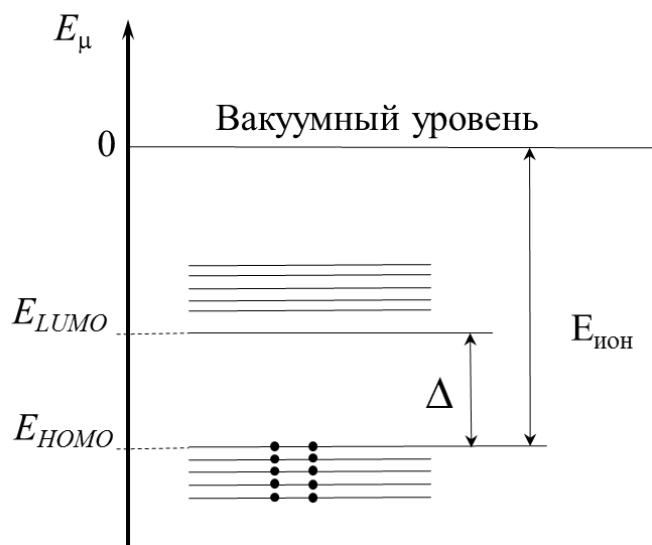


Рис. 1.2. Схематически изображен энергетический спектр молекулярных орбиталей нуклеотидной пары. Нижняя группа уровней занята электронами, верхняя группа уровней свободна.  $E_{НОМО}$  – уровень верхней занятой молекулярной орбитали,  $E_{LUMO}$  – уровень нижней свободной молекулярной орбитали. Энергия ионизации  $E_{ион}$  (G-C) пары оснований меньше, чем у (A-T) пары:  $E_{ион}(G-C) < E_{ион}(A-T)$ .

Нижняя группа уровней, на каждом из которых, согласно принципу Паули, находятся два электрона, отделена от верхней группы полностью свободных уровней энергетической щелью. Величина щели  $\Delta = E_{LUMO} - E_{НОМО}$  равна разности энергии низшей незанятой орбитали (LUMO) и энергии высшей полностью заполненной орбитали (НОМО). Процесс ионизации означает перевод электрона с высшей полностью заполненной орбитали на вакуумный уровень, что требует энергии ионизации  $E_{ион}$  и приводит к образованию дырки на уровне НОМО. Движение дырки происходит по уровням НОМО всех пар нуклеотидных оснований, формирующих фрагмент ДНК, между дырочным и акцепторным центрами. Так как энергия ионизации гуанин-цитозиновой (G-C) пары оснований меньше, чем для аденин-тиминовой (A-T) пары,  $E_{ион}(G-C) < E_{ион}(A-T)$ , дырочный носитель в молекуле ДНК стремится локализоваться на паре (G-C) или на кластере  $(G-C)_m$  (где  $m=2,3$ ), которые формируют локальные минимумы потенциальной энергии дырки. В этом смысле во фрагменте ДНК последовательности аденин-тиминовых пар (A-T), расположенных между гуанин-цитозиновыми парами/кластерами формируют потенциальные барьеры для движения дырки. Одним из двух основных механизмов движения дырочного носителя является квантовое подбарьерное туннелирование, вторым – прыжковый механизм. Оба механизма обсуждаются в разделе 2.1.

## 2. Транспорт заряда в модели Скуртиса-Нитцана и ее численный анализ

### 2.1. Эксперимент Гизе

Исследования процессов окислительного стресса [9] и воздействия ультрафиолетового излучения на молекулу ДНК [10] инициировали эксперимент, проведенный Гизе с соавторами [22]. Идея эксперимента: 1) под воздействием ультрафиолетового излучения и в присутствии определенных окислителей первой стадией процесса окисления является образование катиона радикала гуанина ( $\dot{G}^+$ ); 2) из-за более низких потенциалов ионизации комплексов GG и GGG по сравнению с одиночным G [12] положительный заряд мигрирует по ДНК к ним от ( $\dot{G}^+$ ). Авторы измерили эффективность передачи заряда между гуанинами, разделенными аденин-тиминовыми (A-T)<sub>N</sub> мостиками различной длины N в двойных нитях ДНК. Схема любого эксперимента, разработанного для изучения переноса заряда на большие расстояния через ДНК, должна включать следующие экспериментальные этапы: (1) Присоединение системы инъекции заряда к ДНК; (2) Инжекция заряда в основание ДНК; (3) Миграция заряда через ДНК; (4) Обнаружение заряда.

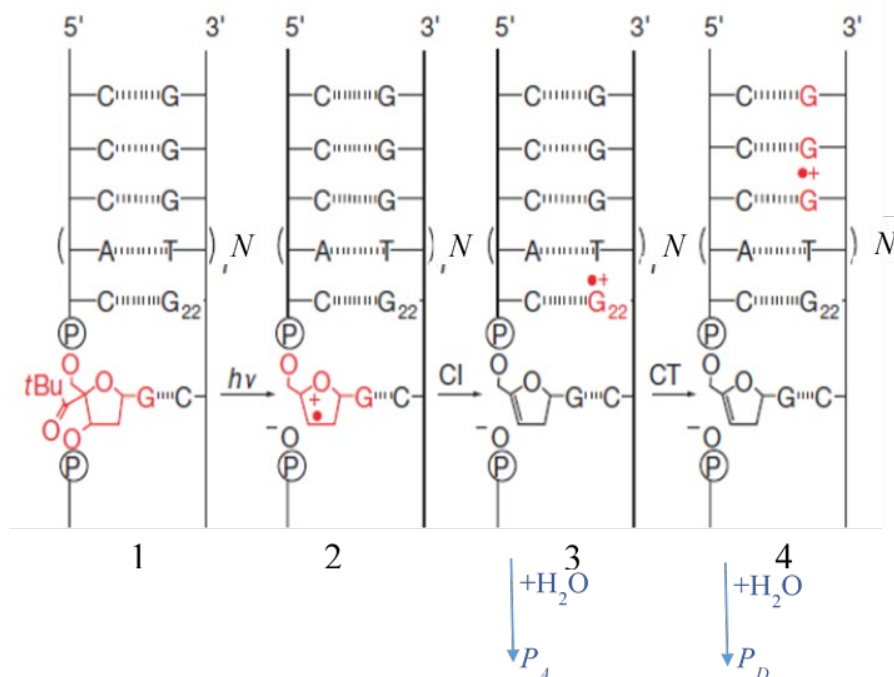


Рис.2.1. Схема инъекции и транспорта заряда, реализованная в экспериментах Гизе [21]. 1. Образование 4'-ацилированного дезоксигуанозидра, присоединением радикала; 2. Фотолиз с образованием заряда на дезоксирибозе; 3. Инжекция заряда (Cl) в соседний гуанин G<sub>22</sub> (за счет квантового

туннелирования); 4. Транспорт заряда (СТ) из  $G_{22}$  (донора) в GGG (акцептор) через  $(AT)_N$ .

Для реализации эксперимента Гизе с сотрудниками разработали процедуру [40], которая позволила осуществить сайт-селективное окисление одиночных оснований G. Для этого на нити ДНК с радиоактивной меткой инициировали образование 4'-ацелированного дезоксигуанозида (этап 1 на рис. 2.1) присоединением радикала. Затем осуществляли фотолиз с образованием заряда на дезоксирибозе (этап 2 на рис. 2.1). На третьем этапе за счет квантового туннелирования происходила инжекция заряда (CI) в соседний гуанин  $G_{22}$ . Перенос дырочного заряда из  $G_{22}$ , который играет роль донора, в GGG, являющийся акцептором, через  $(AT)_N$  фрагмент (процесс из этапов 3 в 4 на рис. 2.1) является объектом нашего последующего математического описания.

Для того чтобы создать движущую силу процесса переноса заряда, Гизе использовал в качестве донора электрона триплет GGG, который легче окисляется, чем один G. Положительный заряд, достигающий участка гуанина, превращал его в катионные радикалы гуанина ( $\dot{G}^+$ ), обнаруживаемые по их реакциям с водой, которая после обработки пиперидином или аммиаком приводит к селективному расщеплению цепи. Продукты расщепления разделяли и количественно определяли гель-электрофорезом. Результатом проведенного эксперимента является приведенная на рисунке 2.2 зависимость КПД передачи заряда, определяемый через отношение продуктов выхода реакции, от длины N аденин-тиминового моста.

Данные на рис. 2.2 показывают, что эффективность переноса заряда, измеряемая отношением  $P_{GGG}/P_G$ , падает в 8 раз для каждой дополнительной А-Т пары оснований на коротких  $(A-T)_N$  мостах ( $N=1\div 3$ ). Но для более длинных последовательностей ( $N=4\div 7$ ), отношение  $P_{GGG}/P_G$  уменьшается незначительно с увеличением числа пар оснований А-Т (рис. 2.2). С дальнейшим удлинением последовательности  $(A-T)_N$  зависимость от расстояния очень слабая, а именно, никаких изменений в соотношении  $P_{GGG}/P_G$  путем увеличения числа пар оснований А-Т с  $N=7$  до  $N=16$  практически не наблюдалось. Такая зависимость (рис. 2.2)  $P_{GGG}/P_G$  от числа N аденин-тиминовых (А-Т) пар оснований демонстрирует изменение механизма реакции. Когерентный процесс туннелирования (в литературе часто называемый суперобменом) заряда на коротких расстояниях сменяется некогерентным механизмом термически активированных прыжков носителя между соседними (А-Т) парами в длинных  $(A-T)_N$  последовательностях, причем аденины участвуют в качестве носителей заряда (А-прыжок) [21, 22].

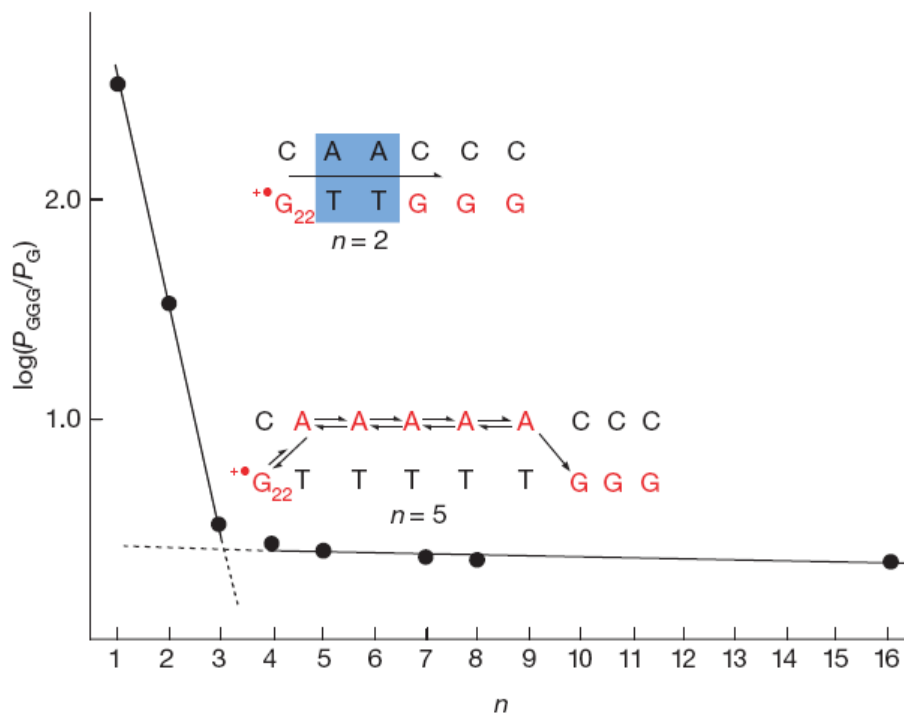


Рис. 2.2. На рисунке изображена зависимость логарифма отношения вероятности нахождения электрона на GGG-кластере от вероятности нахождения на начальном  $G_{22}$  сайте в зависимости от длины (обозначенного на графике как  $n$ ) фрагмента  $(A-T)_N$ . Точками воспроизведены экспериментальные данные, сплошной линией показан характер зависимости. Каждая точка является результатом трижды проведенного эксперимента с точностью 10-20% [21].

Переключение механизмов происходит из-за значительного уменьшения скорости туннелирования с увеличением расстояния (см. быстрое падение при малых  $n$  на рис. 2.2). Следовательно, в нитях ДНК, где гуанины отделены друг от друга длинными  $(A-T)_N$  последовательностями, эндотермическая передача положительного заряда от катиона радикала гуанина ( $\dot{G}^+$ ) к соседнему аденину осуществляется быстрее, чем прямой перенос этого заряда в дальний гуанин. Последующая миграция положительного заряда между аденинами (A-прыжок) настолько быстра, что длина последовательности  $(A-T)_N$  играет лишь второстепенную роль. В отличие от поведения, наблюдаемого с гуаниновыми радикалами, улавливание воды катионами радикалов аденина незначительно. Происходит это вследствие того, что реакция улавливания воды катион-радикалом аденина проходит через переходное состояние, которое по энергии намного выше, чем переходное состояние, связанное с реакцией захвата катионом радикала гуанина.

Итак, эксперименты Гизе показывают наличие двух разных процессов переноса, которые, предположительно, можно связать с двумя принципиально разными механизмами движения заряда: (1) реакция когерентного суперобмена (одностадийное туннелирование), где аденины косвенно влияют на механизм

передачи, опосредуя электронную связь между гуанинами, и (2) термически индуцированный процесс прыжка (механизм А-прыжка), при котором время жизни катион-радикала гуанина достаточно большое, чтобы окислить промежуточные адениновые основания и непосредственно вовлечь их в транспорт заряда. Эффективность туннельной реакции снижается быстро с количеством промежуточных пар оснований А-Т, тогда как процесс прыжкового движения слабо зависит от числа пар оснований А-Т. Таким образом, сильное и очень слабое влияние расстояния на перенос дырок через ДНК можно объяснить изменением механизма транспорта.

Эти результаты показывают, в частности, что А-прыжок обеспечивает механизм для уменьшения вредного воздействия ДНК в условиях окислительного стресса, предоставляя средства для переноса заряда длинными последовательностями аденин-тиминных пар А-Т.

Как отмечают Гизе и др. [22], соотношение продуктов  $P_{GGG}/P_G$  зависит не только от переноса заряда, но также и от скорости реакции улавливания воды. Это улавливание воды катион-радикалом гуанина должно измениться, если условия реакции модифицированы. Например, отношение продуктов  $P_{GGG}/P_G$  уменьшается с 30 до 9, если значение рН раствора, в котором находится ДНК, увеличивается с 5 до 7. Очевидно, что улавливание воды катионом радикала гуанина ( $\dot{G}^+$ ), который конкурирует с переносом дырок в GGG, более эффективно при рН 7, чем при рН 5, что может быть объяснено увеличением нуклеофильности воды. Также расстояние системы инъекции заряда до первого окисленного гуанина влияет на соотношение продуктов  $P_{GGG}/P_G$ , потому что сама система инъекции может влиять на скорость захвата воды ближайшего ( $\dot{G}^+$ ). Следовательно, экспериментально обнаруженные эффективности переноса заряда, измеренные по соотношению химических продуктов, зависят от специальной системы впрыска и условий реакции. Это необходимо учитывать, если сравнивать экспериментальные результаты, полученные в различных условиях реакции, друг с другом.

## 2.2. Формулировка модели Скуртиса-Нитцана

Для описания основных характеристик движения дырочного носителя в ДНК – скорости переноса заряда и выхода реакции, измеряемых в эксперименте Гизе и др. [21], квантовая модель Скуртиса и Нитцана [8] структурно представлена как донор–мост–акцептор. Здесь донорный центр D, на котором первоначально локализован носитель, отвечает гуанин-цитозиновой паре оснований (G-C), присоединенной к мосту (A-T)<sub>N</sub> из N аденин-тиминных пар оснований, который, в свою очередь, соединен с акцептором А, являющимся кластером (G-C)<sub>3</sub> (рис. 2.3).

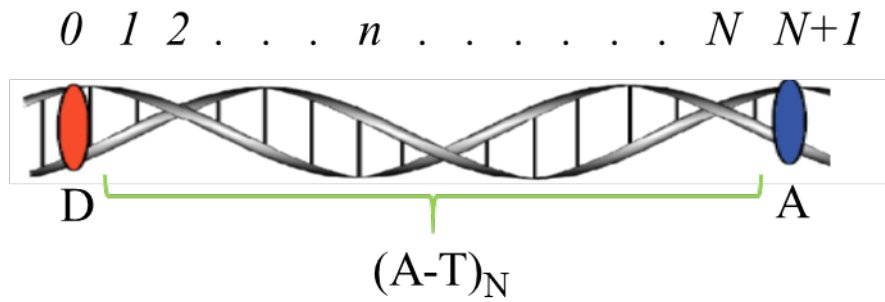


Рис. 2.3. Схематичное изображение структуры квантовой модели Скуртиса-Нитцана [8]: выделены донорные и акцепторные центры ДНК, между которыми находится аденин-тиминный участок, являющийся мостом, по которому осуществляется движение носителя заряда.

В рамках модели дырочный носитель движется по эффективным узлам (сайтам), нумерация которых представлена на Рис. 2.3. Так,  $n=0$  и  $n=N+1$  отвечают донорному и акцепторному центрам, а  $n=1, 2, \dots, N$  – одинаковыми парами оснований моста  $(A-T)_N$ . На каждой  $n$ -ой паре оснований, включая D и A – центры, учитывается только основное локализованное состояние  $|\varphi_n\rangle$  дырочного носителя с наименьшей энергией  $\varepsilon_n$ . Соответствующая диаграмма энергетических уровней представлена на Рис. 2.4. В модели не учитываются колебательные степени свободы молекулы ДНК, а процессы диссипации, вызванные взаимодействием заряженного носителя с окружающей средой, например, с раствором, учтены посредством феноменологических параметров, а именно, мнимых частей  $\gamma_n$  локальных энергий  $\varepsilon_n$ . Полагается, что наличие параметров затухания  $\gamma_D$  и  $\gamma_A$ , причем  $\gamma_A \gg \gamma_D$ , позволяет учитывать реальные эффекты захвата носителя на акцепторе и доноре, каждый из которых формирует потенциальную яму для носителя.

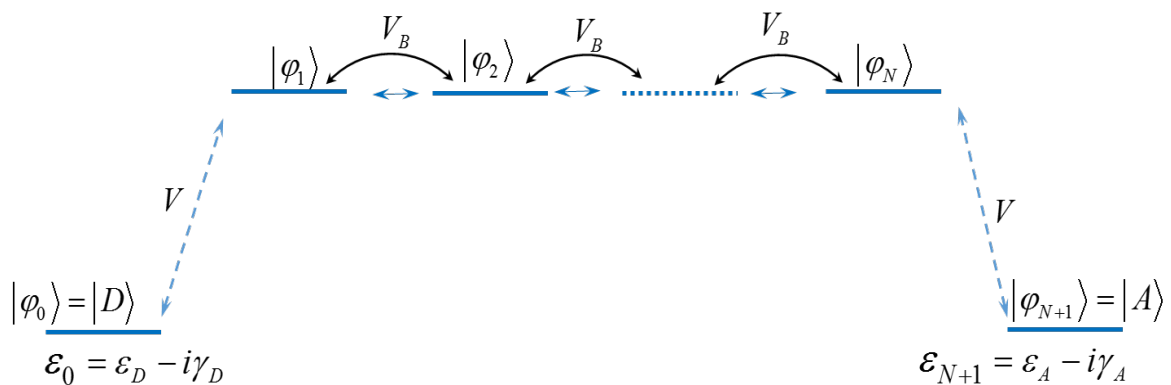


Рис. 2.4. Диаграмма энергетических уровней модели Скуртиса-Нитцана.  $|D\rangle(|A\rangle)$  – состояния дырочного носителя на доноре (акцепторе),  $|\varphi_n\rangle$  ( $n=1 \div N$ ) – состояние носителя заряда на  $n$ -ой  $(A-T)$ -паре моста.

Амплитуда перехода носителя между соседними сайтами моста обозначена как  $V_B$ , а между донором (акцептором) и мостиковым сайтом – как  $V_D(V_A)$ . Для краткости определенные выше квантовые переходы носителя между соседними сайтами будем обозначать как  $V_{n,n'} = V_{n,n\pm 1} \delta_{n',n\pm 1}$ .

Введенные параметры позволяют полностью определить гамильтониан системы:

$$H = \sum_{n=0}^{N+1} \left[ \varepsilon_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| + V_{n,n+1} (|\varphi_n\rangle \langle \varphi_{n+1}| + |\varphi_{n+1}\rangle \langle \varphi_n|) \right] \quad (2.1)$$

Таким образом, применительно к эксперименту Гизе и др. движение заряженного носителя описывается волновым состоянием  $|\Psi(t)\rangle$ , которое представляет собой решение временного уравнения Шредингера с гамильтонианом (2.1), и начальным условием  $|\Psi(0)\rangle = |\varphi_0\rangle = |D\rangle$ , отвечающим локализованному на доноре дырочному носителю.

### 2.3. Решение временного уравнения Шредингера и скорость переноса заряда в ДНК.

В этом разделе на первом этапе представлена схема поиска решения временного уравнения Шредингера  $|\Psi(t)\rangle = U(t)|\varphi_0\rangle$ , где  $U(t) = \exp(-iHt/\hbar)$  – оператор эволюции с модельным гамильтонианом (2.1). На следующем этапе установлена связь между полученным решением и безразмерной скоростью переноса заряда от донора к акцептору, с одной стороны, и наблюдаемым в эксперименте Гизе и др. [21] относительным выходом реакции, с другой.

Удобно перейти от ортонормированного базиса  $\{|\varphi_n\rangle\}$ , который отвечает локализованным состояниям заряженного носителя, к базисному набору  $\{|h_j\rangle\}$ ,  $j=0,1,\dots,N+1$ , где  $|h_j\rangle$  – собственные состояния гамильтониана,  $H|h_j\rangle = E_j|h_j\rangle$ , с собственными значениями  $E_j$ . Задача сводится к решению системы из  $(N+2)$  однородных линейных алгебраических уравнений на коэффициенты  $c_{nj} \equiv \langle \varphi_n | h_j \rangle$  разложения  $|h_j\rangle = \sum_{n=0}^{N+1} |\varphi_n\rangle c_{nj}$ . Здесь, по существу,  $c_{nj}$  есть элементы унитарной матрицы  $C$  перехода от базиса  $\{|\varphi_n\rangle\}$  к базису  $\{|h_j\rangle\}$ , поэтому  $|\varphi_n\rangle = \sum_{j=0}^{N+1} |h_j\rangle c_{jn}^*$ , где  $c_{jn}^*$  – элементы обратной матрицы  $C^{-1} = C^+$ .

Система однородных уравнений:

$$\sum_{n'} \left[ \langle \varphi_n | H | \varphi_{n'} \rangle - \delta_{nn'} E_j \right] c_{n'j} = 0 \quad (2.2)$$

имеет нетривиальные решения при условии



$$\det \left[ \langle \varphi_n | \mathbf{H} | \varphi_{n'} \rangle - \delta_{nn'} E_j \right] = 0$$

(2.3)

где  $\langle \varphi_n | \mathbf{H} | \varphi_{n'} \rangle$  – матрица гамильтониана  $\mathbf{H}$  размера  $(N+2) \times (N+2)$  в базисе  $\{|\varphi_n\rangle\}$ , элементы которой полностью задаются параметрами  $\varepsilon_n$  и  $V_{n,n\pm 1}$ . Решения системы (2.3) совместно с условием нормировки волновых функций носителя полностью определяет как матрицу  $\mathbf{C}$ , так и  $(N+2)$  собственных значений  $E_j$ .

Используя разложение  $|\varphi_0\rangle = \sum_{n=0}^{N+1} |h_n\rangle c_{j0}^*$ , получим:

$$|\Psi(t)\rangle = \mathbf{U}(t) |\varphi_0\rangle = \sum_j e^{-iE_j t/\hbar} |h_j\rangle c_{j0}^*$$

(2.4)

Амплитуда вероятности найти носитель заряда на доноре для  $t \geq 0$  равна  $\langle \varphi_0 | \Psi(t) \rangle = \sum_j |c_{0j}|^2 \exp(-iE_j t / \hbar)$ , а соответствующая вероятность  $P_0(t) = |\langle \varphi_0 | \Psi(t) \rangle|^2$ .

Аналогично амплитуда вероятности найти носитель на акцепторе для  $t \geq 0$  равна  $\langle \varphi_{N+1} | \Psi(t) \rangle = \sum_j c_{N+1,j} c_{j0}^* \exp(-iE_j t / \hbar)$ , и  $P_{N+1}(t) = |\langle \varphi_{N+1} | \Psi(t) \rangle|^2$ .

Эффективность (безразмерная скорость) переноса заряда между донором и акцептором, пропорциональная измеряемому в эксперименте Гизе отношению продуктов выхода реакций  $P_{GGG} / P_G$  как функции длины моста  $(A-T)_N$ , определяется как [8, 41]:

$$F = \left( \frac{\gamma_A}{\gamma_D} \right) \cdot \frac{W_A}{W_D}, \quad \text{где} \quad W_A = \int_0^\infty dt P_{N+1}(t) \quad \text{и} \quad W_D = \int_0^\infty dt P_0(t).$$

(2.5)

Результаты численного анализа полученных выражений с конкретным выбором модельных параметров представлены в разделе 3.1, а в разделе 3.2 проводится сравнение численных результатов с экспериментальными результатами Гизе и др. [21].

### 3. Результаты проведенных вычислений и сравнение их с экспериментом

#### 3.1. Результаты проведенных вычислений

Параметры модельного гамильтониана (2.1) можно разделить на две группы. Первая из них включает в себя относительные расстояния между энергетическими уровнями локальных состояний исходного базиса  $\{|\varphi_n\rangle\}$  и все прыжковые амплитуды  $V_{n,n\pm 1}$ . Эти вещественные параметры отвечают за унитарную динамику дырочного носителя и оценки их значений, согласующиеся с экспериментом, обсуждались в ряде работ [8, 41-43].

Представляется целесообразным воспользоваться этими оценками, а вторую группу параметров  $\gamma_n$ , отвечающих за эффекты затухания, рассматривать как подгоночные. Их значение можно найти, например, из согласования результатов модельного расчета согласно выражению (2.5) безразмерной скорости переноса  $F$  как функции  $N$  и экспериментальной зависимости для относительного выхода реакций, рис. 2.2.

Для достижения указанной выше цели большое число предполагаемых моделью параметров необязательно. Схематическое представление модели на рис.2.4 содержит следующий рецепт сокращения их числа. Уровни энергий локальных состояний дырки на доноре и акцепторе совпадают  $\varepsilon_0 = \varepsilon_{N+1}$  и приняты за начало отсчета. На ближайшем к донору сайте,  $n = 1$ , энергия дырки взята с затуханием, а именно  $\varepsilon_1 = \Delta E_B - i\gamma_1$ , а для всех следующих сайтов моста,  $n = 2, \dots, N$ , уровни вещественные,  $\varepsilon_n = \Delta E_B$ . Основываясь на работах [8, 41-43], полагаем: (1)  $\Delta E_B = 150 \text{meV}$ , (2) амплитуды перехода носителя между соседними сайтами моста одинаковы,  $V_B = 30 \text{meV}$ , и (3) амплитуды перехода дырки с донорного или акцепторного центра на ближайшие сайты моста, и наоборот, одинаковы:  $V_D = V_A = V = 90 \text{meV}$ . Значения параметров затухания на доноре  $\gamma_D$ , на акцепторе  $\gamma_A$  и на первом сайте моста  $\gamma_1$  остаются подгоночными. Важно подчеркнуть, что параметры модели независимы от длины  $N$  моста ( $A-T$ )<sub>N</sub>.

Следуя схеме, изложенной в разделе 2.3, определим матрицу гамильтониана в базисе локальных состояний дырочного носителя:

$$\mathcal{H} = (\mathcal{H}_{nn'}) = (\langle \varphi_n | \mathcal{H} | \varphi_{n'} \rangle) = \begin{pmatrix} \varepsilon_D & V & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ V & \varepsilon_1 & V_B & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & V_B & \varepsilon_2 & V_B & \ddots & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & V_B & \varepsilon_{N-1} & V_B & 0 \\ 0 & \dots & \dots & 0 & V_B & \varepsilon_N & V \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V & \varepsilon_A \end{pmatrix}, \quad C_j = \begin{pmatrix} \langle \varphi_0 | h_j \rangle \\ \langle \varphi_1 | h_j \rangle \\ \vdots \\ \langle \varphi_N | h_j \rangle \\ \langle \varphi_{N+1} | h_j \rangle \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Задача на собственные значения  $(\mathcal{H} - E_j)C_j = 0$ , где  $E_j$  – диагональная матрица  $E_j = E_j \hat{I}$ , а  $C_j$  – определенный в (3.1) вектор-столбец коэффициентов разложения  $\{c_{nj}\}$ , сводится к решению  $N+2$  систем однородных алгебраических уравнений с учетом условия нормировки  $\sum_n |c_{nj}|^2 = 1$ .

В выражении (2.5) для безразмерной скорости переноса заряда между донором и акцептором интегральные вероятности

$$W_A = \int_0^\infty P_A(t) dt \quad \text{и} \quad W_D = \int_0^\infty P_D(t) dt \quad (3.2)$$

определяются время-зависящими вероятностями нахождения носителя заряда на акцепторе и доноре соответственно:

$$P_A(t) = \left| \sum_{j=0}^{N+1} R_{DA}^j \exp \left[ -i(\bar{E}_j - i\Gamma_j)t / \hbar \right] \right|^2, \quad P_D(t) = \left| \sum_{j=0}^{N+1} R_{DD}^j \exp \left[ -i(\bar{E}_j - i\Gamma_j)t / \hbar \right] \right|^2, \quad (3.3)$$

где  $R_{DA}^j = c_{oj}^* \cdot c_{j,N+1}$  и  $R_{DD}^j = c_{oj}^* \cdot c_{j0}$  постоянны во времени, а  $\bar{E}_j$  и  $\Gamma_j$  – вещественная и мнимая части собственных значений  $E_j$  соответственно. После интегрирования с учетом того, что  $R_{AD}^{j'} = R_{DA}^{j'*}$ , получим:

$$W_A = \sum_{jj'=0}^{N+1} \frac{\hbar R_{DA}^j R_{DA}^{j'*}}{i(\bar{E}_j - \bar{E}_{j'} - i(\Gamma_j + \Gamma_{j'}))}, \quad W_D = \sum_{jj'=0}^{N+1} \frac{\hbar R_{DD}^j R_{DD}^{j'*}}{i(\bar{E}_j - \bar{E}_{j'} - i(\Gamma_j + \Gamma_{j'}))}. \quad (3.4)$$

Таким образом, при фиксированных значениях модельных параметров задача сводится к численному решению матричного уравнения на собственные значения и нахождению соответствующих коэффициентов разложения на множестве комплексных чисел. Для каждого набора значений параметров вычисления проводились для различных значений длины  $N$  аденин-тиминового моста искусственного ДНК.

### 3.2. Сравнение результатов модельных вычислений с экспериментальными данными

Вычисление безразмерной скорости переноса заряда, измеряемого в эксперименте как относительный выход реакции  $F$ , согласно выражениям (2.5), (3.2)-(3.4), производится согласно разделу 3.1. В то время как ряд модельных параметров фиксирован, оптимальные значения параметров затухания выводятся из согласования результатов вычислений и измерений относительного выхода реакции во всем интервале длин  $N$  аденин-тиминового моста  $(A-T)_N$ .

Результаты вычислений совместно с экспериментальными данными Гизе и др. [21] представлены на рис. 3.1; отметим, что значения  $F$  отложены в логарифмическом масштабе и выбраны следующие численные значения параметров затухания: на доноре  $\gamma_D = 0.08 \text{ meV}$ , на акцепторе  $\gamma_A = 40 \text{ meV}$  и на первом сайте моста, ближайшем к донору,  $\gamma_1 = 10 \text{ meV}$ . Можно видеть, что при таком выборе теоретические результаты находятся в хорошем согласии с экспериментом и верно отражают смену режима движения дырочного носителя при  $N=3$ . Действительно, сильная линейная зависимость  $\lg F$  от  $N$  при  $N \leq 3$  сменяется очень медленным падением  $F$  при  $N > 3$ . Подчеркивая здесь успешное применение модели Скуртиса-Нитцана, мы не затрагиваем вопрос о том, насколько хорошо модель дает количественное описание экспериментальных данных [21] при другом выборе модельных параметров. По нашему убеждению, на передний план выступает вопрос о том, каково физическое содержание модельных параметров, представляющих затухание.

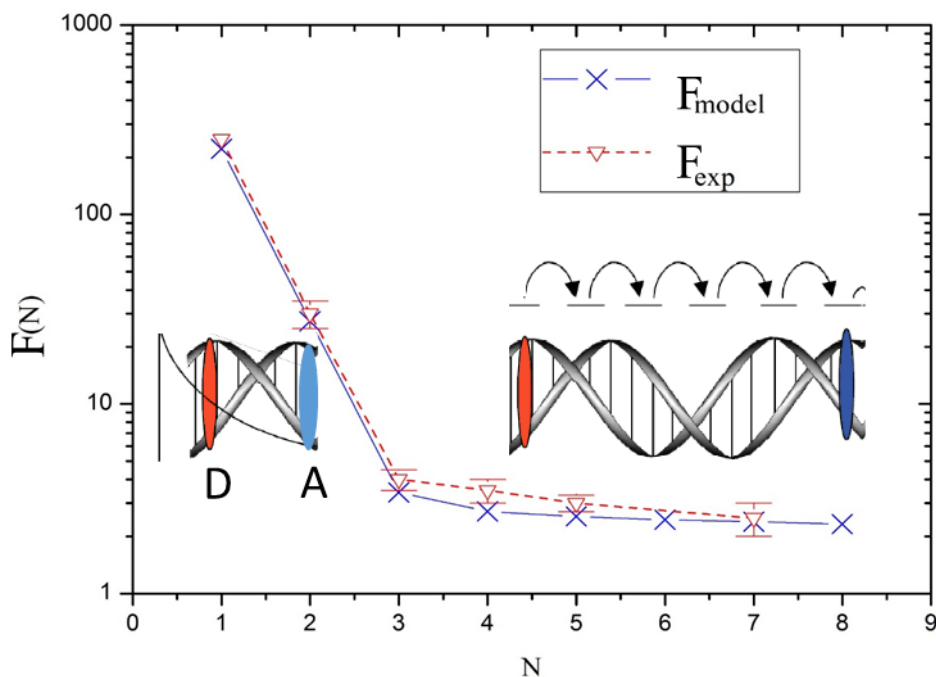


Рис. 3.1. Результаты модельных вычислений в сравнении с экспериментальными данными Гизе и др. [21]. На графике также помещены вставки схематически указывающие на доминирующий механизм переноса для коротких и длинных фрагментов ДНК.

Согласно современным представлениям квантовой теории транспорта заряженного носителя в молекулах [44], при  $N \leq 3$  реализуется когерентный квантовый процесс – туннелирование между двумя потенциальными ямами – донорным и акцепторным центрами, с виртуальным состоянием носителя под потенциальным барьером, сформированным коротким аденин-тиминным мостом  $(A-T)_N$ . При  $N > 3$  доминирующим становится некогерентный механизм диффузионного переноса заряда, который можно представить как процесс локализации носителя на сайте моста и последующего его прыжкового движения, преимущественно направленного от донора к акцептору. Глубокие причины, по которым относительно простая модель Скуртиса-Нитцана успешно описывает эксперимент и, в частности, включает в себя оба, когерентный и некогерентный, режимы движения носителя, заслуживают дальнейшего анализа, например, в обсуждаемом ниже контексте теории открытых квантовых систем.

## Заключение

Смену механизма движения дырочного носителя (частицы) в зависимости от длины фрагмента ДНК можно исследовать на основе различных подходов теории открытых квантовых систем [45]. Один из таких подходов

формулируется в рамках теории непрерывного измерения (мониторинга) состояния частицы со стороны окружающей среды. В рассматриваемом примере внешняя окружающая среда по отношению к частице формируется взаимодействующими с ней дополнительными степенями свободы. Это, прежде всего, различные колебания самой молекулы ДНК, а также движение полярных молекул раствора, динамические электрические поля которых подстраиваются под движение заряженной частицы и тем самым участвуют в эволюции ее квантового состояния.

Взаимодействие трактуется как процесс непрерывного измерения (мониторинга) состояния частицы со стороны окружения. В этом процессе происходит “считывание” информации о состоянии частицы и ее “запоминание” в форме определенных, квантовых или классических, состояний окружающей среды. Наличие в таком процессе одновременно квантовых и классических черт диктует новый тип описания динамики, который определяется заданием 1) гамильтониана частицы и 2) информации о ней, которая уходит (диссипирует) в окружение [46]. Развитый в предыдущих разделах подход, по существу, представляет собой один из вариантов такого описания, где диссипация представлена в виде набора феноменологических параметров затухания. При этом заново обоснованная и исследованная здесь модель Скуртиса-Нитцана [8] не содержит в себе рецепта для установления связи между динамикой частицы, свойствами окружающей среды и значениями параметров затухания. Модель имеет скорее эвристическую ценность и ее применение следует рассматривать как относительно простую иллюстрацию неунитарной диссипативной динамики переноса заряженного носителя в молекуле ДНК.

Различные теоретические трактовки открытых квантовых систем предлагают более конструктивные и содержательные подходы к данной проблеме. Ниже обсуждаются общие положения и некоторые детали одного из таких подходов в рамках теории иницированной окружением декогеренции состояния квантовой системы [46, 47]. Эволюция квантовой системы, взаимодействующей с окружением, может быть описана в терминах «состояний указателя» (pointer states), которым, в зависимости от режима (силы и продолжительности) взаимодействия и начального состояния объединенной системы, соответствуют разные измеримые характеристики, например, такие как энергия либо пространственное положение частицы. Происходящее в результате взаимодействия “считывание” информации о состоянии частицы и ее “запоминание” в форме определенных, квантовых или классических, состояний окружающей среды означает установление устойчивой корреляции между возможными состояниями в системе “частица–окружающая среда”. При этом измерение состояния среды позволяет наблюдателю судить о состоянии частицы. Долгоживущие корреляции в системе “частица–окружающая среда” и указывают на существование устойчивых “состояний указателя” – набора квантовых состояний (возможно, соответствующих базису гильбертова

пространства) частицы, наиболее предпочтительных для конкретного режима взаимодействия между частицей и данной средой. Установление корреляции сопровождается декогеренцией, а именно, происходящим за характерное время разрушением когерентности большинства квантовых суперпозиций, которые можно рассматривать как возможные начальные (до включения взаимодействия со средой) состояния частицы, так что в результате взаимодействия выживают только “состояния указателя”, формируя под себя окружающую среду.

Таким образом, взаимодействие с окружающей средой действует как динамический фильтр на пространство состояний выделенного квантового объекта, в нашем случае – дырочного носителя во фрагменте ДНК, выбирая только те из них, которые можно стабильно подготовить и наблюдать даже при наличии взаимодействия с окружающей средой. Исследованный в работах [48, 49] процесс выбора состояния через взаимодействие с окружающей средой назван суперотбором (superselection).

В свою очередь, индуцированные окружением декогеренция и суперотбор возникают из квантового запутывания (entanglement) состояний в результате взаимодействия в объединенной системе “квантовый объект–окружение”. Принимая, что объединенная система замкнута, ее унитарную эволюцию описывают гамильтонианом  $H = H_S + H_E + H_{int}$ , где  $H_S$  и  $H_E$  определяют внутреннюю динамику объекта и окружения соответственно, а  $H_{int}$  – их взаимодействие. Предполагается, с одной стороны, что возникающая в результате эволюции объединенной системы мера запутанности состояний ее частей и результат суперотбора, т.е. “состояния указателя”, можно проследить по взаимозависимости между формой начального состояния объединенной системы и конкретным видом гамильтониана взаимодействия  $H_{int}$  [47]. С другой стороны, возникающая в результате эволюции и растущая со временем (а также с увеличением константы взаимодействия) мера запутанности сопровождается также усилением эффектов декогеренции. И наоборот, меньшая мера запутанности, например возникающая на коротком временном интервале эволюции (или для слабых взаимодействий), уменьшает эффекты декогеренции.

По нашему убеждению, изложенные выше представления теории декогеренции, индуцированной непрерывным измерением (мониторингом) состояний частицы со стороны окружающей среды, могут быть положены в основу дальнейшего теоретического изучения движения дырочного носителя во фрагменте ДНК. На этом пути стоит ряд задач, включая, во-первых, формулировку адекватной модели с учетом наиболее существенных взаимодействий носителя со степенями свободы окружения, во-вторых, детальное описание в рамках выбранной модели процессов декогеренции и суперотбора состояний носителя и, наконец, сравнение полученных теоретических результатов с данными эксперимента. В этом контексте сценарий смены доминирующего механизма движения носителя, например, от

квантового туннелирования к некогерентным прыжкам, при изменении длины фрагмента ДНК может получить дополнительную проверку и более глубокую трактовку. С позиций модели Скуртиса-Нитцана представляет интерес установление количественной связи между модельными параметрами затухания и физическими характеристиками окружающей среды.

### **Библиографический список**

1. Watson J.D., Crick F.H.C. A structure for deoxyribose nucleic acid // *Nature*. 1953. - V.171. - P.737-738 –doi: <https://doi.org/10.1038/171737a0>
2. Eley D.D., Spivey D.I. Semiconductivity of organic substances. Part9 — Nucleic acid in the dry state // *Trans. Faraday Soc.* 1962. - V. 58. - P. 411-415 – doi: <https://doi.org/10.1039/TF9625800411>
3. Dutreix J., Wambersie A., Tubiana M. Introduction to radiobiology – London: CRC Press, 1990 – doi: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2184.1991.tb01162.x>
4. Frenkel K. Carcinogen-mediated oxidant formation and oxidative DNA damage // *Pharmacol. Ther.* 1992. - V. 53. - P. 127-166 – doi: [https://doi.org/10.1016/0163-7258\(92\)90047-4](https://doi.org/10.1016/0163-7258(92)90047-4)
5. Demple B., Harrison L. Repair of oxidative damage to DNA: enzymology and biology // *Annu. Rev. Biochem.* 1994. - V. 63. - P. 915-948 – doi: <https://doi.org/10.1146/annurev.bi.63.070194.004411>
6. Hall D.B., Holmlin R.E., Barton J.K. Oxidative DNA damage through long-range electron transfer // *Nature*. 1996. - V. 382. - P. 731-735 – doi: <https://doi.org/10.1038/382731a0>
7. Лахно В.Д., Винников А.В. Молекулярные устройства на основе ДНК // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша РАН. 2018 - N.137. -26с – doi: <https://doi.org/10.20948/prepr-2018-137>
8. Skourtis S., Nitzan A. Effects of initial state preparation on the distance dependence of electron transfer through molecular bridges and wires // *J. of Chem. Phys.* 2003. - V. 119. - P. 6271-6276- doi: <https://doi.org/10.1063/1.1601597>
9. Halliwell B., Gutteridge J. M. C. Free Radicals in Biology and Medicine: Oxford University Press: Oxford, 1999 – doi: [10.1093/acprof:oso/9780198717478.001.0001](https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198717478.001.0001)
10. Sies H., Schulz W. A., Steenken S. Adjacent Guanines as Preferred Sites for Strand Breaks in Plasmid DNA Irradiated with 193 nm and 248 nm UV laser light // *Photochem. Photobiol. B* 1996, 32, 97-102 – doi: [https://doi.org/10.1016/1011-1344\(95\)07192-X](https://doi.org/10.1016/1011-1344(95)07192-X)
11. Wolf P., Jones G. D. D., Candeias L. P., O’Neil P. Introduction of Strand Breaks in Polynucleotides and DNA by Sulfate Radical Anion: Role of Electron Loss Centres as Precursors of Strand Breakage // *Int. J. Radiat. Biol.* 1993. – V.64- P.7-18 – doi: <https://doi.org/10.1080/09553009314551061>
12. Sugiyama H., Saito I. Theoretical Studies of GC-Specific Photocleavage of DNA via Electron Transfer: Significant Lowering of Ionization Potential and

- 5'-Localization of HOMO of Stacked G Bases in B-Form DNA // *J. Am. Chem. Soc.* 1996.-V. 118 – P.7063-7068 - doi: <https://doi.org/10.1021/ja9609821>
13. Saito I., Nakamura T., Nakatani K., et al. Mapping of the Hot Spots for DNA Damage by One-Electron Oxidation: Efficacy of GG Doublets and GGG Triplets as a Trap in Long-Range Hole Migration // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. – V. 120.-P. 12686-12687 – doi: <https://doi.org/10.1021/ja981888i>
  14. Brun A.M., Harriman A.J. Dynamics of electron transfer between intercalated polycyclic molecules: effect of interspersed bases // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 3656-3660. – doi: <https://doi.org/10.1021/ja00036a013>
  15. Mead T.J., Kayem J.F. Electron Transfer through DNA: Site- Specific Modification of Duplex DNA with Ruthenium Donors and Acceptors // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. - V. 34. - P. 352-354. – doi: <https://doi.org/10.1002/anie.199503521>
  16. Draganescu A., Tullius T.D. Targeting of nucleic acids by iron complexes // *Metal Ions in Biological Systems: V. 33: Probing of Nucleic Acids by Metal Ion Complexes of Small Molecules.* CRC Press, 1996. Chap. 15. - P.453-484. – PMID 8742852
  17. Murphy C.J., Arkin M.A., Jenkins Y. et al. Long-range photoinduced electron transfer through a DNA helix // *Science.* 1993. V. 262. P. 1025-1029. – doi: [10.1126/science.7802858](https://doi.org/10.1126/science.7802858)
  18. Brun A.M., Harriman A. Energy- and electron-transfer processes involving palladium porphyrins bound to DNA // *J. Am. Chem. Soc.* 1994.-V. 116.- P. 10383-10393. – doi: [10.1021/ja00102a004](https://doi.org/10.1021/ja00102a004)
  19. Harriman A. Electron Tunneling in DNA. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999.- V. 38.- P. 945-949. - doi: [10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990401\)38:7<945::AID-ANIE945>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990401)38:7<945::AID-ANIE945>3.0.CO;2-S)
  20. Boon E.M., Barton J.K. Charge transport in DNA // *Curr. Opin. Struct. Biol.* 2002. - V.12.- P. 320-329. – doi: [10.1016/s0959-440x\(02\)00327-5](https://doi.org/10.1016/s0959-440x(02)00327-5)
  21. Giese B., Amaudrut J., Köhler A.K., Spormann M., Wessely S. Direct observation of hole transfer through DNA by hopping between adenine bases and by tunneling // *Nature.* 2001. V. 412. P. 318-320. – doi: <https://doi.org/10.1038/35085542>
  22. Giese B. Long-distance charge transport in DNA: the hopping mechanism // *Acc. Chem. Res.* 2000. V. 33. P. 631-636. – doi: <https://doi.org/10.1021/ar990040b>
  23. Porath D, Bezryadin A., de Vries S., Dekker C. Direct measurement of electrical transport through DNA molecules // *Nature.* 2000. V. 403. P. 635-638. – doi: <https://doi.org/10.1038/35001029>
  24. Shigematsu T., Shimotani K., Manabe C., Watanabe H., Shimizu M. Transport properties of carrier-injected DNA // *J. Chem. Phys.* 2003. -V. 118. P. 4245-4252. – doi: <https://doi.org/10.1063/1.1541608>



25. Storm A.J., van Noort J., de Vries S., Dekker C. Insulating behavior for DNA molecules between nanoelectrodes at the 100 nm length scale // *Appl. Phys. Lett.* 2001. - V. 79. - P. 3881-3883. – doi: <https://doi.org/10.1063/1.1421086>
26. Yoo K.H., Ha D.H., Lee J.O., Park J.W., Kim J. et al. Electrical conduction through poly(dA)-poly(dT) and poly(dG)-poly(dC) DNA molecules // *Phys. Rev. Lett.* 2001. - V. 87. - P. 198102/1-198102/4. – doi: [10.1103/PhysRevLett.87.198102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.198102)
27. Li C.-Z., Long Y.-T., Kraatz H.-B., Lee J.S. Electrochemical Investigations of M-DNA Self-Assembled Monolayers on Gold Electrodes // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 2291-2296 – doi: <https://doi.org/10.1021/jp026792w>
28. Wetting S.D., Wood D.O., Lee J.S. Thermodynamic investigation of M-DNA: a novel metal ion–DNA complex // *Journal of Inorganic Biochemistry.* 2003. - V. 94. -P. 94-99. - doi: [10.1016/s0162-0134\(02\)00624-4](https://doi.org/10.1016/s0162-0134(02)00624-4)
29. Cuniberti G., Richter K., Fagas G. (Eds.) *Introducing Molecular Electronics. Lecture Notes in Physics 680.*- Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2005. – doi: [https://doi.org/10.1007/3-540-31514-4\\_1](https://doi.org/10.1007/3-540-31514-4_1)
30. Petrov E. G., Zelinsky Ya. R. and May V. Bridge Mediated Electron Transfer: A Unified Description of the Thermally Activated and Superexchange Mechanisms // *J. Phys. Chem. B.* 2002. –V. 106. –P. 3092-3102. – doi: <https://doi.org/10.1021/jp013427g>
31. Segal D. and Nitzan A., Davis W.B., Wasielewski M.R., and Ratner M.A. Electron Transfer Rates in Bridged Molecular Systems 2. A Steady-State Analysis of Coherent Tunneling and Thermal Transitions // *J. Phys. Chem. B.* 2000. – V. 104, - P. 3817-3829. – doi: <https://doi.org/10.1021/jp993260f>
32. Alicki R. and Lendi K. *Quantum Dynamical Semigroups and Applications // Lect. Notes Phys.* - Berlin Heidelberg: Springer, 2007, P. 717. – doi: [10.1007/3-540-70861-8](https://doi.org/10.1007/3-540-70861-8)
33. Weiss E.A., Katz G., Goldsmith R.H., Wasielewski M.R., and Ratner M.A. Electron transfer mechanism and the locality of the system-bath interaction: A comparison of local, semilocal, and pure dephasing models // *J. Chem. Phys.* 2006. – V. 124, -P. 074501. – doi: <https://doi.org/10.1063/1.2168457>
34. Lakhno V.D. Sequence Dependent Hole Evolution in DNA // *J. Biol. Phys.* 2004. – V. 30, - P. 123–138. – doi: [10.1023/B:JOBP.0000035844.35839.60](https://doi.org/10.1023/B:JOBP.0000035844.35839.60)
35. Datta S. *Quantum Transport: Atom to Transistor.* — Cambridge University Press, 2005. — P. 404. - doi: <https://doi.org/10.1017/CBO9781139164313>
36. Ryndyk D.A., Gutierrez R., Song B. and Cuniberti G. Green function techniques in the treatment of quantum transport at the molecular scale // *Energy Transfer Dynamics in Biomaterial Systems, Springer Series in Chemical Physics 93,* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. – doi:[10.1007/978-3-642-02306-4\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-642-02306-4_9)
37. Kilgour M. and Segal D. Charge transport in molecular junctions: From tunneling to hopping with the probe technique // *J. Chem. Phys.* 2015. –V.143, - P. 024111. –doi: <https://doi.org/10.1063/1.4926395>

38. Hawke L.G.D., Kalosakas G., Simserides C. Electronic parameters for charge transfer along DNA // *Eur. Phys. J. E.* 2010. - V. 32, - P. 291–305. - doi: 10.1140/epje/i2010-10650-y
39. Rengifo E., Murillo G., Arce J. C. Modeling the bandstructures of B-DNA base stacks // *J. Appl. Phys.* 2013. - V.113, - P. 173703. - doi: <https://doi.org/10.1063/1.4803489>
40. Meggers E., Michel-Beyerle M.E., and Giese B. Sequence Dependent Long Range Hole Transport in DNA // *J. Am. Chem. Soc.* 1998, -V.120, -P. 12950-12955. – doi: <https://doi.org/10.1021/ja983092p>
41. Bixon M., Jortner J. Long-range and very long-range charge transport in DNA // *Chemical Physics.* 2002. –V. 281. –P. 393–408. – doi: 10.1016/S0301-0104(02)00495-0
42. 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: <https://doi.org/10.20948/prepr-2018-77>
43. Voityuk A., Rosch N., M. Bixon, J. Jortner. Electronic Coupling for Charge Transfer and Transport in DNA // *J. Phys. Chem. B.* 2000. – V. 104. - P. 9740-9745. - doi: <https://doi.org/10.1021/jp001109w>
44. May V., Kuhn O. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems.* – Wiley-VCH, 2004.- ISBN: 978-3-527-40732-3
45. Петруччионе Ф., Бройер Х.-П. *Теория открытых квантовых систем.* - Москва Ижевск: Ин-т компьютер. исслед., Регуляр. и хаот. динамика, 2010. – 824 с.- ISBN: 978-5-93972-774-7
46. Менский М.Б. Явление декогеренции и теория непрерывных квантовых измерений // *УФН.* 1998. – т. 168. № 9. – с.117-135. - doi: <https://doi.org/10.3367/UFNr.0168.199809e.1017>
47. Schlosshauer M., *Quantum Decoherence.* // *Physics Reports.* 2019. – V. 831. - P. 1-57. – doi: 10.1016/j.physrep.2019.10.001
48. Zurek W. H. Pointer basis of quantum apparatus: Into what mixture does the wave packet collapse? // *Phys. Rev. D.* 1981. –V. 24. –P. 1516-1525. - doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevD.24.1516>
49. Zurek W. H. Environment-induced superselection rules // *Phys. Rev. D.* 1982. –V. 26. - P. 1862-1880.- doi: 10.1103/PhysRevD.26.1862

## Оглавление

Введение .....	3
1. Экспериментальные и теоретические исследования транспорта заряда в ДНК .....	4
1.1. Экспериментальные исследования движения заряда.....	4
1.2. Теоретические модели описания движения заряда в молекуле ДНК.....	6
2. Транспорт заряда в модели Скуртиса-Нитцана и ее численный анализ .....	10
2.1. Эксперимент Гизе .....	10
2.2. Формулировка модели Скуртиса-Нитцана.....	13
2.3. Решение временного уравнения Шредингера и скорость переноса заряда в ДНК.....	15
3. Результаты проведенных вычислений и сравнение их с экспериментом .....	16
3.1. Результаты проведенных вычислений .....	16
3.2. Сравнение результатов модельных вычислений с экспериментальными данными .....	18
Заключение.....	19
Библиографический список.....	22