

Компьютерное моделирование переноса заряда в молекуле ДНК в рамках простой модели открытой квантовой системы

Сюракшин А.В.^{* 1}, Лахно В.Д.^{† 2}, Юшанхай В.Ю.^{‡ 3,4}

¹Естественнонаучный институт, Самарский национальный исследовательский университет им. С.П. Королева, Самара, Россия

²Институт математических проблем биологии РАН – филиал Института прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, Пуцино, Россия

³Лаборатория теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова, ОИЯИ, Дубна, Россия

⁴Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

Аннотация. Исследована предложенная ранее Скуртисом и Нитцаном и обобщенная в данной работе квантово-статистическая модель переноса заряда по фрагменту искусственного ДНК. В рамках предлагаемой модели проведено численное моделирование транспорта заряженного носителя с учетом двух различных диссипативных процессов, включая захват носителя окружающей средой и декогеренцию его квантово-волнового движения за счет воздействия со стороны стохастических полей окружения. Взаимодействие носителя с окружением регулируется небольшим набором феноменологических параметров численные значения которых варьируются в процессе моделирования. Наблюдаемые характеристики движения заряда по молекуле ДНК сравниваются с решением квантового основного уравнения Коссаковского–Линдблада–Глаубера–Сударшана (далее уравнение Линдблада) для матрицы плотности носителя с использованием программы Lindblad MPO Solver. Полученные в этом подходе результаты численного анализа модели согласуются с экспериментальными наблюдениями и демонстрируют два режима движения заряженного носителя, предположительно – туннельный и прыжковый, в коротких и длинных фрагментах ДНК, соответственно. В заключении кратко обсуждаются основные концепции теории непрерывного измерения, 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, уравнение Линдблада.

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 π -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

^{*}asyurakshin@gmail.com

[†]lak@impb.ru

[‡]yushankh@theor.jinr.ru

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 расширенная версия предложенной ранее Скуртисом и Нитцаном [8] квантово-статистической модели переноса заряда по фрагменту ДНК с варьируемой длиной N . В качестве конкретного объекта применения этой модели рассмотрена искусственно созданная цепочка ДНК-олигонуклеотида с однородным фрагментом, составленным из N одинаковых аденин-тиминовых пар. Фрагмент заключен между гуанин-цитозиновыми концевыми участками, которые для заряженного (дырочного) носителя играют роль донорного и акцепторного центров. Расширенная версия модели рассматривается в рамках теории открытой квантовой системы “заряженный носитель в ДНК + окружающая среда”. При этом структура окружающей среды не уточняется, а ее воздействие на движение дырочного носителя учтено посредством двух различных диссипативных процессов, включая, (а) захват носителя окружающей средой и (б) декогеренцию его квантово-волнового движения за счет воздействия со стороны стохастических полей окружения. Исходный гамильтониан модели представлен в базисе дырочных состояний, локализованных на внутренних аденин-тиминовых парах оснований и на концевых гуанин-цитозиновых участках ДНК фрагмента, а диссипативное взаимодействие носителя с окружающей средой характеризуется небольшим набором феноменологических параметров. В этом базисе определен также одночастичный оператор плотности $\rho(t)$, временная эволюция которого описывает движение носителя. С использованием программы Lindblad MPO Solver [9] численные решения уравнения Линдблада для оператора плотности $\rho(t)$ найдены в широкой области значений модельных параметров. На заключительном этапе из анализа решений формулируется вывод, что для определенной области значений своих параметров, модель дает описание двух режимов движения заряженного носителя, предположительно – туннельного и прыжкового, во фрагментах ДНК с различной длиной. Такое поведение согласуется с результатами экспериментальных измерений скорости переноса заряда как функции числа N аденин-тиминовых пар в цепочке ДНК-олигонуклеотида. В Заключении подчеркнута эвристическая ценность модели и возможность ее обобщения в рамках теории непрерывных квантовых измерений с привлечением концепций декогеренции и суперотбора в открытых квантовых системах.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ДНК

1.1. Различные экспериментальные подходы к изучению транспорта заряда

Миграция электронов на большие расстояния через ДНК, впервые рассмотренная в работе [2], до сих пор привлекает внимание многих исследователей [10–12].

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 [13] и ультрафиолетового излучения [14, 15]. 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 (А) 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) [13]. Под воздействием УФ-излучения [14] и в присутствии определенных окислителей [15] первой стадией процесса окисления является образование катиона радикала гуанина ($\dot{G}^+$). Так как GG и GGG последовательности имеют более низкие потенциалы ионизации, чем одиночные G [16], положительный заряд может мигрировать из одиночного кластера G^+ в GG и GGG при переносе электронов на большие расстояния вдоль ДНК [17]. Известно, что мутации происходят преимущественно в G кластерах. Это очень опасно, поскольку гены-супрессоры раковой опухоли, а также протоонкогены гас человека содержат последовательности GG. Мутации в этих кодонах усиливают канцерогенез.

В первых экспериментах по переносу заряда ДНК [18], 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 [19, 20], в которых расстояние переноса составляло 27.2 Å, 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 ~ 37 Å, что составляет 11 нуклеотидных пар, разделяющих донор и акцептор, проведенных группой под руководством Ж. Бартон [21]: увеличение расстояния переноса почти в два раза по сравнению с экспериментами [19, 20] привело к росту скорости переноса на три порядка. Последующие эксперименты [22, 23] 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 [24].

Основополагающими в определении закономерностей переноса заряда в ДНК стали эксперименты, проведенные Гизе с сотрудниками [25, 26]. В этих работах было показано, что электронные вакансии – дырки, возникающие в полинуклеотидной цепи, совершают движение между гуаниновыми основаниями, поскольку эти основания обладают наинизшим 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 [27], 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 [28] 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 [29], 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 [30–32], 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 [25, 26] 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 [28] измерялся ток в трехконтактном устройстве, образованном с участием атомного силового микроскопа из двух параллельных углеродных нанотрубок, соединенных мостиком – молекулой ДНК. В ином подходе [33] 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. Экспериментальные исследования группы Гизе

Исследования процессов окислительного стресса и воздействия ультрафиолетового излучения на молекулу ДНК инициировали эксперимент, проведенный Гизе с соавторами [25, 26]. 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 [16] положительный заряд мигрирует по ДНК к ним от ($\dot{G}^+$). Авторы измерили эффективность передачи заряда между гуанинами, разделенными аденин-тиминовыми (A-T)_N 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) Инъекция заряда в основание ДНК; (3) Миграция заряда через ДНК; (4) Обнаружение заряда.

Для реализации эксперимента Гизе с сотрудниками разработали процедуру, которая позволила осуществить сайт-селективное окисление одиночных оснований G. Для этого на нити ДНК с радиоактивной меткой инициировали образование 4'-ацилированного дезоксигуанозиды (этап 1 на рис. 1.1) присоединением радикала. Затем осуществляли фотолиз с образованием заряда на дезоксирибозе (этап 2 на рис. 1.1). На третьем этапе за счет квантового туннелирования происходила инъекция заряда (CI) в соседний гуанин G₂₂. Перенос дырочного заряда из G₂₂, который играет роль донора, в GGG, являющийся акцептором, через (A-T)_N фрагмент (процесс из этапов 3 в 4 на рис. 1.1) является объектом нашего последующего математического описания.

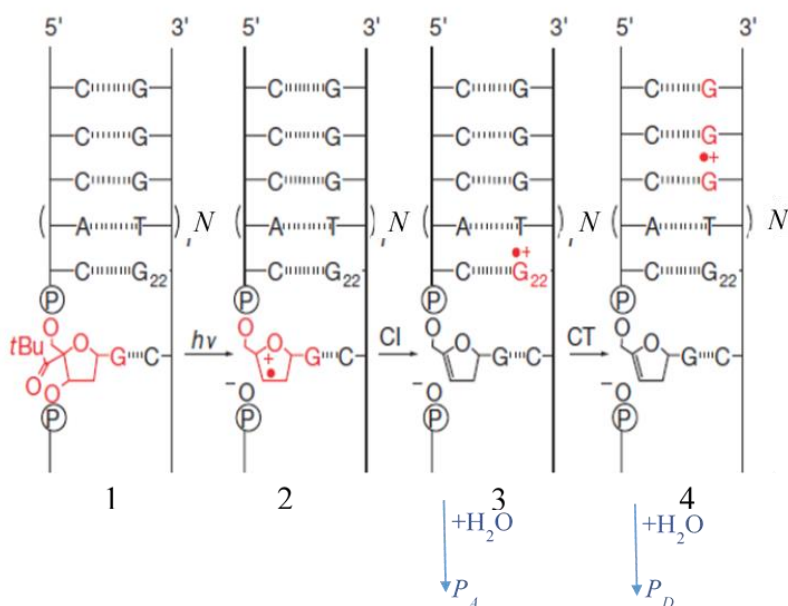


Рис. 1.1. Схема инжекции и транспорта заряда, реализованная в экспериментах Гизе [25]. 1. Образование 4'-ацелированного дезоксигуанозид-трифосфата, присоединением радикала; 2. Фотолиз с образованием заряда на дезоксирибозе; 3. Инжекция заряда (CI) в соседний гуанин G₂₂ (за счет квантового туннелирования); 4. Транспорт заряда (CT) из G₂₂ (донора) в GGG (акцептор) через (AT)_N.

Для того чтобы создать движущую силу процесса переноса заряда, Гизе использовал в качестве акцептора дырочного носителя 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 1.1 зависимость КПД передачи заряда, определяемый через отношение продуктов выхода реакции, от длины N аденин-тиминового моста.

Данные на рисунке 1.2 показывают, что эффективность переноса заряда, измеряемая отношением P_{GGG}/P_G , падает в 8 раз для каждой дополнительной А-Т пары оснований на коротких (А-Т)_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. 1.2). С дальнейшим удлинением последовательности (А-Т)_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 прыжкового движения носителя между соседними (А-Т) парами в длинных (А-Т)_N последовательностях, причем аденины участвуют в качестве носителей заряда (А-прыжок) [25, 26].

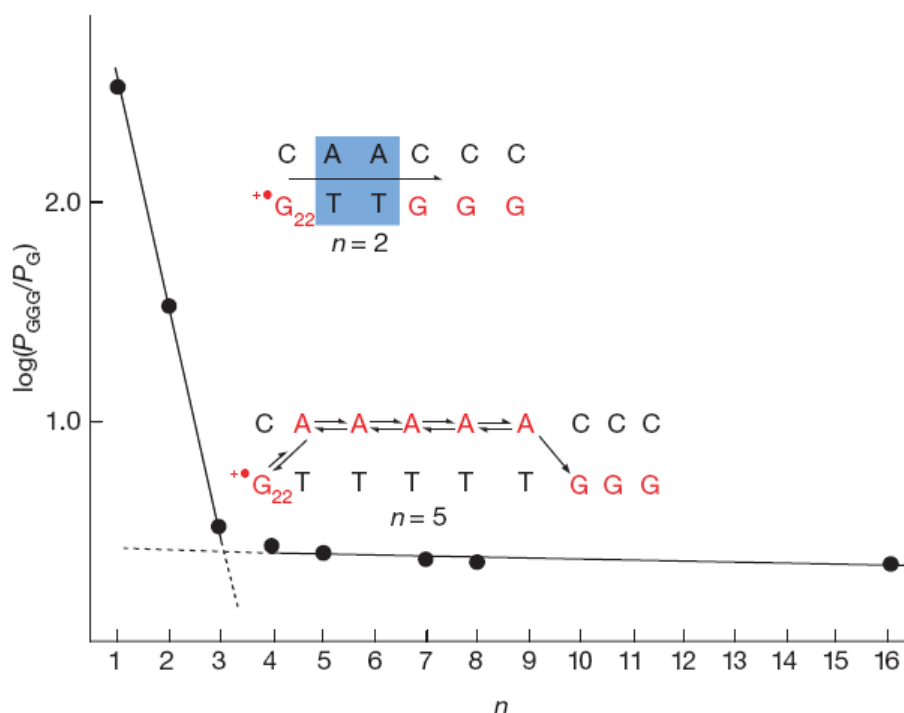


Рис. 1.2. На рисунке изображена зависимость логарифма отношения вероятности нахождения электрона на GGG-кластере от вероятности нахождения на начальном G_{22} сайте в зависимости от длины (обозначенного на графике как n) фрагмента $(A-T)_n$. Точками воспроизведены экспериментальные данные, сплошной линией показан характер зависимости. Каждая точка является результатом трижды проведенного эксперимента с точностью 10–20 % [25].

Переключение механизмов происходит из-за значительного уменьшения скорости туннелирования с увеличением расстояния (см. быстрое падение при малых N на рис. 1.2). 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 (А-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 (но не надбарьерный!) многостадийный процесс квантовых прыжков, при котором промежуточные адениновые основания последовательно вовлечены 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.

Как отмечают Гизе и др. [25, 26], 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 pH 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 pH 7, чем при pH 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. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ДНК

2.1. Теоретические подходы к описанию движения заряда

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 [34, 35] и взаимодополняющие друг друга методы теоретического анализа. К ним следует отнести подходы, базирующиеся на основном кинетическом уравнении для матрицы плотности в форме Редфильда [36] и Линдблада [37, 38], а также методы, основанные на численных решениях квантовых моделей [39–41], учитывающих эффекты многочастичного взаимодействия заряженного носителя с колебаниями молекулы и, возможно, с другими степенями свободы окружения.

Особое место занимают методы Ландауэра – Буттикера [42] и неравновесных функций Грина [43]. 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 [44]. 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 [43].

Эффективный одночастичный подход, предложенный Скуртисом и Нитцаном [8], основан 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 ε_n (энергий ионизации) пар нуклеотидных оснований и квантовыми амплитудами $V_{nn'}$ перехода заряженной частицы между соседними парами оснований вдоль молекулы ДНК; учет диссипации имитируется посредством мнимых частей γ_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 π -орбиталей, принадлежащих атомам азота и углерода нуклеотидных оснований (см. рис. 2.1).

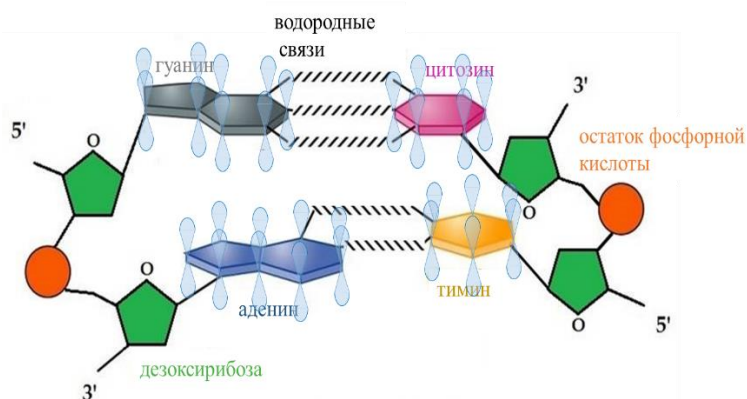


Рис. 2.1. Перекрывающиеся π -орбитали атомов углерода и азота азотистых оснований образуют «пути» движения заряда по ДНК.

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

$$|\Phi_{MO}(\mu)\rangle = \sum_i a_{i\mu} |\pi_{at}(i)\rangle \quad (2.1)$$

Здесь μ — квантовое число, нумерующее молекулярную орбиталь (МО) с соответствующей собственной энергией E_μ , 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 (2.1) пары оснований в зависимости от ее позиции во фрагменте ДНК. Из вычислений следует [45, 46], что спектр энергий E_μ подразделяется на две группы, как показано на рисунке 2.2.

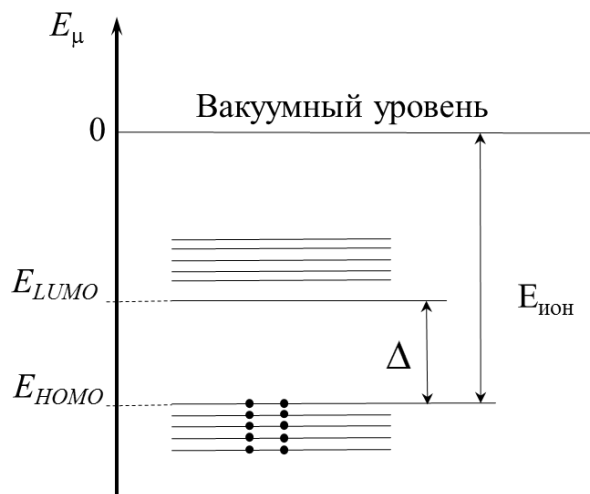


Рис. 2.2. Схематически изображен энергетический спектр молекулярных орбиталей нуклеотидной пары. Нижняя группа уровней занята электронами, верхняя группа уровней свободна. E_{HOMO} – уровень верхней занятой молекулярной орбитали, E_{LUMO} – уровень нижней свободной молекулярной орбитали. Энергия ионизации $E_{ион}$ (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 $\Delta = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ равна разности энергии низшей незанятой орбитали (LUMO) и энергии высшей полностью заполненной орбитали (HOMO). 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 HOMO. Движение дырки происходит по уровням HOMO 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 [47]. Оба механизма обсуждены в разделе 1.2.

2.2. Формулировка модели Скуртиса – Нитцана и ее обобщение

Для описания основных характеристик движения дырочного носителя в ДНК – скорости переноса заряда и выхода реакции, измеряемых в эксперименте Гизе и др. [25, 26], 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 $(A-T)_N$ из N аденин-тиминовых пар оснований, который, в свою очередь, соединен с акцептором A, являющимся кластером $(G-C)_3$ (рис. 2.3).

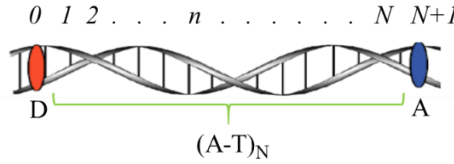


Рис. 2.3. Схематичное изображение структуры квантовой модели Скуртиса – Нитцана [8]: выделены донорные и акцепторные центры ДНК, между которыми находится аденин-тиминный участок $(A-T)_N$, являющийся мостом, по которому осуществляется движение носителя заряда.

В рамках модели дырочный носитель движется по эффективным узлам (сайтам), нумерация которых представлена на рисунке 2.3. Так, $n=0$ и $n=N+1$ отвечают донорному и акцепторному центрам, а $n=1, 2, \dots, N$ – одинаковым парам 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 энергией ε_n . Соответствующая диаграмма энергетических уровней представлена на рисунок 2.4.

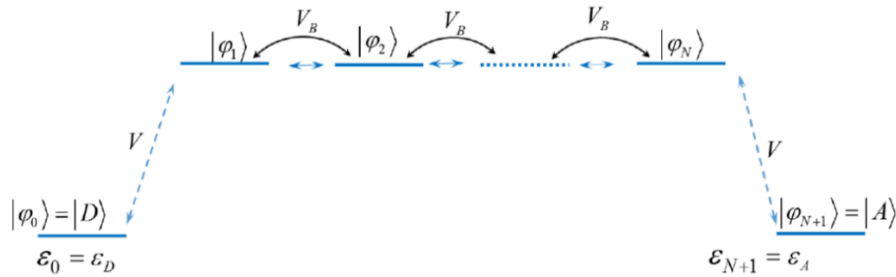


Рис. 2.4. Диаграмма энергетических уровней модели Скуртиса – Нитцана. $|D\rangle(|A\rangle)$ – состояния дырочного носителя на доноре (акцепторе), $|\varphi_n\rangle (n=1 \div N)$ – состояние носителя заряда на n -ой (A-T)-паре моста.

Амплитуда перехода носителя между соседними сайтами моста обозначена как V_B , а между донором (акцептором) и мостиковым сайтом – как V . 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:

$$H = \sum_{n=0}^N \left[\varepsilon_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| + V_{n,n+1} (|\varphi_n\rangle \langle \varphi_{n+1}| + |\varphi_{n+1}\rangle \langle \varphi_n|) \right] \quad (2.2)$$

Параметры модельного гамильтониана (2.2) 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 $V_{n,n\pm 1}$. Указанные вещественные параметры отвечают за унитарную динамику дырочного носителя в ДНК и оценки их значений обсуждались в ряде работ [8, 48–50]. Принятые в следующем разделе репрезентативные значения модельных параметров гамильтониана согласуются с этими работами.

В первоначальной формулировке модели [8] не учитываются колебательные степени свободы самой молекулы ДНК и стохастические поля ее окружения, а процессы диссипации всецело связываются с процессом захвата заряженного носителя окружающей средой. Захват учитывается посредством феноменологических параметров, а именно, мнимых частей γ_n локальных энергий ε_n , которые составляют вторую группу

параметров и рассматриваются как подгоночные. Их значение можно найти (см. [8, 50], а также следующий раздел), из согласования результатов модельного расчета безразмерной скорости переноса F как функции N и экспериментальной зависимости для относительного выхода реакций, рисунок 1.2. При этом предполагается, что скорость захвата γ_A на акцепторном центре доминирует над более слабым захватом носителя на мостиковых сайтах. После захвата носитель выбывает из системы “донор-мостик-акцептор” и, таким образом, полная вероятность его обнаружения в системе со временем стремится к нулю.

Применительно к эксперименту Гизе и др., в нашей предыдущей работе [50] квантовое состояние $|\Psi(t)\rangle$ заряженного носителя с начальным условием $|\Psi(0)\rangle = |\varphi_0\rangle = |D\rangle$, отвечающим первоначальной полной локализации носителя на донорном центре, представлено как решение временного уравнения Шредингера с неэрмитовым, при $\gamma_n \neq 0$, гамильтонианом (2.2). Найдены численные значения минимального набора скоростей захвата, а именно, на акцепторе γ_A , доноре γ_D , и на первом сайте моста, ближайшем к донору, γ_1 , при которых теоретические результаты находятся в согласии с экспериментом и отражают смену режима движения дырочного носителя при $N = 3$. В этом подходе параметр γ_D на донорном центре позволяет также масштабировать безразмерную скорость переноса F .

Изучаемая проблема представляет собой пример динамики открытой квантовой системы [51]. Более полное и последовательное описание неунитарной эволюции открытых систем, взаимодействующих с окружающей средой, достигается посредством решения квантового уравнения Лиувилля для матрицы плотности системы с учетом диссипативных процессов. На этом пути, если динамика окружения характеризуется быстрыми флуктуациями и не обладает долговременной памятью, т.е. реализуется марковский предел, то в основу описания динамики квантовой системы можно положить уравнение Линдблада [37, 38, 51]. Такой подход к интересующей нас проблеме развит в следующем разделе, что открывает также возможности для обобщения сформулированной выше модели, включив в рассмотрение, наряду с процессом захвата, дополнительный канал диссипации, а именно, процесс дефазировки квантового движения носителя за счет его взаимодействия со стохастическими, например, тепловыми флуктуациями окружения. Мы ограничимся марковским пределом пренебрежимо малых времен корреляции дефазирующих возмущений по сравнению с другими временами характеризующими перенос заряда по участку ДНК между донорным и акцепторными центрами.

3. УРАВНЕНИЕ ЛИНДБЛАДА И РЕЗУЛЬТАТЫ СРАВНЕНИЯ ЕГО МОДЕЛЬНЫХ РЕШЕНИЙ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ ГРУППЫ ГИЗЕ

В этом разделе модельный гамильтониан (2.2) и уравнение Линдблада удобно записать в кубитном представлении с помощью матриц Паули $\sigma_n^{\pm}$ и σ_n^z . Одночастичное описание транспорта дырочного (или электронного) носителя с сохранением его спина позволяет установить для операторов проектирования $|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$ и межсайтовых прыжков $|\varphi_{n\pm 1}\rangle\langle\varphi_n|$ прямое соответствие

$$|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = \frac{1}{2}(1 + \sigma_n^z); \quad |\varphi_{n\pm 1}\rangle\langle\varphi_n| = \sigma_{n\pm 1}^+ \sigma_n^-, \quad (3.1)$$

и получить гамильтониан в следующей форме

$$H = \frac{\Delta}{2} (\sigma_0^z + \sigma_{N+1}^z) + \sum_{n=0}^N V_{n,n+1} (\sigma_n^+ \sigma_{n+1}^- + \sigma_{n+1}^+ \sigma_n^-) \quad (3.2)$$

Одинаковые уровни ε_n сайтов $(A-T)_N$ моста здесь фиксированы на нуле, а аргументированный в предыдущем разделе выбор параметров гамильтониана представлен следующими значениями (в единицах $J = 15$ мэВ):

$$\Delta = \varepsilon_D = \varepsilon_A = -12; \quad V_{01} = V_{N,N+1} = V = 6; \quad V_{n,n+1} = V_B = 2, \quad n = 1, \dots, N-1; \quad (3.3)$$

Использованные здесь дополнительные обозначения V и V_B для амплитуд перескока обозначены на рисунке 2.4.

Временная эволюция одночастичной матрицы плотности $\rho(t)$ заряженного носителя диктуется унитарной динамикой с гамильтонианом (3.2) и двумя процессами диссипации, захвата и дефазировки, управляемыми операторами $D_1[\rho]$ и $D_2[\rho]$, соответственно, в правой части уравнения Линдблада

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] + D_1[\rho] + D_2[\rho] \quad (3.4)$$

$$D_1[\rho] = \sum_{n=0,1,N+1} \gamma_n \left(\sigma_n^+ \rho \sigma_n^- - \frac{1}{2} \{ \sigma_n^+ \sigma_n^-, \rho \} \right), \quad D_2[\rho] = g \sum_{n=1}^N (\sigma_n^z \rho \sigma_n^z - \rho) \quad (3.5)$$

В данной работе исследованы две версии модели, а именно:

(I) с диссипатором $D_1[\rho]$ установленным в полном соответствии с первоначальной формулировкой модели Скуртиса – Нитцана, которая обсуждена в предыдущем разделе и предполагает $D_2[\rho] = 0$. Согласно этой версии захват носителя с последующим его уходом из системы в окружающую среду происходит в основном на акцепторе, $n = N + 1$, и в окрестности донора, $n = 1$ и 0 , со скоростями γ_A , γ_1 и γ_D , соответственно, как это отражено в $D_1[\rho]$;

(II) также с дополнительно включенными процессами дефазировки (потери когерентности), $D_2[\rho] \neq 0$, за счет воздействия стохастических полей окружения на движение заряженного носителя. В данной модели это воздействие, осуществляемое на каждом сайте $(A-T)_N$ моста независимо, но с одинаковой интенсивностью $\sim g$, обычно связывают с потерей когерентности волновых свойств носителя.

В рамках обозначенных выше двух версий феноменологической модели при фиксированных параметрах (3.3) гамильтониана (3.2) численные решения уравнения Линдблада для временной зависимости $\rho(t)$ получены с использованием программы Lindblad MPO Solver [9]. Для сравнения с результатами измерений Гизе и др. [25, 26] основным объектом численных решений в широкой области изменения параметров диссипации γ_A , γ_1 , γ_D и g в (3.5) выбрана временная зависимость $P_n(t)$ вероятностей обнаружить носитель на сайтах $n = 0, 1, \dots, N+1$ системы рассчитанных согласно стандартному определению

$$P_n(t) = \frac{1}{2} [1 + \text{Sp}(\rho(t) \sigma_n^z)] \quad (3.6)$$

В качестве начального выбрано условие $P_n(t=0) = \delta_{n,0}$, что означает, в соответствии с экспериментом Гизе и др. [25, 26], полную локализацию носителя на донорном центре. Согласно развиваемому теоретическому описанию, в последующие моменты времени, $t > 0$, носитель делокализуется по сайтам $(A-T)_N$ моста, достигает акцепторный центр, где захватывается с вероятностью $P_{N+1}(t)$, либо возвращается на сайты моста и может вновь достигнуть донорный центр. Например, подобное движение носителя, в форме

медленно затухающих осцилляций, уравнение Линдблада описывает в режиме малых скоростей захвата.

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, 48]:

$$F(N) = \left(\frac{\gamma_A}{\gamma_D} \right) \cdot \frac{W_A}{W_D}, \text{ где } W_A = \int_0^\infty dt P_{N+1}(t) \text{ и } W_D = \int_0^\infty dt P_0(t). \quad (3.7)$$

Интегральные вероятности W_A и W_D определяются время-зависящими вероятностями нахождения носителя заряда на акцепторе $P_{N+1}(t)$ и доноре $P_0(t)$. Согласно (3.6), эти функции могут быть найдены из решений уравнения Линдблада (3.4) для матрицы плотности $\rho(t)$ в рамках обозначенных выше двух версий, (I) и (II), модели с гамильтонианом (3.2). Численные результаты для безразмерной скорости переноса $F(N)$ и их поэтапное сравнение с результатами эксперимента Гизе и др. [25, 26] позволяют найти ту область значений параметров диссипации, где достигается удовлетворительное описание смены режима переноса носителя с изменением длины моста $(A-T)_N$, рисунок 3.1. При этом выясняется влияние как на смену режима так и на общий характер зависимости $F(N)$ двух диссипативных процессов, захвата и дефазировки, учтенных в уравнении Линдблада (3.4) посредством операторов $D_1[\rho]$ и $D_2[\rho]$.

Так в версии (I) процесс диссипации определяется в основном интенсивностью захватов носителя на акцепторе $\sim \gamma_A$ и на первом сайте моста $\sim \gamma_1$, ближайшем к донору, как это отражено в $D_1[\rho]$. Процесс захвата означает, что носитель выбывает из системы “донор-мостик-акцептор”, и, таким образом, полная вероятность его обнаружения в системе со временем стремится к нулю.

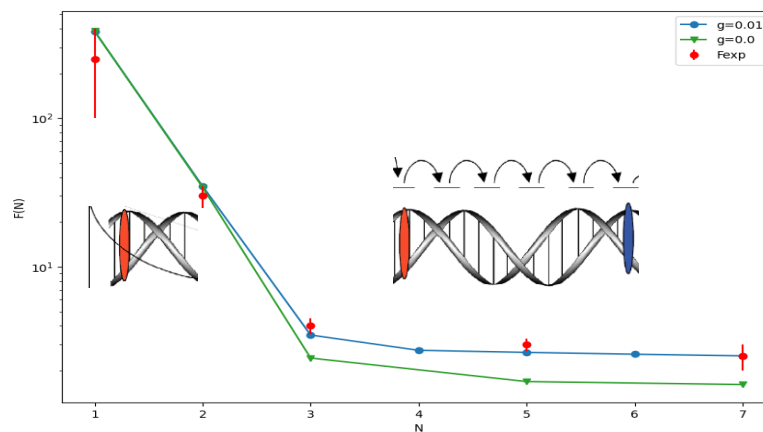


Рис. 3.1. Результаты модельных вычислений скорости переноса $F(N)$ заряженного носителя по фрагменту ДНК между донорным и акцепторным центрами в зависимости от длины N аденин-тиминового моста $(A-T)_N$ в сравнении с данными Гизе и др. [25, 26]. Нижняя ломанная линия соединяет результаты I-ой версии модели с подгончными параметрами захвата указанными в тексте и без дефазировки, $g = 0$; верхняя кривая отвечает II-ой, расширенной, версии модели с теми же параметрами захвата, а также с $g > 0$. На вставках схематически указаны доминирующие механизмы переноса заряда для коротких и длинных фрагментов ДНК.

Значение модельных параметров получены из согласования результатов модельного расчета безразмерной скорости переноса $F(N)$ и экспериментальных значений

относительного выхода реакций. В процессе подгонки предполагалось, что на акцепторном центре скорость захвата γ_A доминирует над более слабыми процессами захвата носителя на мостиковых сайтах и на доноре. Для минимального набора скоростей захвата, γ_A , γ_D и γ_1 , найдены области численных значений при которых теоретические результаты верно отражают смену режима движения дырочного носителя при $N \approx 3$.

Результаты вычислений совместно с экспериментальными данными Гизе и др. [25, 26] представлены на рисунке 3.1; отметим, что значения F отложены в логарифмическом масштабе и выбраны следующие репрезентативные значения параметров захвата (в единицах $J = 15$ мэВ): на акцепторе $\gamma_A \approx 4/3$, на первом сайте моста, ближайшем к донору, $\gamma_1 \approx 1/3$ и на доноре $\gamma_D \approx 3 \cdot 10^{-3}$. Можно видеть, смену режима движения дырочного носителя при $N \approx 3$. Действительно, сильное линейное падение $\lg F(N)$ при $N \leq 3$ сменяется очень медленной зависимостью при $N > 3$. Согласно современным представлениям квантовой теории транспорта заряженного носителя в молекулах [52], 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.

В заключение этого раздела отметим несколько деталей и выводов из представленных на рисунке 3.1 результатов. Прежде всего, в модели Скуртиса – Нитцана смена режима движения носителя при $N \approx 3$ диктуется диссипативным механизмом захвата с последующим уходом носителя в окружающую среду. При этом стохастические поля окружения и вызванный ими процесс дефазировки играют лишь вспомогательную роль. Действительно, смена характера зависимости $F(N)$ при $N \approx 3$ хорошо различима для обеих версий модели, (I) и (II), и только во II-й версии учтено влияние флуктуирующих полей окружения. Как видно из рисунка 3.1, эти поля оказывают слабое влияние на туннелирование заряда под потенциальным барьером, сформированным коротким аденин-тиминным мостом $(A-T)_N$, но ведут к росту скорости движения заряда в случае некогерентного механизма диффузионного переноса по длинному мосту. Подобное парадоксальное на первый взгляд усиление квантового (т.е. без надбарьерных термических переходов) движения экситонного возбуждения ранее отмечалось [53] для других систем.

Количественные оценки для модельных параметров, управляющих процессами диссипации, захвата и дефазировки, следует искать в рамках более широкой теории с привлечением детально разработанной динамической модели окружающей среды.

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 в следующем разделе 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 [51]. 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 [54], а также движение ионов и 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 [55]. Разработанный в предыдущих разделах подход, по существу, представляет собой один из вариантов такого описания, где диссипация представлена в виде набора феноменологических параметров взаимодействия “частица – окружение”. 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 их взаимодействия. 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 [55, 56]. 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 [57, 58] 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} [58]. 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 дополнительные проверки и более глубокую трактовку. С позиций модели Скуртиса – Нитцана представляет интерес установление количественной связи между модельными параметрами включенных в рассмотрение процессов диссипации и физическими характеристиками окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Watson J.D., Crick F.H.C. A structure for deoxyribose nucleic acid. *Nature*. 1953. V. 171. P.737–738. doi: [10.1038/171737a0](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: [10.1039/TF9625800411](https://doi.org/10.1039/TF9625800411)
3. Dutreix J., Wambersie A., Tubiana M. *Introduction to radiobiology*. London: CRC Press. 1990. doi: [10.1111/j.1365-2184.1991.tb01162.x](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: [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: [10.1146/annurev.bi.63.070194.004411](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: [10.1038/382731a0](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. № 137. 26 с. doi: [10.20948/prepr-2018-137](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: [10.1063/1.1601597](https://doi.org/10.1063/1.1601597)
9. Landa H., Misguich G. Nonlocal correlations in noisy multiqubit systems simulated using matrix product operators. *SciPost Phys. Core*. 2023. V. 6. doi: [10.21468/SciPostPhysCore.6.2.037](https://doi.org/10.21468/SciPostPhysCore.6.2.037)

10. Landi A., Capobianco A., Peluso A. Coherent Effects in Charge Transport in Molecular Wires: Toward a Unifying Picture of Long-Range Hole Transfer in DNA. *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. V. 11. P. 7769–7775. doi: [10.1021/acs.jpclett.0c01996](https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c01996)
11. Nardi A.N., D'Abramo M., Amadei A. Modeling Charge Transfer Reactions by Hopping between Electronic Ground State Minima: Application to Hole Transfer between DNA Bases. *Molecules*. 2022. V. 27. P. 7408. doi: [10.3390/molecules27217408](https://doi.org/10.3390/molecules27217408)
12. Lima R.P.A., Malyshev A.V. Charge transfer mechanisms in DNA at finite temperatures: From quasiballistic to anomalous subdiffusive charge transfer. *Phys. Rev. E*. 2022. V. 106. P. 024414. doi: [10.1103/PhysRevE.106.024414](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.106.024414)
13. Halliwell B., Gutteridge J.M.C. *Free Radicals in Biology and Medicine*. Oxford: Oxford University Press, 1999. doi: [10.1093/acprof:oso/9780198717478.001.0001](https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198717478.001.0001)
14. Sies H., Schulz W.A., Steenzen 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. V. 32. P. 97–102. doi: [10.1016/1011-1344\(95\)07192-X](https://doi.org/10.1016/1011-1344(95)07192-X)
15. 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: [10.1080/09553009314551061](https://doi.org/10.1080/09553009314551061)
16. 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: [10.1021/ja9609821](https://doi.org/10.1021/ja9609821)
17. Saito I., Nakamura T., Nakatani K., Yoshioka Y., Yamaguchi K., Sugiyama H. 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: [10.1021/ja981888i](https://doi.org/10.1021/ja981888i)
18. 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: [10.1021/ja00036a013](https://doi.org/10.1021/ja00036a013)
19. 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: [10.1002/anie.199503521](https://doi.org/10.1002/anie.199503521)
20. Draganescu A., Tullius T.D. Targeting of nucleic acids by iron complexes. *Metal Ions in Biological Systems*. 1996. V. 33. P. 453–484.
21. Murphy C.J., Arkin M.A., Jenkins Y., Ghatlia N.D., Bossmann S.H., Turro N.J., Barton J.K. 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)
22. 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)
23. 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)
24. 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)
25. 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: [10.1038/35085542](https://doi.org/10.1038/35085542)
26. Giese B. Long-distance charge transport in DNA: the hopping mechanism. *Acc. Chem. Res.* 2000. V. 33. P. 631–636. doi: [10.1021/ar990040b](https://doi.org/10.1021/ar990040b)
27. 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: [10.1038/35001029](https://doi.org/10.1038/35001029)

28. 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: [10.1063/1.1541608](https://doi.org/10.1063/1.1541608)
29. 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: [10.1063/1.1421086](https://doi.org/10.1063/1.1421086)
30. Yoo K.H., Ha D.H., Lee J.O., Park J.W., Kim J., Kim J.J., Lee H.-Y., Kawai T., Choi H.Y. Electrical conduction through poly(dA)-poly(dT) and poly(dG)-poly(dC) DNA molecules. *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 87. P. 198102. doi: [10.1103/PhysRevLett.87.198102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.198102)
31. 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: [10.1021/jp026792w](https://doi.org/10.1021/jp026792w)
32. 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)
33. Cuniberti G., Fagas G., Richter K. Introducing Molecular Electronics. In: *Lecture Notes in Physics 680*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. doi: [10.1007/3-540-31514-4_1](https://doi.org/10.1007/3-540-31514-4_1)
34. Grozema F., Berlin Y., Siebbeles L. Mechanism of Charge Migration through DNA: Molecular Wire Behavior, Single-Step Tunneling or Hopping? *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. No. 44. P. 10903–10909. doi: [10.1021/ja001497f](https://doi.org/10.1021/ja001497f)
35. Wang X.F., Chakraborty T. Charge Transfer via a Two-Strand Superexchange Bridge in DNA. *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97. P. 106602. doi: [10.1103/PhysRevLett.97.106602](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.106602)
36. Segal D., Nitzan A., Davis W.B., Wasielewski M.R., 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: [10.1021/jp993260f](https://doi.org/10.1021/jp993260f)
37. Alicki R., 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)
38. Weiss E.A., Katz G., Goldsmith R.H., Wasielewski M.R., 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: [10.1063/1.2168457](https://doi.org/10.1063/1.2168457)
39. 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)
40. Fialko N.S., Lakhno V.D. Numerical Modeling of the Charge Transfer Along 1D Molecular Chain “Donor-Bridge-Acceptor” at T=300K. *Lecture Notes in Computer Science.* 2019. V. 11386. P. 225–232. doi: [10.1007/978-3-030-11539-5_24](https://doi.org/10.1007/978-3-030-11539-5_24)
41. Фиалко Н.С., Лахно В.Д. Перенос заряда в 1D-цепочке «донор-мостик-акцептор» при T = 300 K. *Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша.* 2018. № 77. 17 с. doi: [10.20948/prepr-2018-77](https://doi.org/10.20948/prepr-2018-77)
42. Datta S. *Quantum Transport: Atom to Transistor*. Cambridge University Press, 2005. 404 p.
43. Ryndyk D.A., Gutierrez R., Song B., Cuniberti G. Green function techniques in the treatment of quantum transport at the molecular scale. *Energy Transfer Dynamics in Biomaterial Systems*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. (Springer Series in Chemical Physics 93). doi: [10.1007/978-3-642-02306-4_9](https://doi.org/10.1007/978-3-642-02306-4_9)
44. Kilgour M., Segal D. Charge transport in molecular junctions: From tunneling to hopping with the probe technique. *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143. P. 024111. doi: [10.1063/1.4926395](https://doi.org/10.1063/1.4926395)
45. 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](https://doi.org/10.1140/epje/i2010-10650-y)

46. Rengifo E., Murillo G., Arce J.C. Modeling the bandstructures of B-DNA base stacks. *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. P. 173703. doi: [10.1063/1.4803489](https://doi.org/10.1063/1.4803489)
47. Meggers E., Michel-Beyerle M.E., Giese B. Sequence Dependent Long Range Hole Transport in DNA. *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 12950–12955. doi: [10.1021/ja983092p](https://doi.org/10.1021/ja983092p)
48. 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](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(02)00495-0)
49. Voityuk A., Rosch N., Bixon M., Jortner J. Electronic Coupling for Charge Transfer and Transport in DNA. *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. P. 9740–9745. doi: [10.1021/jp001109w](https://doi.org/10.1021/jp001109w)
50. 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. doi: [10.20948/prepr-2021-23](https://doi.org/10.20948/prepr-2021-23)
51. 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.
52. May V., Kuhn O. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. Wiley-VCH, 2004. ISBN: 978-3-527-40732-3.
53. Chin A.W., Datta A., Caruso F., Huelga S.F., Plenio M.B. Noise-assisted energy transfer in quantum networks and light-harvesting complexes. *New J. Phys.* 2010. V. 12. P. 065002. doi: [10.1088/1367-2630/12/6/065002](https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/6/065002)
54. Лахно В.Д., Коршунова А.Н. Моделирование образования самозахваченного состояния в полинуклеотидной цепочке. *Нелинейная динам.* 2008. Т. 4. № 2. С. 193–214
55. Менский М.Б. Явление декогеренции и теория непрерывных квантовых измерений. *УФН*. 1998. Т. 168. № 9. С. 117–135. doi: [10.3367/UFNr.0168.199809e.1017](https://doi.org/10.3367/UFNr.0168.199809e.1017)
56. Schlosshauer M., Quantum Decoherence. *Physics Reports*. 2019. V. 831. P. 1–57. doi: [10.1016/j.physrep.2019.10.001](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2019.10.001)
57. 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: [10.1103/PhysRevD.24.1516](https://doi.org/10.1103/PhysRevD.24.1516)
58. Zurek W.H. Environment-induced superselection rules. *Phys. Rev. D.* 1982. V. 26. P. 1862–1880. doi: [10.1103/PhysRevD.26.1862](https://doi.org/10.1103/PhysRevD.26.1862)

Рукопись поступила в редакцию 17.04.2024, переработанный вариант поступил 24.05.2024.
Дата опубликования 26.06.2024.

Computer Simulation of Charge Transfer In a DNA Molecule within a Simple Model of an Open Quantum System

Syurakshin A.V.¹, Lakhno V.D.², Yushankhai V.Yu.^{3,4}

¹Samara State University, Samara, Russia

²Institute of Mathematical Problems of Biology RAS –the Branch of Keldysh
Institute of Applied Mathematics of Russian Academy of Sciences,
Pushchino, Russia

³Bogoliubov Laboratory of Theoretical Physics, JINR, Dubna, Russia

⁴Dubna State University, Dubna, Russia

Abstract. The quantum-statistical model proposed earlier by Skourtis and Nitzan to describe a charge (hole) propagation in a fragment of artificial DNA molecule has been generalized and further investigated. A numerical simulation of a charge transport was carried out taking into account two different dissipative processes, including the capture of the charged carrier by the environment and the decoherence of its quantum wave properties due to the influence of stochastic fields of the environment. The interaction of the carrier with the environment is regulated by a small set of phenomenological parameters whose values vary in the process of simulation. Within this model, the propagation of a hole carrier in DNA is described by solving the quantum Franke-Kossakovski–Lindblad–Glauber–Sudarshan equation (hereinafter referred to as the Lindblad equation) for the carrier density matrix using the Lindblad MPO Solver program. 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 model is put in more general context and non-unitary dynamics of the hole carrier is treated within the framework of a theory of continuous quantum measurements by the environment in an open quantum system. 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, Lindblad equation.*