

Моделирование образования самозахваченного состояния в полинуклеотидной цепочке

В. Д. Лахно, А. Н. Коршунова

Институт математических проблем биологии РАН
142290 Пущино, Московская область, Россия
E-mails: lak@impb.psn.ru, alya@impb.psn.ru

Получено 8 апреля 2008 г.

Эволюция квантово-механической частицы в однородной молекулярной цепочке моделируется системой связанных квантово-классических динамических уравнений с диссипацией. Исследована устойчивость однородного распределения частицы по цепочке. Получено асимптотическое выражение для времени образования уединенной стоячей волны. Прямыми вычислительными экспериментами проверяется справедливость полученного выражения. Показано, что время образования локализованного состояния сильно зависит от начальной фазы волновой функции частицы. Полученные результаты применяются для анализа экспериментов по переносу заряда в ДНК. Обсуждается связь между явлением автолокализации и редукции волновой функции.

Ключевые слова: ДНК, наноэлектроника, квантовая, диссипативная, численные, гиперболический, релаксация

V. D. Lakhno, A. N. Korshunova

The modelling of selftrapped state formation in homogeneous polynucleotide chain

Evolution of a quantum-mechanical particle in a uniform molecular chain is simulated by a system of coupled quantum-classical dynamical equations with dissipation. Stability of a uniform distribution of the particle over the chain is studied. An asymptotical expression is obtained for the time in which a soliton state is formed. The validity of the expression is checked by direct computational experiments. It is shown that the time of soliton formation depends strongly on the initial phase of the particle's wave function. The results obtained are used to analyze some experiments on charge transfer in DNA. The correlation between autolocalization effect and the reduction of wave function is discussed.

Keywords: DNA, nanoelectronics, quantum, dissipative, numerical, hyperbolic, relaxation

Mathematical Subject Classifications: 35Q51, 35Q40, 70K70, 37K45

1. Введение

В связи с перспективой использования молекулярных цепочек в качестве молекулярных проволок в нанoeлектронике [1] особую актуальность приобрел вопрос об автолокализации электронов в таких цепочках. В жестких однородных, недеформируемых цепочках автолокализация электрона невозможна. Его динамика описывается линейным уравнением Шредингера, а стационарные состояния являются делокализованными. Начиная с пионерских работ А. С. Давыдова [2, 3], основное внимание при исследовании автолокализованных состояний в деформируемых цепочках было сосредоточено на стационарных состояниях, описываемых нелинейным уравнением Шредингера [4]. Такие стационарные состояния эквивалентны стоячим уединенным волнам или движущимся солитонам. Движение электрона, сопровождаемое перемещением создаваемой им деформации цепочки, получило также название полярона.

Процессу динамики формирования автолокализованных состояний в молекулярных цепочках была посвящена работа [5]. Вопросы образования солитонных состояний и связанные с этим проблемы рассматривались также в работе [6]. В работе [5] было дано общее рассмотрение динамики образования неподвижного солитона в молекулярных цепочках. Представляет интерес применить использованный в [5] подход для описания автолокализации в полинуклеотидных цепочках.

Вопрос о проводящих свойствах ДНК привлекает все большее внимание физиков, химиков и биологов в связи с потенциальным использованием ДНК в нанoeлектронике [1, 7–10]. Основным претендентом на роль переносчиков зарядов в ДНК выступают солитоны [11, 12] и поляроны [13–16]. В этом случае, однако, очень важным вопросом является вопрос о времени образования таких состояний в ДНК. Так, например, если время образования солитонных состояний в коротких цепочках ДНК будет больше времени переноса, то процесс переноса будет носить сложный нестационарный характер и в огромной степени определяться начальными условиями для распределения зарядовой плотности в цепочке.

В настоящей работе моделируется динамика образования автолокализованного состояния заряда в цепочке, состоящей из N сайтов, представляющих собой гармонические осцилляторы. Несмотря на свою простоту, такая модель лежит в основе описания твердотельных кристаллов, в которых отклонение атомов решетки из своих равновесных положений описывается с помощью гармонических осцилляторов.

Настоящая статья посвящена изучению времени образования солитонного состояния в нуклеотидных цепочках, поскольку вопрос о времени образования солитонного состояния является решающим для выяснения природы носителей заряда в ДНК. Ранее этот вопрос был рассмотрен нами в работе [5] лишь для модельной молекулярной цепочки. В данной статье мы частично воспроизводим результаты работы [5], соответствующие случаю полностью релаксированного сценария образования солитона. Качественно иная динамика образования солитона возникает, если условие полной релаксации не выполняется. Такая ситуация может реализоваться в полинуклеотидных цепочках и подробно рассматривается в данной статье.

Работа устроена следующим образом. В разделе 2 подробно изложены основы рассматриваемой нами математической модели. В разделе 3 вводится гамильтониан переноса заряда в ДНК, в котором движение заряда рассматривается квантово-механически, а движение нуклеотидных пар классически, с учетом диссипации в классической подсистеме. В разделе 4 дается общее рассмотрение квантово-классических диссипативных систем. Показано, что при наличии в системе диссипации квантовая подсистема эволюционирует к своему основному состоянию. В разделе 5 рассматривается жесткая однородная цепочка, в которой деформации отсутствуют. В этом случае можно ввести представление о зонной структуре однородной цепочки, в ко-

торой собственные волновые функции описывают делокализованные по цепочке состояния заряда. В разделе 6 показано, что в однородной деформируемой цепочке более низкой энергией, чем делокализованные, обладают солитонные локализованные состояния, образующиеся в такой цепочке безбарьерно. В разделе 7 получена асимптотическая оценка времени образования солитонного состояния в однородной молекулярной цепочке с диссипацией из исходного делокализованного состояния заряженной частицы. В разделе 8 в ходе прямых вычислительных экспериментов моделируется процесс образования солитонного состояния из делокализованного состояния. Показано, что время установления солитонного состояния сильно зависит от начальной фазы волновой функции заряженной частицы. Показана справедливость асимптотических оценок, полученных в предыдущем разделе. В разделе 9 результаты, полученные в предыдущих разделах для молекулярных цепочек, применяются к ДНК. Раздел 10 посвящен обсуждению полученных результатов. В частности, обсуждается связь полученных результатов с проблемой редукции волновой функции.

2. Квантово-механическое рассмотрение

Среди молекул ДНК занимает особое место. Молекула ДНК похожа на твердое тело. Пары оснований уложены в ней как в кристалле. Но это кристалл линейный, как бы одномерный — каждая пара оснований имеет только двух ближайших соседей.

Напомним, что ДНК состоит из четырех типов нуклеотидов, обозначаемых буквами *A* (аденин), *T* (тимин), *C* (цитозин), *G* (гуанин), которые в ДНК образуют комплементарные пары: нуклеотид *A* всегда объединяется в пару с *T*, а нуклеотид *C* объединяется с *G*. Эти нуклеотидные пары располагаются стопкой, образуя двойную спираль ДНК (см. рис. 2). В настоящее время можно искусственно синтезировать длинные последовательности с заданным составом нуклеотидных пар. Цепочки, составленные из одинаковых пар, представляют большой интерес с точки зрения использования их как молекулярных проволок в нанoeлектронных устройствах.

В подавляющем большинстве экспериментов по переносу заряда в ДНК в качестве переносчиков фигурируют не электроны, а дырки. Если у какого-либо нуклеотида цепочки удалить один электрон, то возникшая дырка будет обладать потенциальной энергией $U < U_G < U_A < U_C < U_T$.

Перекрывание электронных π -орбиталей соседних нуклеотидных пар будет приводить к делокализации дырки по цепочке и ее захвату нуклеотидами, обладающими более низким потенциалом окисления. Так как, в соответствии с приведенными неравенствами, наиболее низким потенциалом окисления обладает гуанин, то движение дырки будет происходить по гуанинам, и все другие нуклеотиды будут представлять для ее движения потенциальные барьеры.

Для описания динамической эволюции заряда (например, дырки) в ДНК мы должны были

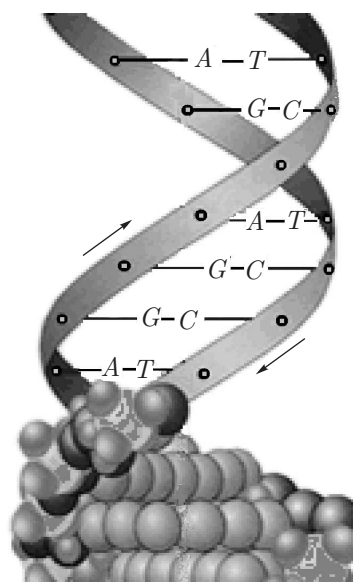


Рис. 1. Модель двойной спирали ДНК

бы исходить из уравнения Шредингера:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(r)\right)\Psi(r, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(r, t)}{\partial t}, \quad (2.1)$$

где $V(r)$ представляет собой сложный вид потенциальной функции, определяемой стэкингом ароматических гетероциклических структур пар оснований.

Главное упрощение, позволяющее продвинуться в решении возникающих проблем, состоит в выделении отдельных подсистем-сайтов. Для облегчения решения возникающей задачи в качестве отдельного сайта можно выбрать целую группу атомов или молекул, что при правильно сделанном выборе во многом предопределяет успех расчетов. В рассматриваемом нами случае ДНК в качестве такого сайта можно выбрать отдельный нуклеотид, на котором локализована дырка, и искать решение уравнения (2.1) в виде:

$$\Psi(r, t) = \sum_j b_j(t)\Psi_j(r), \quad (2.2)$$

т. е. используя суперпозицию состояний $\Psi_j(r)$, каждое из которых описывает дырку, локализованную на j -ом сайте.

В дальнейшем мы не будем интересоваться видом пространственной зависимости волновой функции $\Psi_j(r)$, полагая, что основная часть квантово-химических расчетов, включая расчет состояний в отдельных нуклеотидах, уже проведена и каждый нуклеотид можно рассматривать как один сайт. Для нас будет вполне достаточно получить ответ на вопрос, какова вероятность того, что дырка в момент времени t находится в состоянии j , т. е. на нуклеотиде с номером j . В таком случае нас будут интересовать только изменения состояний системы во времени, т. е. только функции $b_j(t)$.

Функцию, зависящую от пространственных координат, можно исключить следующим образом. Подставим уравнение (2.2) в уравнение (2.1). Тогда

$$\sum_j b_j \hat{H}\Psi_j = i\hbar \sum_j \Psi_j \frac{db_j}{dt}, \quad (2.3)$$

где \hat{H} — оператор в круглых скобках в левой части уравнения (2.1), называемый оператором Гамильтона.

Умножим обе части уравнения (2.3) на $\Psi_k^*(r)$ и проинтегрируем по объему. В результате получим:

$$\sum_j b_j \int \Psi_k^* \hat{H}\Psi_j d^3r = -i\hbar \sum_j \frac{db_j}{dt} \int \Psi_j \Psi_k^* d^3r. \quad (2.4)$$

Как уже отмечалось выше, согласно квантово-химическим расчетам, созданная на сайте дырка хорошо на нем локализована, так что интегралами перекрытия (т. е. интегралами с $j \neq k$) в правой части уравнения (2.4) можно пренебречь, положив их равными нулю.

В результате из уравнения (2.4) получим следующее уравнение:

$$i\hbar \frac{db_k}{dt} = \sum H_{kj} b_j, \quad (2.5)$$

$$\text{где } H_{kj} = \int \Psi_k^* \hat{H}\Psi_j d^3r. \quad (2.6)$$

Полученный таким образом гамильтониан называется гамильтонианом сильной связи, поскольку при его выводе используется представление о сильно связанных на сайтах дырках.

Ниже для описания состояния дырки на j -ом сайте мы будем использовать дираковское обозначение $|j\rangle$ соответственно, для записи оператора гамильтониана \hat{H} , определяемого матричными элементами (2.6), мы будем использовать выражение:

$$\hat{H} = \sum H_{kj} |k\rangle \langle j|. \quad (2.7)$$

3. Гамильтониан и динамические уравнения

В используемой ниже модели ДНК рассматривается как цепочка из N сайтов. Каждый сайт представляет нуклеотидную пару (рис. 2), которая рассматривается как гармонический осциллятор.

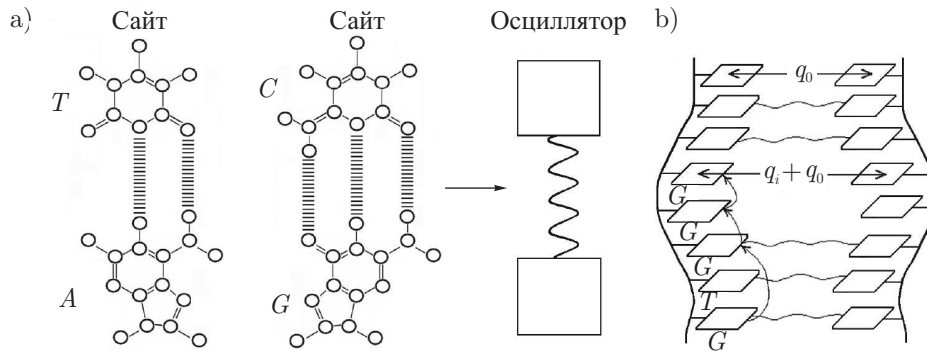


Рис. 2. Схематическое представление уотсон-криковских пар в виде гармонических осцилляторов — а) и переноса заряда вдоль полинуклеотидной цепочки — б)

Для моделирования динамики частицы в системе из N -сайтов, представляющих собой независимые осцилляторы, будем исходить из гамильтониана Холстейна (\hat{H}), впервые рассмотревшего цепочку, каждый сайт которой представляет двухатомную молекулу [11, 12, 14, 17]:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= H_Q + H_{cl}, \\ H_Q &= \sum_{n,m}^N \nu_{nm} |n\rangle \langle m|, \quad \nu_{nn} = \nu_n = \alpha_n^0 + \alpha'_n q_n, \\ H_{cl} &= T_k + U_p, \quad T_k = \sum_n^N \frac{P_n^2}{2M_n}, \quad U_p = \sum_n^N K_n q_n^2 / 2, \end{aligned} \quad (3.1)$$

где \hat{H} — гамильтониан частицы, ν_n — энергия частицы на n -м сайте с волновой функцией $|n\rangle$, $\nu_{nm} (n \neq m)$ — матричные элементы перехода частицы с n -го на m -ый сайт, T_k — кинетическая энергия сайтов осцилляторов, M_n — эффективная масса осциллятора, q_n — смещение сайта из равновесного положения, P_n — импульс, соответствующий координате q_n , U_p — потенциальная энергия осцилляторов, K_n — упругая постоянная, ν_{nn} — энергии частицы на n -ом сайте, α'_n — константы взаимодействия частицы со смещениями сайтов.

Будем искать решение волнового уравнения, отвечающего гамильтониану (3.1) в виде:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n=1}^N b_n(t) |n\rangle. \quad (3.2)$$

Уравнения движения для гамильтониана \hat{H} в приближении ближайших соседей, имеющего вид:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= H_Q + H_{cl}, \\ H_Q &= \sum_n \eta_n |b_n|^2 + \sum_n K_n \omega_n^2 u_n |b_n|^2 + \sum_n (\eta_{n,n+1} b_n^* b_{n+1} + \eta_{n,n-1} b_n^* b_{n-1}) \\ H_{cl} &= \frac{1}{2} \sum_n K_n \omega_n^2 \dot{u}_n^2 + \frac{1}{2} \sum_n K_n \omega_n^4 u_n^2, \end{aligned} \quad (3.3)$$

приводят к следующей системе дифференциальных уравнений:

$$i\hbar \dot{b}_n = \alpha_n^0 b_n + \alpha'_n q_n b_n + \nu_{n,n-1} b_{n-1} + \nu_{n,n+1} b_{n+1}, \quad (3.4)$$

$$M_n \ddot{q}_n = -\gamma_n \dot{q}_n - K_n q_n - \alpha'_n |b_n|^2. \quad (3.5)$$

Уравнения (3.4) являются уравнениями Шредингера для амплитуд вероятности b_n , описывающими эволюцию частицы в деформируемой цепочке, где $\hbar = h/2\pi$, h — постоянная Планка, а уравнения (3.5) представляют классические уравнения движения, описывающие динамику сайтов с учетом диссипации, где γ_n — коэффициент трения n -го осциллятора.

Перейдем в уравнениях (3.4), (3.5) к безразмерным переменным с помощью соотношений:

$$\begin{aligned} \eta_n &= \tau \alpha_n^0 / \hbar, & \eta_{nm} &= \tau \nu_{nm} / \hbar, & \omega_n^2 &= \tau^2 K_n / M_n, & \omega'_n &= \tau \gamma_n / M_n, \\ q_n &= \beta_n u_n, & \varkappa_n \omega_n^2 &= \tau^3 (\alpha'_n)^2 / \hbar M_n, & \beta_n &= \tau^2 \alpha'_n / M_n, & t &= \tau \tilde{t}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

где τ — произвольный масштаб времени, связывающий время t и безразмерную переменную \tilde{t} . В безразмерных переменных (3.6) уравнения (3.4), (3.5) примут вид:

$$i \frac{db_n}{d\tilde{t}} = \eta_n b_n + \eta_{n,n+1} b_{n+1} + \eta_{n,n-1} b_{n-1} + \varkappa_n \omega_n^2 u_n b_n, \quad (3.7)$$

$$\frac{d^2 u_n}{d\tilde{t}^2} = -\omega'_n \frac{du_n}{d\tilde{t}} - \tilde{\omega}_n^2 u_n - |b_n|^2. \quad (3.8)$$

Введенная таким образом модель является простейшей моделью, описывающей динамику квантовой частицы в классической цепочке, в явном виде учитывающей диссипацию в рассматриваемой системе.

Отметим важное для дальнейшего свойство системы уравнений (3.7), (3.8): получаемые в результате решения (3.7), (3.8) распределения вероятностей $|b_n(t)|^2$ нахождения частицы на сайтах не зависят от знака матричных элементов $\eta_{n,n-1}$, $\eta_{n,n+1}$ [18]. Для доказательства этого утверждения положим:

$$b_n = e^{in\pi} \tilde{b}_n. \quad (3.9)$$

Подстановка (3.9) в (3.7), (3.8) приводит к уравнениям для амплитуд \tilde{b}_n , которые отличаются от (3.7), (3.8) лишь знаком при $\eta_{n,n-1}$ и $\eta_{n,n+1}$. Таким образом, изменение знака у матричных элементов приводит только к изменению фазы у амплитуды волновой функции и оставляет неизменными величины $|b_n(t)|^2$ не изменяя тем самым, полученных физических результатов.

4. Эволюция квантово-классических диссипативных систем

Для введенной квантово-классической системы (3.4), (3.5) можно сделать ряд общих утверждений, на которых будет основываться дальнейшее рассмотрение. В чисто квантовой системе, описываемой гамильтонианом:

$$\hat{H}_Q = \sum_{n,m}^N \nu_{nm} |n\rangle \langle m|, \quad (4.1)$$

необратимая эволюция отсутствует.

Волновая функция (3.2) определяет энергию квантовой системы E_Q :

$$E_Q = \langle \Psi | \hat{H}_Q | \Psi \rangle = \sum_{n,m}^N \nu_{nm} b_n^*(t) b_m(t). \quad (4.2)$$

которая не зависит от времени: $E_Q(t) = E_Q(t_0)$.

Чтобы возникла необратимая эволюция, помимо квантовой системы необходимо наличие классической системы и взаимодействие между ними. При наличии классической системы энергия квантовой системы E_Q будет зависеть от переменных классической системы q_1, \dots, q_k, \dots как от параметров: $E_Q(t) = E_Q(q_1(t), \dots, q_k(t), \dots)$, определяя тем самым взаимодействие квантовой и классической систем.

Уравнения движения Гамильтона для классической системы примут вид:

$$\dot{q}_n = \frac{\partial H_{cl}}{\partial P_n}, \quad (4.3)$$

$$\dot{P}_n = -\frac{\partial H_{cl}}{\partial q_n} - \frac{\partial E_Q}{\partial q_n} - \frac{\partial F}{\partial \dot{q}_n}, \quad (4.4)$$

где $H_{cl} = H_{cl}(P_1, \dots, P_k, \dots, q_1, \dots, q_k, \dots)$ — гамильтониан классической системы. В уравнения (4.4) мы ввели диссипативную функцию классической системы F . Изменение энергии квантовой системы со временем будет равно:

$$\dot{E}_Q = \sum_n \dot{q}_n \frac{\partial}{\partial q_n} E_Q(q_1, \dots, q_k, \dots) + \frac{\partial E_Q}{\partial t}. \quad (4.5)$$

Соответственно изменение энергии классической системы H_{cl} со временем будет определяться соотношением:

$$\begin{aligned} \frac{dH_{cl}}{dt} &= \frac{\partial H_{cl}}{\partial t} + \sum_n \frac{\partial H_{cl}}{\partial P_n} \dot{P}_n + \sum_n \frac{\partial H_{cl}}{\partial q_n} \dot{q}_n = \\ &= \frac{\partial H_{cl}}{\partial t} + \sum_n \dot{q}_n \left(\dot{P}_n + \frac{\partial H_{cl}}{\partial q_n} \right) = \frac{\partial H_{cl}}{\partial t} - \sum_n \dot{q}_n \frac{\partial E_Q}{\partial q_n} - \sum_n \dot{q}_n \frac{\partial F}{\partial \dot{q}_n}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

то есть

$$\frac{dH_{cl}}{dt} = -\frac{dE_Q}{dt} + \frac{\partial E_Q}{\partial t} - \sum_n \dot{q}_n \frac{\partial F}{\partial \dot{q}_n} + \frac{\partial H_{cl}}{\partial t}. \quad (4.7)$$

Тогда изменение полной энергии квантовой и классической систем $E = E_Q + H_{cl}$ будет равно:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = \sum_n \dot{q}_n \left(\dot{P}_n + \frac{\partial H_{cl}}{\partial q_n} \right) + \frac{\partial H_{cl}}{\partial t} + \sum_n \dot{q}_n \frac{\partial}{\partial q_n} E_Q + \frac{\partial E_Q}{\partial t} = \\ - \sum_n \dot{q}_n \frac{\partial F}{\partial \dot{q}_n} + \frac{\partial E_Q}{\partial t} + \frac{\partial H_{cl}}{\partial t}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

В случае чисто механической системы диссипативная функция равна:

$$F = \frac{1}{2} \sum_{n,m} \gamma_{nm} \dot{q}_n \dot{q}_m. \quad (4.9)$$

Из (4.8) следует, что направление эволюционного процесса квантово-механической системы определяется классической системой. Как было отмечено ранее, это следует из того, что квантовая система, в отсутствие ее взаимодействия с классической, обратима во времени. Необратимость возникает при взаимодействии квантовой системы с рассматриваемой нами классической системой. При этом классическая система задает направление эволюции, а взаимодействие квантовой и классической систем влияет на темп этой эволюции.

5. Однородная жесткая цепочка: $\alpha' = 0$

При описании образования локализованного состояния частицы в однородной цепочке: $\alpha'_n = \alpha'$, $\nu_{n,n\pm 1} = \nu$, $M_n = M$, $K_n = K$, $\gamma_n = \gamma$, $\alpha_n^0 = \alpha^0 = 0$, будем исходить из того, что в начальный момент частица находилась в делокализованном состоянии, характерный размер которого порядка длины цепочки. Такая ситуация возникает, если частица попадает в цепочку, которая находится в недеформированном состоянии. Так, например, в жесткой цепочке с $\alpha' = 0$ уравнение (3.4) имеет решение:

$$b_n(t) = \sum_m b_m(0) (-i)^{n-m} J_{n-m}(2\nu t/\hbar), \quad (5.1)$$

где $b_m(0)$ — величина амплитуды волновой функции в момент времени $t = 0$, J_n — функция Бесселя первого рода. Из (5.1) следует, что частица, будучи локализованной в начальный момент времени $t = 0$ на сайте с номером $n = 0$, мгновенно приобретает отличную от нуля вероятность нахождения сразу во всей цепочке (которая убывает при больших n как n^{-1}). При численном решении уравнений (3.4), (3.5) это проявляется в том, что частица, будучи помещенной в начальный момент времени на один из сайтов, очень быстро «растекается» по всей цепочке.

Отметим, что решение стационарного уравнения Шредингера (3.4) для гамильтониана \hat{H} определяет полосу разрешенных энергий W_k :

$$W_k = 2\nu \cos k, \quad k = 2\pi l/N, \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N/2, \quad (5.2)$$

которым соответствуют волновые функции:

$$b_{nk}(t) = e^{-iW_k t} \cdot e^{ikn} / \sqrt{N+1}. \quad (5.3)$$

Согласно (5.2), при $\nu < 0$ минимальной энергии соответствует значение $k = 0$, при котором $W_0 = 2\nu = -2|\nu|$, а при $\nu > 0$ минимальной энергии соответствует $k = \pm\pi$, при котором $W_{\pm\pi} = -2\nu$. Таким образом, преобразование (3.9) в этом случае определяет связь между волновыми функциями, отвечающими минимальной и максимальной энергиям частицы: если b_n соответствует минимальной энергии, то \tilde{b}_n — максимальной, и наоборот.

6. Однородная деформируемая цепочка: $\alpha' \neq 0$

При $\alpha' \neq 0$ частица, находясь в делокализованном состоянии, начинает постепенно деформировать цепочку и, по истечении достаточно большого времени, переходит в локализованное состояние. Чтобы вычислить время образования локализованного состояния, рассмотрим случай, когда в процессе локализации частицы ее плотность распределения $|b_n(t)|^2$ меняется медленно, так, что цепочка успевает полностью срелаксировать. Рассматриваемый случай соответствует условию:

$$|\nu| \ll \hbar \omega' \lesssim \hbar \omega, \quad (6.1)$$

при котором уравнение (3.5) имеет приближенное решение:

$$q_n(t) = -\frac{\alpha'}{K} |b_n(t)|^2. \quad (6.2)$$

Уравнение (3.4) при этом приобретает вид нелинейного уравнения Шредингера:

$$i\hbar \dot{b}_n = \nu(b_{n-1} + b_{n+1}) - \frac{\alpha'^2}{K} |b_n|^2 b_n. \quad (6.3)$$

В континуальном пределе, когда волновая функция b_n плавно меняется при изменении n , уравнение (6.3) приобретает вид:

$$i\hbar \dot{b}_n = \nu \frac{\partial^2 b_n}{\partial n^2} - \frac{\alpha'^2}{K} |b_n|^2 b_n. \quad (6.4)$$

Уравнение (6.4) может быть получено вариацией по b_n функционала $E_\nu(t)$:

$$E_\nu(t) = 2\nu - \nu \int \left| \frac{\partial b_n(t)}{\partial n} \right|^2 dn - \frac{\alpha'^2}{2K} \int |b_n(t)|^4 dn, \quad (6.5)$$

который имеет смысл полной энергии.

Случай $\nu < 0$ соответствует ограниченному снизу функционалу $E_\nu(t)$, минимальное значение которого соответствует устойчивому стационарному состоянию b_n^0 :

$$b_n^0 = \frac{\sqrt{2}}{4} \sqrt{\frac{\alpha'^2}{K\nu}} \cdot \exp i\varphi \cdot \text{ch}^{-1} \left(\frac{\alpha'^2}{4K\nu} (n - n_0) \right). \quad (6.6)$$

При $\nu > 0$ функционал (6.5) неограничен снизу и любое начальное состояние является неустойчивым.

7. Время образования солитонного состояния

Чтобы описать переход из делокализованного состояния частицы в локализованное состояние вида (6.6), введем волновую функцию:

$$b_n(t) = \xi^{1/2}(t) b_0(\xi(t)n), \quad (7.1)$$

которая удовлетворяет условию нормировки:

$$\int |b_n(t)|^2 dn = 1, \quad (7.2)$$

при $t = -\infty$, представляет делокализованное состояние:

$$\xi(-\infty) = 0. \quad (7.3)$$

Подставляя волновую функцию (10.19) в функционал (6.5), получим:

$$E(t) = \xi^2(t)A - \xi(t)B + 2\nu, \quad A = -\nu \int \left| \frac{\partial b_n(t)}{\partial n} \right|^2 dn, \quad B = \frac{\alpha'^2}{2K} \int |b_n(t)|^4 dn, \quad (7.4)$$

где A и B не зависят от t . Функционал (6.5) достигает своего минимального значения (в случае $\nu < 0$) при образовании солитонного состояния в момент времени t_s , когда

$$\xi(t_s) = 1. \quad (7.5)$$

Для нахождения времени t_s рассмотрим процесс образования солитона в диссипативной среде, определяемой функцией диссипации F :

$$F(t) = \frac{1}{2}\gamma \int \dot{q}^2(n, t) dn, \quad (7.6)$$

где γ — коэффициент диссипации, $q(n, t) = q_n(t)$ в каждый момент времени определяется функцией (10.19) согласно соотношению (6.2):

$$q(n, t) = -\frac{\alpha'}{K} \xi(t) \left| b_0(\xi(t)n) \right|^2. \quad (7.7)$$

Подстановка (6.5), (7.6), (7.7) в уравнение баланса энергии, получаемой частицей вследствие ее локализации и теряемой частицей вследствие диссипации в этом процессе:

$$\dot{E} = \int \dot{q}(n, t) \frac{\delta F}{\delta \dot{q}(n, t)} dn, \quad (7.8)$$

приводит к следующему уравнению для параметра ξ :

$$\dot{\xi} = \alpha_s \xi(1 - \xi), \quad \alpha_s = c_1 K / \gamma, \quad (7.9)$$

где c_1 — постоянная порядка единицы. Уравнение (7.9), удовлетворяющее условию (7.3) и условию $\xi(t_s) = 1$, имеет решение только в случае $t_s = \infty$:

$$\xi(t) = c \exp \alpha_s t / (1 + c \exp \alpha_s t), \quad (7.10)$$

где c — произвольная постоянная. Таким образом, для образования солитонного состояния из делокализованного исходного состояния требуется бесконечное время. В реальной системе параметр ξ в начальный момент никогда не равен нулю. Так как ξ^{-1} имеет смысл характерного размера состояния, то величина ξ^{-1} всегда ограничена размером системы, а в неидеальной цепочке характерным размером, на котором в цепочке имеются какие-либо нарушения. По этой причине время образования солитона в реальной системе будет равно:

$$t_s = \frac{\gamma}{k} \ln(1/\xi(0)). \quad (7.11)$$

В безразмерных переменных (3.6) это соотношение примет вид:

$$\tilde{t}_s \sim \frac{\omega'}{\omega^2} \ln(1/\xi(0)). \quad (7.12)$$

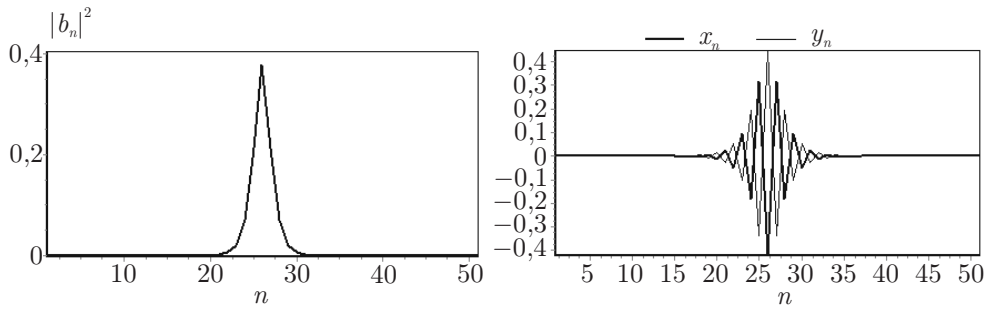


Рис. 3. Графики функций $|b_n|^2$ ($b_n = x_n + iy_n$), x_n , y_n для времени $t > T_{sol}$

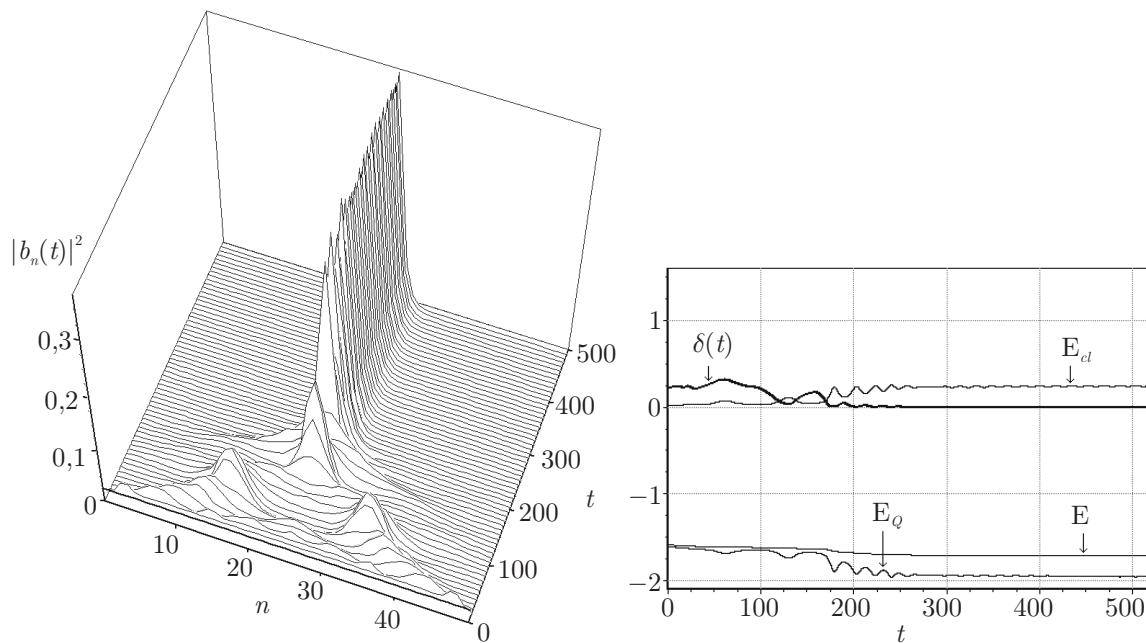


Рис. 4. Графики функций $|b_n(t)|^2$ и $\delta(t)$, E , E_Q , E_{cl} для негладких начальных значений, начальное распределение частицы равномерное. Здесь $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$, $E_Q = \langle \Psi | \hat{H}_Q | \Psi \rangle$, $E_{cl} = H_{cl}$

8. Численное моделирование образования солитона при различных начальных значениях параметров

В этом разделе приводятся результаты прямых вычислительных экспериментов по определению зависимости времени установления солитона из исходного протяженного распределения частицы от значений параметров ω^2, ω' .

Выберем следующие значения параметров: длина последовательности $Ns = 51$, значения $\kappa_n = \kappa = 2, \eta = 0,8$ ($\eta > 0$), где $\eta = \tau\nu/\hbar$. Для таких параметров образуется один солитон при различных значениях ω^2, ω' и различных начальных значениях x_n, y_n ($b_n = x_n + iy_n$). Обозначим T_{sol} — время, за которое солитон принимает стационарную форму. На рис. 3. пред-



ставлены графики функций $|b_n|^2$, x_n , y_n для установившегося солитона при указанных значениях параметров:

$$x_n^0 = |b_n(0)|(-1)^n/\sqrt{2}, \quad y_n^0 = |b_n(0)|(-1)^{n+1}/\sqrt{2}. \quad (8.1)$$

Посмотрим, как зависит время образования солитона от различных начальных значений x_n , y_n при фиксированных значениях ω^2 , ω' . Возьмем $\omega^2 = \omega' = 1$, $du_n^0/dt = 0$ и значения u_n^0 , связанные с начальными значениями $|b_n(0)|^2$ соотношением (6.2): $u_n^0 = |b_n(0)|^2/\omega_n^2$. Вычислим функции $|b_n|^2$, x_n , y_n при указанных значениях параметров для заведомо установившегося солитона, то есть для времени $T_{sol} \rightarrow \infty$. Будем сравнивать графики функций $|b_n(t)|^2$ и $|b_n(T_{sol})|^2$, чтобы определить, каким образом и как быстро распределение частицы по цепочке примет форму солитона. Введем функцию $\delta(t) = \sum_{n=1}^{N_s} (|b_n(t)|^2 - |b_n(T_{sol})|^2)^2$. Функция $\delta(t)$ представляет собой среднеквадратичное отклонение функции $|b_n(t)|^2$ от конечной функции распределения.

Рассмотрим различные начальные распределения.

Равномерное начальное распределение

Рассмотрим случай, когда начальные значения амплитуд вероятностей нахождения частицы на всех сайтах одинаковые: $|b_n(0)| = 1/\sqrt{N_s}$, $\sum_{n=1}^{N_s} |b_n(0)|^2 = 1$ (равномерное распределение), а x_n^0 и y_n^0 выбраны по-разному, что сильно влияет на время установления солитона.

Солитон устанавливается быстрее, если то есть когда x_n^0 и y_n^0 не гладкие функции n (для $\eta > 0$) (рис. 4). Если же x_n^0 и y_n^0 гладкие функции n : $x_n^0 = |b_n(0)|$, $y_n^0 = 0$, то частица сначала «размазывается» по цепочке и только затем начинает собираться в солитон и, как следствие, время установления солитона резко возрастает (рис. 5).

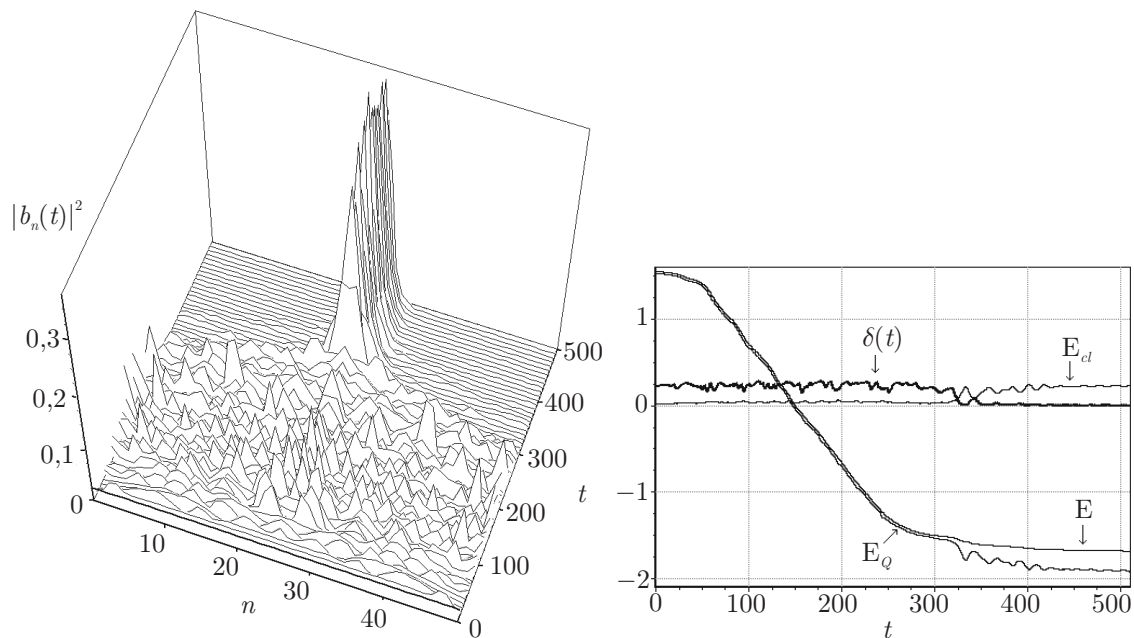


Рис. 5. Графики функций $|b_n(t)|^2$ и $\delta(t)$, E , E_Q , E_{cl} для гладких начальных значений, начальное распределение частицы равномерное

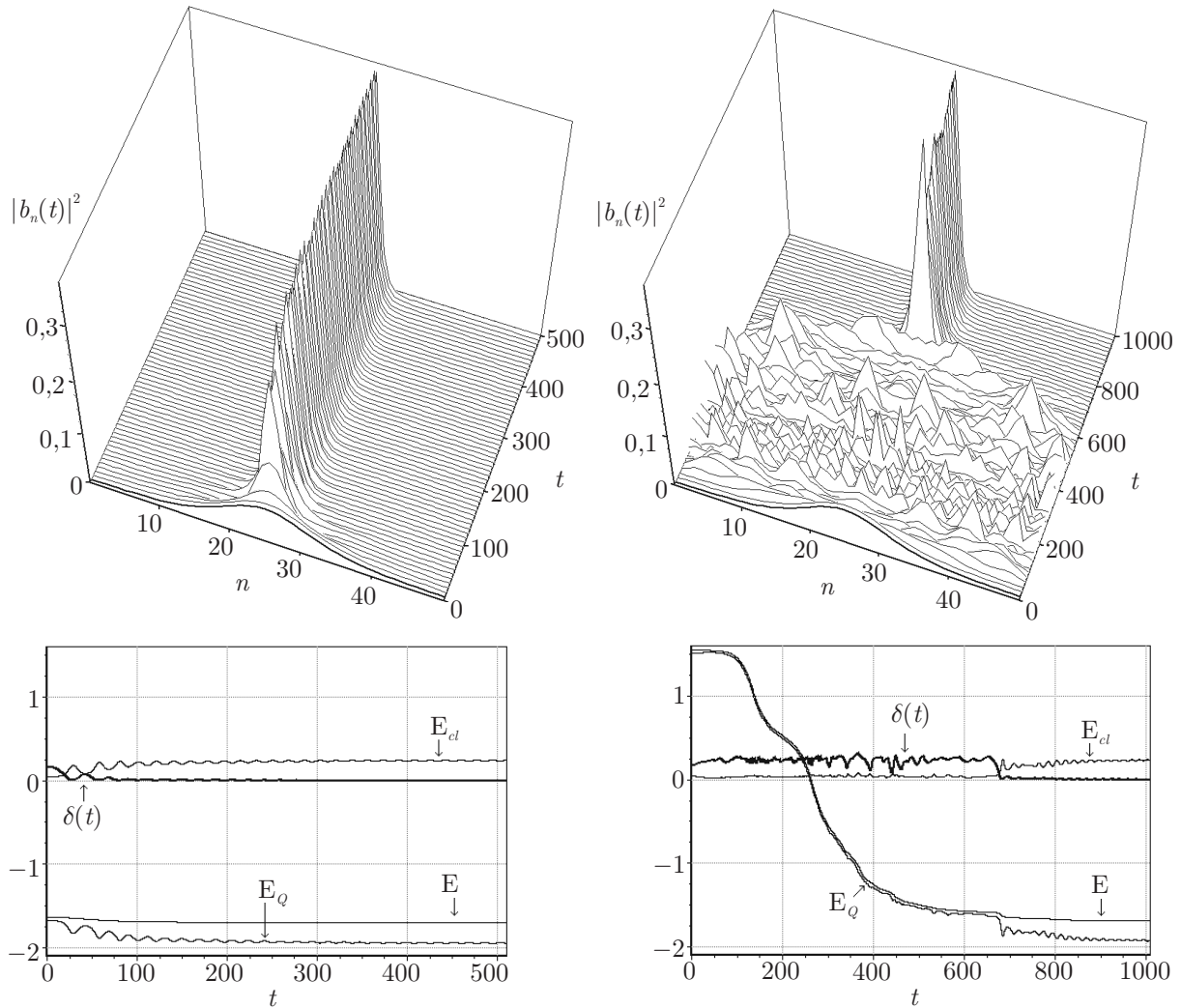


Рис. 6. Графики функций $|b_n(t)|^2$ и $\delta(t)$, E , E_Q , E_{cl} для негладких начальных значений (8.1), начальное распределение частицы построено с использованием обратного гиперболического косинуса (8.2)

Рис. 7. Графики функций $|b_n(t)|^2$ и $\delta(t)$, E , E_Q , E_{cl} для гладких начальных значений, начальное распределение частицы построено с использованием обратного гиперболического косинуса (8.2)

Делокализованное начальное состояние

Рассмотрим теперь образование солитонного состояния из делокализованного состояния вида (6.6). На рисунках 6 и 7 начальные значения $|b_n(0)|$ выбраны в виде:

$$|b_n(0)| = \frac{\sqrt{2}}{4} \sqrt{\frac{\varkappa\xi}{|\eta|}} \operatorname{ch}^{-1}\left(\frac{\varkappa\xi(n - n_0)}{4|\eta|}\right), \quad \xi = 0, 2, \quad n_0 = Ns/2. \quad (8.2)$$

Параметр $\xi = 0, 2$ «растягивает» функцию обратного гиперболического косинуса на всю длину цепочки, и мы наблюдаем образование солитонного состояния из делокализованного состояния вида (8.2). Как и на рисунках 4 и 5, начальные значения x_n^0 и y_n^0 и берутся не гладкими функциями n вида (8.1) и гладкими функциями n : $x_n^0 = |b_n(0)|$, $y_n^0 = 0$. В этом случае разница во времени



установления солитона для различного выбора начальных значений x_n^0 и y_n^0 значительно больше, чем в рассмотренном выше случае равномерного начального распределения. Причем, по сравнению с равномерным распределением частицы на цепочке, время образования солитона для случая гладкой функции начального распределения, построенной с использованием обратного гиперболического косинуса, больше, а в случае негладкой функции распределения (8.1) значительно меньше (для $\eta > 0$). Так же зависит время образования солитона от выбора гладких или негладких функций x_n^0 и y_n^0 , если взять начальное распределение $|b_n(0)|$ в виде «ступеньки» или гауссовской функции $|b_n(0)| = \Gamma e^{-g(n-n_0)^2}$.

Если $x_n^0 = -|b_n(0)|$, $y_n^0 = 0$ (гладкое распределение), то на графиках функции $\delta(t)$ (рис. 5 и рис. 7) большое время занимает участок, соответствующий «размазыванию» частицы по всей цепочке. В противоположность этому, из графика $\delta(t)$ на рис. 6 видно, что в случае негладкого распределения функция $\delta(t)$ сразу же убывает, то есть частица сразу же собирается в солитон.

Поэтому, для того чтобы исследовать, как зависит время образования солитона от различных значений ω^2 и ω' , возьмем начальные значения $b_n(0)$, x_n^0 и y_n^0 такие, как на рис. 6.

Посмотрим, как зависит время образования солитона от различных значений ω^2 и ω' при фиксированных начальных значениях всех остальных параметров. Возьмем такие $b_n(0)$, x_n^0 и y_n^0 , для которых солитон устанавливается наиболее быстро, а именно:

- функцию начального распределения $b_n(0)$ построим с использованием обратного гиперболического косинуса (8.2),
- начальные значения x_n^0 и y_n^0 возьмем не гладкими функциями n , определяемыми соотношениями (8.1),
- $u_n^0 = -|b_n(0)|^2/\omega_n^2$.

В предыдущем разделе мы оценивали зависимость времени образования солитона лишь от начальных значений b_n , x_n , y_n . Для оценки времени образования солитона от различных значений ω^2 , ω' и ω^2/ω' исследуем задачу численно. Зафиксируем $\omega^2 = 1$ и построим графики $\delta(t)$ для различных значений ω' , аналогично построим графики $\delta(t)$ для различных значений ω^2 при фиксированном $\omega' = 1$.

Исследуя графики функции $\delta(t)$ от различных значений ω^2 и ω' , мы можем оценить, как зависит от ω^2 и ω' время первого проявления конечной формы солитона. Обозначим t_{sol} — время, когда форма солитона становится в первый раз близко к установившейся, или, другими словами, время появления первого минимума функции $\delta(t)$.

На рис. 8. представлена зависимость времени первого появления формы солитона, близкой к стационарной, t_{sol} от обратного значения квадрата частоты — ω^2 при различных фиксированных значениях трения — ω' . Легко заметить, что все представленные кривые имеют участки линейной зависимости, когда выполняется соотношение $\omega' \lesssim \omega$. Для анализа зависимости времени первого «появления» солитона t_{sol} от трения ω' при различных фиксированных значениях квадрата частоты воспользуемся рис. 9. Мы видим, что кривые на рис. 9. тоже имеют участки линейной зависимости при $\omega' \lesssim \omega$, кроме того, зависимость t_{sol} от ω' приближается к линейной для всего диапазона использованных значений ω' , когда величины ω возрастают. Например, для $\omega^2 = 15$ зависимость t_{sol} от ω' линейная для всех указанных значений ω' . Из анализа двух рисунков, рис. 8 и рис. 9, можно сделать вывод, что чем больше величина ω' , тем больше время t_{sol} , и чем больше величина ω^2 , тем меньше время t_{sol} . То есть $t_{sol} \sim \omega'/\omega^2$, в соответствии с полученным нами выражением (7.12).

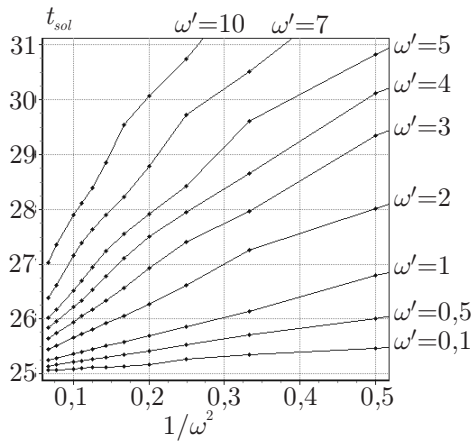


Рис. 8. Зависимость величины t_{sol} от $1/\omega^2$ для различных значений ω'

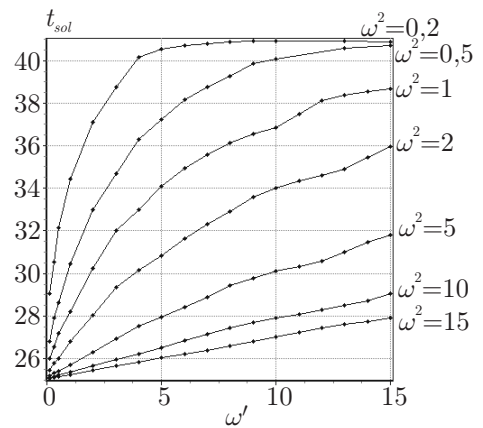


Рис. 9. Зависимость величины t_{sol} от ω' для различных значений ω^2

9. Образование солитона в однородной полинуклеотидной цепочке

От рассмотренного выше модельного случая молекулярной цепочки рассматриваемый в этом разделе случай полинуклеотидной цепочки отличается значениями параметров. Если для моделирования динамики однородной $(G/C)_n$ нуклеотидной цепочки, в которой перенос заряда осуществляется дырками, выбрать параметры, использованные в [14], $\eta = 1,276$, $\omega = 0,01$, $\omega' = 0,006$, $\varkappa = 4$ (величина $\varkappa = 4$ близка к оценке, полученной квантово-химическими методами в [19]), то неравенство (6.1) для таких значений параметров выполняться не будет и соответственно оценка (7.12) оказывается неприменима. Картина образования солитона в этом случае отличается от описанного в §8.

Для $(G/C)_n$ нуклеотидной цепочки с приведенными выше значениями параметров, как и в общем случае молекулярной цепочки, для произвольного начального распределения плотности $|b_n(0)|^2$ весь процесс эволюции можно разделить на три фазы, если исходно цепочка не была деформирована ($u_n(0) = 0$).

К первой фазе относится «растекание» заряда частицы по всей цепочке, сопровождающееся продолжительными квазихаотическими колебаниями плотности $|b_n(t)|^2$.

Во второй фазе из хаотической стадии с равновероятным в среднем распределением $|b_n(t)|^2$ по сайтам цепочки формируется делокализованное состояние вида (8.2). Ко второй стадии относится бесколебательная деформация квадрата модуля волновой функции делокализованного состояния (8.2), сопровождающаяся образованием вызванной смещением u_n потенциальной ямы, которая завершается образованием локализованного динамического солитонного состояния.

К третьей стадии относится колебательная стадия динамического солитонного состояния, которая при данных параметрах не завершается установлением стационарного солитонного состояния за время счета.

В разделе 10 показано, что первая фаза «растекания» заряда по всей цепочке неустойчива относительно образования локализованного состояния.

Рассмотрим сначала образование солитона для негладких начальных значений x_n^0, y_n^0 (8.1) при $\eta = 1,276$, $\varkappa = 4$ (η, \varkappa как для ДНК), но при больших значениях $\omega = \omega' = 1$. В этом случае мы наблюдаем быстрое образование установившегося (см. рис. 9) солитона для любого начального распределения частицы. При этом графики функций $|b_n(t)|^2$ и $u_n(t)$ становятся

неподвижными и значения этих функций неизменными, а значения du_n/dt принимают нулевые значения. Следовательно, такое состояние можно считать стационарным. Значения энергий для такого стационарного состояния следующие: $E = -2,869$, $E_Q = -3,848$, $E_{cl} = 0,978$.

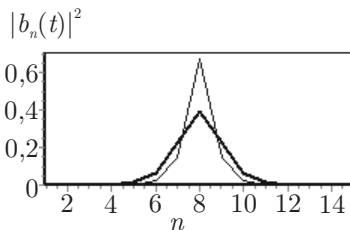


Рис. 10. График функции $|b_n(t)|^2$ для установившегося солитона при $\varkappa = 4$, $\eta = 1,276$ (—), график обратного гиперболического косинуса вида (8.2) при $\xi = 1$, $\varkappa = 4$, $\eta = 1,276$, (—)

Теперь рассмотрим образование солитонного состояния в однородной нуклеотидной цепочке для параметров, соответствующих физическим параметрам ДНК: $\eta = 1,276$, $\varkappa = 4$, $\omega = 0,01$, $\omega' = 0,006$, при различных начальных распределениях заряда.

Начальное распределение — аналитический обратный гиперболический косинус. Если начальное распределение

частицы построить из аналитического обратного гиперболического косинуса вида (8.2) при $\xi = 1$, то, казалось бы, мы наблюдаем образование установившегося солитона для цепочек различной длины. Графики функций $|b_n(t)|^2$ и $u_n(t)$ становятся практически неподвижными и значения этих функций почти неизменными, но значения du_n/dt сохраняют, хотя и небольшие ($\approx \pm 0,001$) ненулевые, значения очень продолжительное время. Значения энергий в этом случае незначительно отличаются от описанного выше случая стационарного состояния: $E =$

$= -2,864$, $E_Q = -3,834$, $E_{cl} = 0,969$, и значение полной энергии E здесь немного больше, чем полная энергия для описанного выше стационарного состояния. Именно этой недорелаксированностью объясняется сохраняющееся отличие du_n/dt от нуля.

Если же мы будем брать начальное распределение равномерное, локализованное на одном сайте или построенное с использованием растянутого обратного гиперболического косинуса, то мы уже не наблюдаем образования установившегося солитона (для указанных значений ω и ω') и график функции $\delta(t)$, представляющей собой среднеквадратичное отклонение функции $|b_n(t)|^2$ от «устоявшегося» солитона, не стремится к нулю за время счета: во всех этих случаях $\delta(t) \gtrsim 0,05$. Графики функций $|b_n(t)|^2$ и $u_n(t)$ во всех этих случаях находятся в незначительном движении, и значения du_n/dt сохраняются большими ($\approx \pm 0,015, \pm 0,04$) продолжительное время $T > 3 \cdot 10^6$.

Начальное распределение — равномерное или локализованное на одном сайте. Для случаев равномерного и локализованного на одном сайте начального распределения (и для $n = 51$) функция $|b_n(t)|^2$ в центральной части колеблется около аналитического солитона, а вне зоны солитона (где для солитона характерны нулевые значения $|b_n(t)|^2$) функция распределения отлична от нуля, и мы наблюдаем квазихаотические колебания указанной функции. Для других значений n графики функции $|b_n(t)|^2$ могут быть «выше» или «ниже» аналитического солитона, при увеличении n образуются два и более солитонов (в случае равномерного начального распределения).

Начальное распределение — растянутый обратный гиперболический косинус. Несколько иное поведение функции распределения мы наблюдаем, если начальное распределение построено с использованием растянутого обратного гиперболического косинуса. Из графиков функции $|b_n(t)|^2$, представленных на рис. 11, следует, что если начальное распределение частицы построено из растянутого на всю длину цепочки обратного гиперболического косинуса вида (8.2) при $\xi = 5$, то график функции $|b_n(t)|^2$ ($n = 51$) не стремится к графику установившегося солитона, а «вписывается» в график аналитического гиперболического косинуса (.....), почти совпадая с ним по высоте, но не точно повторяет его форму, а отличается более узкой шириной

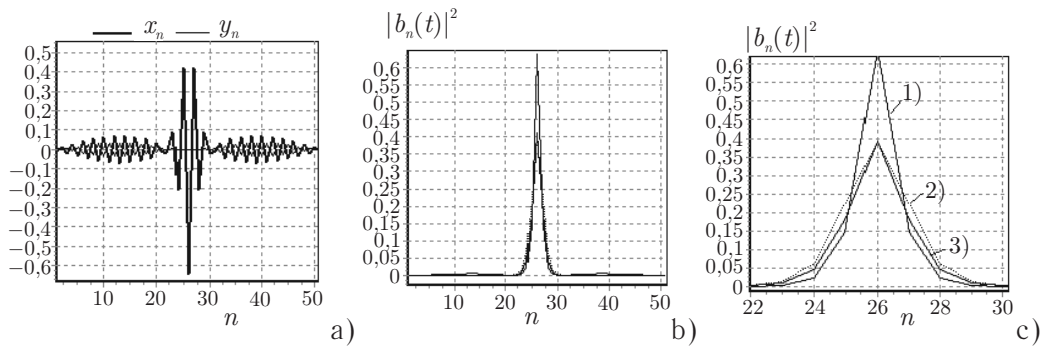


Рис. 11. Графики функций а) $x_n(t), y_n(t)$ и б), в) $|b_n(t)|^2$ для негладких начальных значений (7.3), начальное распределение частицы построено с использованием обратного гиперболического косинуса (8.2) при $\xi = 5, n = 51$. На рис. 11 в) показана центральная часть рисунка 11 б). 1) — график функции $|b_n(t)|^2$ для установившегося солитона (—), 2) — график обратного гиперболического косинуса вида (8.2) при $\xi = 1, \varkappa = 4, \eta = 1, 276$ (⋯⋯⋯), 3) — график функции $|b_n(t)|^2$ для $T > 1000$ и для $T > 1000000$ (—)

в центральной части и ненулевыми значениями функции вне центральной части. Причем, в отличие от рассмотренных выше случаев, колебания функции распределения в центральной части очень незначительные, функция практически неподвижно вписывается в аналитический солитон, а вне зоны солитона мы наблюдаем не хаотические колебания, а тоже почти неподвижный график функции $|b_n(t)|^2$, см. рис. 11. Такая форма распределения заряда сохраняется очень продолжительное время, вычисления проводились для T более $6 \cdot 10^6$. Значения энергий в момент времени $T = 6 \cdot 10^6$ следующие: $E = -2, 7308, E_Q = -3, 169, E_{cl} = 0, 4386$.

Если начальное распределение частицы построено из растянутого обратного гиперболического косинуса (8.2) при различных значениях ξ, n , то график функции $|b_n(t)|^2$ при больших значениях времени T не стремится к графику установившегося или аналитического солитона. В центральной части график функции $|b_n(t)|^2$ может быть выше и уже или ниже и шире аналитического солитона, это зависит от значений ξ и n . Вне центральной части функция $|b_n(t)|^2$ имеет ненулевые значения и малоподвижный график.

10. Время развития неустойчивости равномерного распределения

Для оценки времени развития неустойчивости начального распределения мы рассмотрим важный в практическом отношении случай начального состояния, соответствующего дну зоны проводимости (5.3) с $k = 0$. В континуальном приближении динамические уравнения (3.7), (3.8) для однородной цепочки имеют вид:

$$i \frac{\partial b(n, \tilde{t})}{\partial \tilde{t}} = \eta \frac{\partial^2 b(n, \tilde{t})}{\partial n^2} + \varkappa \omega^2 u(n, \tilde{t}) b(n, \tilde{t}), \tag{10.1}$$

$$\frac{\partial^2 u(n, \tilde{t})}{\partial \tilde{t}^2} = -\omega' \frac{\partial u(n, \tilde{t})}{\partial \tilde{t}} - \omega^2 u(n, \tilde{t}) - |b(n, \tilde{t})|^2. \tag{10.2}$$

Будем искать возмущенные относительно однородного состояния решения (10.1), (10.2) в виде:

$$b(n, \tilde{t}) = b_0(n, \tilde{t}) [1 + b_1(n, \tilde{t})], \quad u(n, \tilde{t}) = u_0(n, \tilde{t}) [1 + u_1(n, \tilde{t})], \tag{10.3}$$

$$\text{где: } b_0(n, \tilde{t}) = a_0 e^{i \varkappa |a_0|^2 \tilde{t}}, \quad u_0 = |a_0|^2 / \omega^2; \tag{10.4}$$



b_0 — однородное распределение частицы по цепочке, с одинаковой вероятностью распределения $|a_0|^2$ на каждом сайте цепочки, u_0 — смещение сайтов, отвечающее этому однородному распределению. Таким образом, в выражении (10.4) энергия отсчитывается от дна зоны проводимости $W_0 = -2|\nu|$ и величина $(-\varkappa|a_0|^2)$ соответствует сдвигу энергии, обусловленному однородной деформацией цепочки u_0 .

Считая $b_1(n, \tilde{t})$ и $u_1(n, \tilde{t})$ малыми возмущениями однородного распределения, после подстановки (10.3), (10.4) в (10.1), (10.2) получим для b_1 и u_1 уравнения:

$$i \frac{\partial b_1(n, \tilde{t})}{\partial \tilde{t}} = \eta \frac{\partial^2 b_1(n, \tilde{t})}{\partial^2 n} - \varkappa |a_0|^2 u_1(\tilde{t}), \quad (10.5)$$

$$\frac{\partial^2 u_1(\tilde{t})}{\partial \tilde{t}^2} = -\omega' \frac{\partial u_1(\tilde{t})}{\partial \tilde{t}} - \omega^2 u_1(\tilde{t}) + \omega^2 (b_1(n, \tilde{t}) + b_1^*(n, \tilde{t})). \quad (10.6)$$

Будем искать решения линеаризованной системы (10.5), (10.6) в виде:

$$b_1(n, \tilde{t}) = c_1 e^{i(kn + \Omega \tilde{t})} + c_2 e^{-i(kn + \Omega \tilde{t})}, \quad (10.7)$$

$$u_1(\tilde{t}) = \varphi_1 e^{i(kn + \Omega \tilde{t})} + \varphi_2 e^{-i(kn + \Omega \tilde{t})}. \quad (10.8)$$

Подстановка (10.7), (10.8) в (10.5), (10.6) приводит к дисперсионному уравнению вида:

$$\begin{aligned} \Omega^6 - \Omega^5 \cdot 2i\omega' - \Omega^4(2\omega^2 + k^4\eta^2 + (\omega')^2) + \Omega^3(2i\omega^2\omega' + 2ik^4\eta^2\omega') + \\ \Omega^2(\omega^4 + 2k^4\omega^2\eta^2 + 2k^2\omega^2\eta\varkappa|a_0|^2 + k^4\eta^2(\omega')^2) - \\ \Omega(2ik^4\omega^2\eta^2\omega' + 2ik^2\omega^2\eta\varkappa|a_0|^2\omega') - k^4\omega^4\eta^2 - 2k^2\omega^4\eta\varkappa|a_0|^2 = 0. \end{aligned} \quad (10.9)$$

В отсутствие диссипации при $\omega' = 0$ дисперсионное уравнение (10.9) принимает вид:

$$\Omega^6 - \Omega^4(2\omega^2 + k^4\eta^2) + \Omega^2(\omega^4 + 2k^4\omega^2\eta^2 + 2k^2\omega^2\eta\varkappa|a_0|^2) - k^4\omega^4\eta^2 - 2k^2\omega^4\eta\varkappa|a_0|^2 = 0. \quad (10.10)$$

Уравнение (10.10) имеет решения:

$$\Omega_{1,2} = \pm\omega, \quad (10.11)$$

$$\Omega_{3,4,5,6} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\omega^2 + k^4\eta^2 \pm \sqrt{\omega^4 - 2k^4\omega^2\eta^2 + k^8\eta^4 - 8k^2\omega^2\eta\varkappa|a_0|^2}}. \quad (10.12)$$

Из (10.11), (10.12) следует, что в отсутствие диссипации ($\omega' = 0$) в случае бесконечной цепочки ($a_0 = 0$) однородное распределение заряда по цепочке устойчиво при всех значениях параметров (т. е. Ω — вещественная величина).

При $\omega' = 0$ и $a_0 \neq 0$, т. е. в цепочке конечной длины, однородное распределение заряда по цепочке оказывается неустойчивым. Неустойчивость однородного состояния в этом случае обусловлена длинноволновыми флуктуациями, с волновыми числами, определяемыми условиями:

$$k < \sqrt{|2\varkappa|a_0|^2/\eta}. \quad (10.13)$$

Определим минимальное время развития неустойчивости T_{min} в случае конечных цепочек в длинноволновом пределе. В этом случае из (10.12) следует, что

$$|\text{Im } \Omega| = \sqrt{2} k |a_0| \sqrt{|\eta\varkappa|}. \quad (10.14)$$

С учетом неравенства (10.13) для минимального времени развития неустойчивости T_{min} из (3.6), (10.13), (10.14) получим:

$$T_{min} = \pi N K \hbar / \alpha'^2, \quad (10.15)$$

где N — число элементарных ячеек в цепочке.

В безразмерных переменных из (10.15) получим:

$$\tilde{T}_{min} = \pi / (|a_0|^2 |\varkappa|), \quad (10.16)$$

где $\tilde{T}_{min} = T_{min} / \tau$. Таким образом, согласно (10.16), минимальное время развития неустойчивости определяется только длиной цепочки N и безразмерной силой взаимодействия заряда с колебаниями цепочки \varkappa .

В диссипативном случае, когда $\omega' \neq 0$, уравнение (10.9) может быть преобразовано к виду:

$$(\omega^2 - \Omega^2 + i\Omega\omega') [(k^4 \eta^2 - \Omega^2)(-\omega^2 + \Omega^2 - i\Omega\omega') - 2k^2 \omega^2 \eta \varkappa |a_0|^2] = 0. \quad (10.17)$$

Из (10.17) следует, что при $\omega' \neq 0$ однородное состояние будет всегда неустойчивым.

$$\text{При } \omega' > 2k|a_0|\sqrt{\eta\varkappa} \quad (10.18)$$

время развития неустойчивости T будет определяться только диссипацией:

$$T \approx 2\pi / \Omega' \quad (10.19)$$

и не зависит от длины цепочки.

В заключение отметим, что полученные результаты остаются справедливыми и для дискретной цепочки Холстейна, т. к. согласно (10.13), неустойчивость имеет место для длинноволновых возмущений, для которых рассмотренное нами континуальное приближение является асимптотически точным.

11. Обсуждение результатов

В разделе 10 мы провели формальное исследование устойчивости квантово-классической системы с начальным состоянием, когда квантовая частица распределена по цепочке равномерно (с одинаковой вероятностью ее нахождения на каждом сайте). Это соответствует обычной постановке задачи взаимодействия квантовой частицы с классическим измерительным прибором. В данном случае таким измерительным прибором является классическая цепочка, причем в качестве анализатора выступает набор сайтов, а в качестве детектора — смещения сайтов. Процесс измерения связан с редукцией волновой функции в одно из собственных состояний рассматриваемой квантово-классической системы. В отсутствие взаимодействия с классической системой, как это было отмечено в разделе 4, никакая редукция невозможна. Фактически рассматриваемая нами задача позволяет на простом примере проследить процесс эволюции волновой функции в процессе измерения.

Самый трудный вопрос, который возникает при подобном моделировании квантовой эволюции, фундаментален. А именно какое отношение рассматриваемая квантово-классическая система имеет к исходной чисто квантовой системе. Точный ответ на этот вопрос неизвестен. Можно лишь указать путь подхода к такому ответу. Он состоит в следующем. Рассмотрим исходную

полностью квантовую постановку задачи. Она отличается от нашей модели тем, что вместо классического выражения энергии осцилляторов сайтов H_{cl} (3.1) следует использовать соответствующий H_{cl} оператор \hat{H}_{cl} . Если в такой чисто квантовой системе искать решения, выбирая волновую функцию в виде разложения по когерентным состояниям:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n=1}^N b_n(t) a_n^+ \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \sum_j [\beta_j(t) \hat{P}_j - \pi_j(t) q_j]\right\} |0\rangle, \quad (11.1)$$

где $|0\rangle$ — вакуумная волновая функция, а величины $\beta_j(t)$ и $\pi_j(t)$ удовлетворяют соотношениям:

$$\langle \Psi(t) | q_n | \Psi(t) \rangle = \beta_n(t), \quad \langle \Psi(t) | \hat{P}_n | \Psi(t) \rangle = \pi_n(t), \quad (11.2)$$

то динамика квантовой системы будет описываться уравнениями:

$$i\hbar \dot{b}_n = \alpha_n b_n + \nu(b_{n-1} + b_{n+1}), \quad (11.3)$$

$$M\ddot{\beta}_n = -K\beta_n - \alpha'|b_n|^2. \quad (11.4)$$

Таким образом, система (11.3), (11.4) в точности совпадает с квантово-классической системой (3.4), (3.5) при $\gamma = 0$. Выбор волновой функции $|\Psi\rangle$ в представлении когерентных состояний не дает точного решения квантовой задачи. Например, при малой величине константы взаимодействия \varkappa такой выбор приводит к завышенному значению энергии системы. В пределе $\varkappa \rightarrow \infty$ выражение (11.1) дает точное решение исходной квантовой задачи. В этом предельном случае каждое когерентное состояние содержит бесконечное число квантовых колебательных состояний цепочки, так что их можно рассматривать как классические. Общее рассмотрение стационарных электронных состояний в квантовой цепочке было дано в [20]. Таким образом, при исследовании устойчивости квантовой системы точные результаты получаются, когда мы исходим из асимптотически точных в пределе больших \varkappa уравнений (11.3), (11.4).

Рассмотренный нами конкретный случай редукции волновой функции на примере полинуклеотидной цепочки непосредственно демонстрирует, каким образом следует модифицировать обычные понятия квантовой механики при объяснении этого явления. Прежде всего этот пример демонстрирует необходимость отказа от линейных квантово-механических уравнений системы в целом и переходу к нелинейной квантовой механике подсистем. Это требует обобщения понятия собственных значений в линейной задаче путем перехода к представлению о собственных значениях нелинейных квантово-механических задач. При такой модификации понятий проблема редукции волновой функции сводится к решению динамических нелинейных квантово-механических уравнений, описывающих переход между различными стационарными состояниями квантово-классической системы.

Обсудим теперь результаты моделирования.

Зависимость времени образования солитона от начальной фазы волновой функции b_n на первый взгляд представляется странной, поскольку в классические уравнения движения для сайтов (3.5) входит квадрат модуля волновой функции $|b_n|^2$. По этой причине эволюция смещений сайтов цепочки из своих равновесных положений в начальный момент времени одинакова для любых начальных значений фаз амплитуд b_n . Это утверждение, однако, не справедливо для квантово-механической части задачи (3.4). В рассматриваемом нами случае, зависимость времени образования солитона от начальной фазы связана со следующим обстоятельством. В проводимых нами численных экспериментах величина матричного элемента ν выбиралась положительной: $\eta > 0$. При этом если b_n — осциллирующая функция, то мы можем перейти с использованием фазового соотношения (3.9) к гладкой функции \tilde{b}_n с заменой ν на $-\nu$. Такой переход,

как было показано в разделе 3, дает для \tilde{b}_n ту же самую величину энергии, что и для b_n . Для функции \tilde{b}_n эта энергия определяется функционалом $E_{-\nu}[\tilde{b}_n]$ (6.5). Для выбранной в разделе 8 негладкой начальной волновой функции $E_{-\nu}[\tilde{b}_n(0)] < 0$ и функционал ограничен снизу. Процесс эволюции в этом случае происходит в направлении плавного уменьшения характерного размера начального распределения и образования локализованного солитонного состояния, доставляющего минимум функционалу полной энергии $E_{-\nu}[\tilde{b}_n]$.

Если начальная волновая функция b_n выбирается гладкой, функционал $E_{-\nu}[\tilde{b}_n(0)]$, то есть полная начальная энергия положительна (рис. 5, 7). Такая начальная волновая функция неустойчива относительно «растекания» по всей цепочке. Процессу локализации в этом случае предшествует длительная фаза, соответствующая «растекшемуся» состоянию, лишь затем наступает процесс локализации. По этой причине время образования солитонного состояния при выборе гладкой начальной волновой функции оказывается намного больше предыдущего случая. В случае $\nu < 0$ все будет наоборот: для гладкой начальной волновой функции время образования солитона будет меньше, чем для негладкой функции (рис. 4, 6).

Полученные результаты демонстрируют важные отличия «дискретных» и соответствующих им «непрерывных» аналогов описания квантовых систем. Рассмотренная нами дискретная квантово-классическая модель, в которой непрерывная пространственная координата заменяется дискретной решеткой с узлами-сайтами, обладает большей симметрией, чем соответствующая ей непрерывная модель. В частности, в континуальном пределе функционал (4.7), полученный предельным переходом из симметричной относительно преобразования $b_n \rightarrow \tilde{b}_n \exp i\pi n$, $\nu \rightarrow -\nu$ дискретной модели, эту симметрию утрачивает. Утрата симметрии при переходе к непрерывной модели происходит на этапе отбрасывания быстро осциллирующих по пространственным переменным решений, которые не могут быть описаны в континуальном приближении.

Несмотря на указанные трудности, переход от дискретной к континуальной модели позволяет получить содержательные результаты в области применимости такого перехода. Это в полной мере иллюстрируется зависимостями времени перехода в солитонное состояние для различных значений параметров, полученными в ходе численных экспериментов с дискретной цепочкой и их сравнением с результатами, полученными с использованием континуальной модели (рис. 8, 9).

Полученное в разделе 9 значение времени образования солитона в ДНК может быть использовано для анализа недавних экспериментов по переносу заряда в однородных $(G/C)_n$ полинуклеотидных цепочках. В работе [10] изучался транспорт заряда в $(G/C)_n$ цепочке с $n = 30$. Согласно [10], максимальная скорость переноса по такой цепочке из 30 нуклеотидных пар, (что соответствует длине цепочки 10,4 нм) достигала величины 10^{12} зарядов/сек (100 нА). Это соответствует максимальному времени пребывания заряда в цепочке $\tau \approx 30$ пс. Согласно полученным нами результатам (раздел 8), этого достаточно для образования солитонного состояния. На приведенных в [10] вольт-амперных характеристиках значение тока не превышало 1 нА, что соответствует времени пребывания заряда в ДНК $3 \cdot 10^3$ пс, то есть более чем на два порядка больше времени, требуемого на образование солитона.

Таким образом, полученные нами результаты свидетельствуют о возможности солитонного механизма переноса заряда в экспериментах [10].

Отметим, что оценка времени образования солитона, определяемая (7.11), (7.12), справедлива в предположении, что в рассматриваемой системе имеется лишь одно стационарное солитонное состояние, к которому и сходится эволюционный процесс. Это предположение справедливо для не слишком длинных цепочек, которое выполняется для использованных нами цепочек с $N = 51$. В более длинных цепочках это условие нарушается и в процессе эволюции исходное делокализованное состояние может переходить в стационарные состояния другого типа, которые

можно было бы, по аналогии с классическим случаем, назвать квантово-классическими диссипативными структурами. Такие квантово-классические диссипативные структуры мы планируем рассмотреть в дальнейших исследованиях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №07-07-00313.

Список литературы

- [1] Dekker C., Ratner M. A. Electronic properties of DNA, *Phys. World*, 2001, vol. 14, pp. 29–34.
- [2] Davydov A. S. The theory of contraction of proteins under their excitation, *J. Theor. Biol.*, 1973, vol. 38, pp. 559–569.
- [3] Давыдов А. С. Солитоны в квазиодномерных молекулярных структурах, *УФН*, 1982, т. 138, № 12, с. 603–643.
- [4] Scott A. C. Davydov's soliton, *Phys. Rep.*, 1992, vol. 217, pp. 1–67.
- [5] Коршунова А. Н., Лахно В. Д. Моделирование образования солитона в однородной цепочке, *Математическое моделирование*, 2007, т. 19, № 1, с. 3–13.
- [6] Hennig D., Chetverikov A.P., Velarde M.G., and Ebeling W. Electron capture and transport mediated by lattice solitons, *Phys. Rev. E*, 2007, vol. 76, pp. 046602-1–046602-9.
- [7] Boon E. M., Burton J. K. Charge transport in DNA, *Curr. Op. in Struct. Biol.*, 2002, vol. 12, №3, pp. 320–329.
- [8] Schuster G. B. Ed. vol. 236/237 of Topics in Current Chemistry, (Springer-Verlag, Berlin, 2004).
- [9] Keren K., Berman R. S., Buchstab E., Sivan V. and Braun E. DNA-Templated Carbon Nanotube Field-Effect Transistor Kinneret, *Science*, 2003, vol. 302, №. 5649, pp. 1380–1382.
- [10] Porath D., Bezryadin A., de Vries S., Dekker C. Direct measurement of electrical transport through DNA molecules, *Nature*, 2000, vol. 403, pp. 635–638.
- [11] Lakhno V. D., Soliton-like solutions and electron transfer in DNA, *J.Biol. Phys.*, 2000, vol. 26, pp. 133–147.
- [12] Lakhno V. D., Fialko N. S., Long-range charge transfer in DNA, *R & C Dynamics*, 2002, vol. 7, №3, pp. 299–313.
- [13] Conwell E. M., Rakhmanova S.V. Polarons in DNA, *Proc. Natl. Sci. U.S.A.*, 2000, vol. 97, №9, pp. 4556–4560.
- [14] Lakhno V. D., Fialko N. S. Nonlinear dynamics of excitations in DNA, *Phys. Lett. A.*, 2000, vol. 278, pp. 108–111.
- [15] Yoo K.-H., Ha D. H. , Lee J.-O., Kawai T., Han Yong Choi, Electrical Conduction through Poly(dA)-Poly(dT) and Poly(dG)-Poly(dC) DNA Molecules, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, vol.87, №19, pp. 198102-1–198102-4.
- [16] Alexandre S. S., Artacho E., Soler J. M., Chacham H. Small Polarons in Dry DNA, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, vol. 91, №10, pp. 108105-1–108105-4.
- [17] Holstein T. Studies of polaron motion. 1. The small Polaron, *Ann., Phys.*, 1959, vol. 8, pp. 343–389.
- [18] Lakhno V. D., Fialko N.S., HSSH-model of Hole transfer in DNA, *Eur. Phys. J. B.*, 2005, vol. 43, pp. 279–281.
- [19] Starikov E. B., Electron-phonon coupling in DNA: a systematic study, *Phil. Mag.*, 2005, vol. 85, pp. 3435–3462.
- [20] Lakhno V. D., Nonlinear models in DNA conductivity, in *Modern Methods for Theoretical Physical Chemistry of Biopolymers*, Ed. by E. B. Starikov, J. P. Lewis, S. Tanaka (Elsevier, Amsterdam, Boston, Tokyo, 2006), pp. 461–481.