

# О РАСЧЕТАХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН В МОДЕЛИ ХОЛСТЕЙНА ДЛЯ ОДНОРОДНЫХ ПОЛИНУКЛЕОТИДОВ

*Н. С. Фиалко\**, *Е. В. Соболев*, *В. Д. Лакно\*\**

*Институт математических проблем биологии Российской академии наук —  
филиал Федерального исследовательского центра  
«Институт прикладной математики им. М. В. Келдыша Российской академии наук»  
142290, Пушино, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 16 сентября 2016 г.

В полуклассической модели Холстейна при различных температурах термостата рассчитана динамика системы для поляронов разного типа: в политиминовых нуклеотидах (случай полярона большого радиуса), в полиадениновых фрагментах (полярон малого радиуса) и в полигуаниновых ДНК (промежуточный случай). Получены температурные зависимости термодинамически равновесных значений полной энергии, энергии привнесенного заряда и электронной теплоемкости. Сделана оценка электронной части энергии в пределе больших температур. Независимо от типа полярона пик зависимости электронной теплоемкости от температуры разделяет два режима — поляронный и делокализованный. Во всех случаях при большой температуре электронная теплоемкость убывает обратно пропорционально квадрату температуры.

DOI: 10.7868/S0044451017040000

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Механизмы переноса заряда в биологических макромолекулах представляют интерес для биофизики и нанобиоэлектроники — новой быстро развивающейся дисциплины, объединяющей достижения нанoeлектроники и молекулярной биологии [1–3]. Знание термодинамических характеристик существенно для понимания многих фундаментальных свойств материалов. К числу важнейших величин, характеризующих все типы материалов, относится их теплоемкость. Для нанобиоэлектроники ДНК интерес представляет расчет электронной части теплоемкости полинуклеотидных цепочек.

В данной работе с использованием прямого численного эксперимента мы изучаем температурные зависимости термодинамически равновесных значений энергии привнесенного заряда и электронной теплоемкости в квазиодномерных молекулярных цепочках, имитирующих однородные полинуклеотиды. Модель основана на гамильтониане Холстейна переноса заряда вдоль цепочки двухатомных сайтов

[4] в полуклассическом приближении — движение заряда описывается уравнением Шредингера, а колебания сайтов — классическими уравнениями движения. Это простая модель с квадратичными потенциалами для сайтов, которая довольно широко используется применительно к ДНК [1, 3, 5–8].

Статья построена следующим образом. В разд. 2 описаны модель, переход к безразмерным уравнениям движения и характерные для модельных ДНК величины параметров. В разд. 3 изложены способы вычисления термодинамически равновесных значений и расчетные параметры модели. В разд. 4 приведены результаты моделирования для трех случаев — полярона малого радиуса (соответствует polyA-фрагментам), промежуточного случая (polyG-фрагменты) и полярона большого радиуса (для polyT-цепочек) при различных температурах термостата. Поскольку параметры однородных цитозинового и аденинового фрагментов близки, случай polyC мы не рассматривали. Приведены температурные зависимости электронной части энергии и электронной теплоемкости.

Данная работа является развитием результатов работы [9]. Показано, что график зависимости электронной теплоемкости от температуры имеет пик при температуре, зависящей от длины цепочки. При переходе от температуры к тепловой энергии це-

\* E-mail: fialka@impb.psn.ru

\*\* E-mail: lak@impb.psn.ru

почки абсциссы этих пиков совпадают. Результаты расчетов для polyA-фрагментов были опубликованы ранее [10]: описан пик электронной теплоемкости и обсуждаются возможности обнаружения этого эффекта в ДНК-накалориметрии. Результаты расчетов для полярона малого радиуса мы включили в данную статью для более полной картины динамики поляронов разного типа в термодинамическом равновесии. В последнем разделе следует обсуждение результатов. В Приложении приведено обоснование для использования параметров, позволяющих сократить время расчета до выхода системы на термодинамическое равновесие, и для оценки электронной части энергии в пределе бесконечной температуры.

## 2. МОДЕЛЬ

Молекулярная цепочка приближенно моделируется дискретной цепочкой, состоящей из сайтов (сайты — молекулы или группы сильносвязанных атомов, которые взаимодействуют между собой сравнительно слабо). В цепочку привносится избыточный заряд (электрон или дырка). Распространение заряда влияет на движения сайтов, и, наоборот, смещение сайта изменяет вероятность нахождения заряда на нем. В случае ДНК сайтом считается пара комплементарных нуклеотидов, взаимодействующих путем образования водородных связей, которая приближенно моделируется как осциллятор.

Модель базируется на гамильтониане Холстейна для дискретной цепочки сайтов [4]. Выбирая волновую функцию  $\Psi$  в виде

$$\Psi = \sum_{n=1}^N b_n |n\rangle,$$

где  $b_n$  — амплитуда вероятности нахождения заряда (электрона или дырки) на  $n$ -м сайте ( $n = 1, \dots, N$ ,  $N$  — длина цепочки), для усредненного по состояниям гамильтониана системы  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$  получим

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

Здесь  $\nu_{mn}$  ( $m \neq n$ ) — матричные элементы перехода электрона между  $m$ -м и  $n$ -м сайтами,  $\nu_{nn}$  — энергия заряда на  $n$ -м сайте (мы используем приближение ближайших соседей, т. е.  $\nu_{mn} = 0$ , если  $m \neq n \pm 1$ ),  $\alpha'$  — константа связи электрона со смещениями  $\tilde{u}_n$

сайта из равновесного положения,  $M$  — эффективная масса сайта,  $K$  — упругая постоянная.

Для однородной цепочки уравнения движения, полученные из гамильтониана (1) после приведения к безразмерным переменным имеют вид

$$i \frac{db_n}{dt} = \eta(b_{n-1} + b_{n+1}) + \chi u_n b_n, \quad (2)$$

$$\frac{d^2 u_n}{dt^2} = -\omega^2 u_n - \chi |b_n|^2 - \gamma \frac{du_n}{dt} + \xi Z_n(t). \quad (3)$$

Безразмерные коэффициенты связаны с размерными следующим образом. Матричный элемент перехода между соседними сайтами  $\eta = \nu_{n,n\pm 1} \tau / \hbar$ , где  $\tau$  — характерное время,  $\tilde{t} = \tau t$ . При моделировании полагаем, что заряд может распространяться только вдоль одной нити ДНК без перескоков на комплементарную нить [11–13]. Частота колебаний сайтов  $\omega = \tau \sqrt{K/M}$ , константа связи  $\chi = \alpha' \sqrt{\tau^3 / \hbar M}$ . В уравнение (3) для моделирования термостата добавлены член с трением ( $\gamma$  — коэффициент трения) и случайная сила  $Z_n(t)$  — нормальная гауссова величина с единичным распределением,  $\xi^2 = (2k_B T^* \tau / \hbar) \gamma \mathcal{T} = 2E_* \gamma \mathcal{T}$ ,  $T^*$  — характерная температура,  $\mathcal{T} = \tilde{T} / T^*$ . Подробнее о связи размерных и безразмерных параметров см., например, работу [9] или [14].

Полная энергия (1), соответствующая системе динамических уравнений (2), (3), в безразмерной форме имеет вид (здесь  $v_n = \dot{u}_n$  — скорость  $n$ -го сайта)

$$\begin{aligned} E_{tot} = & \eta \sum_n b_n b_{n\pm 1}^* + \frac{1}{2} \sum_n v_n^2 + \\ & + \frac{\omega^2}{2} \sum_n u_n^2 + \chi \sum_n u_n b_n b_n^*. \end{aligned} \quad (4)$$

Параметры модели, соответствующие нуклеотидным парам, выбраны следующими [15–18]. Эффективная масса сайта  $M = 10^{-21}$  г (полагаем массы сайтов одинаковыми, комплементарные пары АТ и ГС различаются на 3%), характерное время  $\tau = 10^{-14}$  с,  $\omega = 0.01$  (частота колебаний сайтов  $\tilde{\omega} = 10^{12}$  с $^{-1}$  соответствует жесткости водородных связей  $K \approx 0.062$  эВ/Å $^2$ ), константа связи  $\chi = 0.02$  ( $\alpha' = 0.13$  эВ/Å). Матричные элементы перехода между сайтами:  $\eta = 0.456$  ( $\nu_{AA} = 0.030$  эВ) для адениновых фрагментов,  $\eta = 1.276$  ( $\nu_{GG} = 0.084$  эВ) для гуаниновой цепочки и  $\eta = 2.4$  ( $\nu_{TT} = 0.158$  эВ) для polyT. Четвертый вариант — фрагмент polyC — мы не рассматривали. Поскольку матричные элементы перехода между цитозинами  $\eta = 0.623$  ( $\nu_{CC} = 0.041$  эВ) близки к значениям  $\nu_{AA}$ , результаты будут похожи. Характерную температуру мы

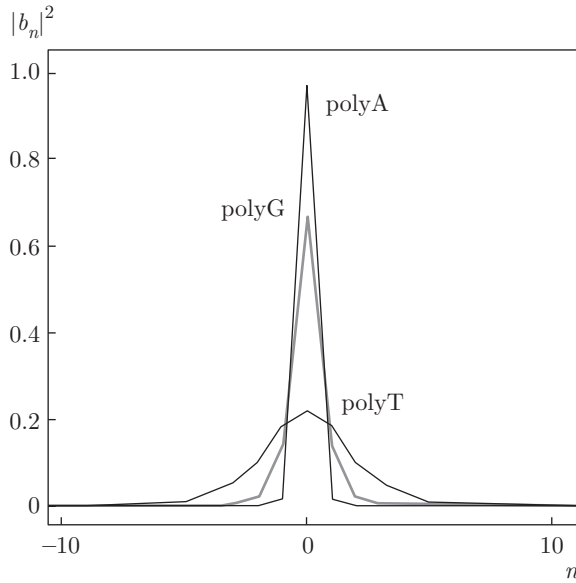


Рис. 1. Распределение вероятностей по сайтам в состоянии с наименьшей энергией  $E_{tot} = E_{pol}$  для параметров polyA (ПМР), polyT (ПБР) и polyG (полярон промежуточного радиуса) при  $T = 0$

выбрали  $T^* = 1$  К, масштабный коэффициент  $E^* = k_B T^* \tau / \hbar \approx 1.309 \cdot 10^{-3}$ . Связь размерной энергии с безразмерными значениями следующая:  $\tilde{E} = (\hbar/\tau)E \approx E \cdot 6.482 \cdot 10^{-3}$  эВ.

Без учета температуры ( $T = 0$ ) заряд в цепочке образует состояния с наименьшей энергией — поляроны разного типа (рис. 1).

В фрагментах polyA образуется полярон малого радиуса (ПМР), при этом максимальная вероятность нахождения заряда на среднем сайте  $\max |b_n|^2 \approx 0.97$ , и полная энергия  $E_{tot} = E_{pol} \approx -2.10$ . Цепочки polyT соответствуют полярону большого радиуса (ПБР),  $\max |b_n|^2 \approx 0.22$ ,  $E_{pol} \approx -4.94$ . Полярон «промежуточного» радиуса формируется в polyG-цепочках,  $\max |b_n|^2 \approx 0.67$ ,  $E_{pol} \approx -2.87$ .

Заметим, что для динамики заряда существенно не абсолютное значение  $E_{tot}$ , а расстояние  $\Delta$  до нижней границы зоны проводимости, определяемой матричным элементом перехода. Для бесконечной цепочки — зона от  $-2\eta$  до  $2\eta$ , для конечных цепочек — нижняя граница  $W_N = 2\eta \cos[N\pi/(N+1)]$  [19] при количестве сайтов  $N > 20$  отличается от  $-2\eta$  в третьем знаке.

### 3. МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

При заданной температуре термостата проводился расчет множества реализаций (траекторий системы (2), (3) из разных начальных данных и с разными сгенерированными случайными временными рядами). По формуле (4) рассчитывалась средняя по реализациям зависимость полной энергии от времени  $\langle E_{tot}(t) \rangle$  и второй момент  $\langle E_{tot}^2(t) \rangle$ . Расчеты динамики проводились на временах до выхода на равновесное значение  $\langle E_{tot}(T) \rangle$  для заданной температуры термостата  $T$  (подробнее см. работу [9]). Отдельные реализации интегрируются 2o2s1g-методом [20] с добавлением искусственной нормировки (полная вероятность нахождения заряда в системе  $\sum |b_n|^2 = 1$ , переменные  $b_n$  корректируются, чтобы сумма квадратов их модулей равнялась единице).

Дополнительная сложность при расчете динамики системы (2), (3) была в том, что при моделировании переноса заряда в ДНК характерные времена квантовой (2) и классической (3) подсистем различаются на два порядка. Поэтому время выхода системы на термодинамическое равновесие очень большое, и оно растет с понижением температуры. Применяя основные соотношения термодинамики, можно показать, что для пары систем (2), (3) с параметрами  $(\eta, \omega, \chi)$  и  $(\eta, C\omega, C\chi)$ , где  $C = \text{const}$ , значения полной энергии в термодинамическом равновесии должны быть одинаковыми (подробнее в Приложении). Поскольку нас не интересуют процессы выхода к термодинамически равновесному состоянию, для производственных расчетов мы приняли  $\chi = 1, \omega = 0.5$ . При проведении расчетов мы используем упрощающее предположение, что значения параметров не зависят от температуры.

Получив зависимости термодинамически равновесных значений  $\langle E_{tot}(T) \rangle$ , из полной энергии вычитаем классическую энергию цепочки  $N$  осцилляторов и получаем оценку электронной части полной энергии:

$$E_e = \langle E_{tot}(T) \rangle - E^* N T. \tag{5}$$

Также по значениям  $\langle E_{tot}(T) \rangle$  рассчитывается теплоемкость системы  $C_V = \partial \langle E_{tot}(T) \rangle / \partial T$  и электронная теплоемкость  $C_e$  прямым численным дифференцированием,

$$C_e = \partial E_e / \partial T = C_V - E^* N, \tag{6}$$

и с использованием вторых моментов через дисперсию энергии по формуле

$$C_{V2} = (\langle E_{tot}^2(T) \rangle - \langle E_{tot}(T) \rangle^2) / T^2.$$

При выбранном способе приведения к безразмерному виду имеем  $E^*C_V = C_{V2}$ . Заметим, что рассчитанные этими способами значения теплоемкости получились близкими, что позволяет говорить о правильности качественной картины зависимости теплоемкости от температуры.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При разных температурах термостата рассчитаны величины  $\langle E_{tot}(T) \rangle$  для трех вариантов поляронов: ПМР (polyA), ПБР (polyT) и промежуточного радиуса (polyG). Для каждого варианта рассматривались цепочки разной длины: цепочки длиной 20, 40 и 60 сайтов для ПМР, длиной 40, 60 и 80 сайтов для промежуточного случая и 40, 60, 80 и 100 сайтов для ПБР.

##### 4.1. Электронная часть энергии

Очевидно,  $\langle E_{tot}(T) \rangle$  зависит от длины  $N$  цепочки. Электронная часть полной энергии  $E_e(T)$  (5) тоже различна для цепочек разной длины. Однако качественное поведение сходно:  $E_e \approx E_{pol}$  при  $T = 0$ , а с ростом температуры  $E_e(T)$  увеличивается, что связано с переходом из поляронных состояний в делокализованные. Температура развала полярона зависит не только от параметров модели, но и от длины цепочки [9]: чем больше  $N$ , тем меньше температура развала. При дальнейшем увеличении температуры величина  $E_e$  выходит на константу, близкую к нулю, которая также зависит от  $N$ . Аналитические выкладки (см. Приложение) приводят к следующей оценке:

$$E_e \rightarrow -\frac{\chi^2}{\omega^2} \frac{1}{N+1} \quad \text{при} \quad T \rightarrow \infty. \quad (7)$$

Результаты численного моделирования не противоречат этой оценке. На рис. 2 приведены графики  $E_e(T)$  для случая полярона промежуточного радиуса при разной длине  $N$  цепочки.

Если провести перемасштабирование, т. е. в качестве переменной  $x$  выбрать не температуру, а безразмерную энергию классической цепочки  $x = E^*NT$ , то значения  $E_e(x)$  для разных  $N$  ложатся близко к одной кривой. На рис. 3 приведены графики  $E_e(x)$  для ПМР, полярона промежуточного радиуса и ПБР.

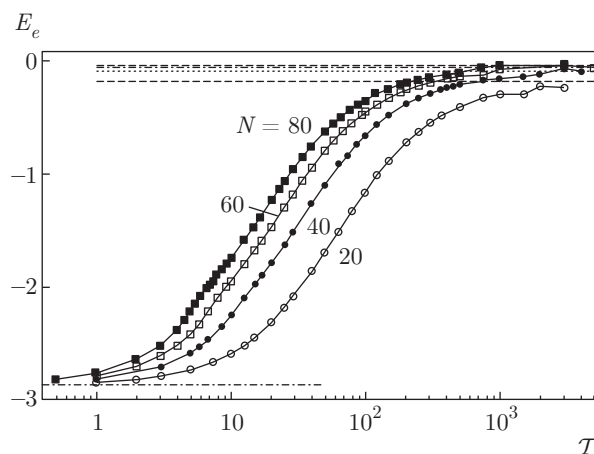


Рис. 2. Температурные зависимости  $E_e$  (5) в полулогарифмическом масштабе для polyG-фрагментов. Штриховые прямые сверху показывают предельные значения (7) для соответствующих  $N$ , внизу показана энергия полярона

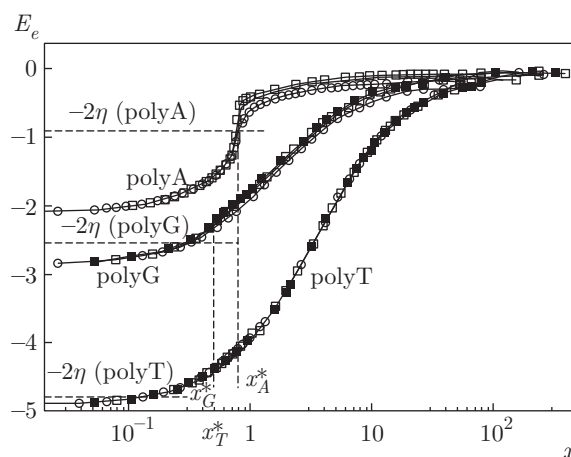
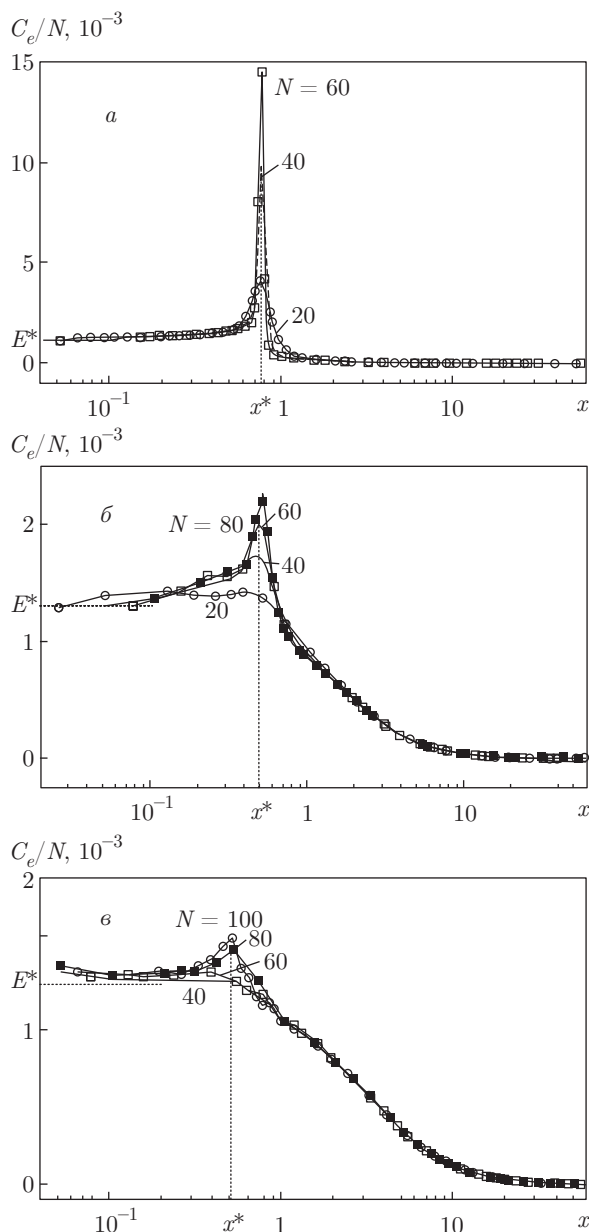


Рис. 3. Зависимости энергии заряда  $E_e$  от энергии классической цепочки  $x = E^*NT$ . Горизонтальными штриховыми прямыми показаны значения для нижней границы зоны проводимости в разных цепочках, вертикальными — абсциссы  $x^*$ , соответствующие пику электронной теплоемкости. Символы, обозначающие цепочки разной длины  $N$ , совпадают с обозначениями рис. 2 за одним исключением: для polyT-фрагментов светлыми точками обозначены результаты для  $N = 100$

##### 4.2. Электронная теплоемкость

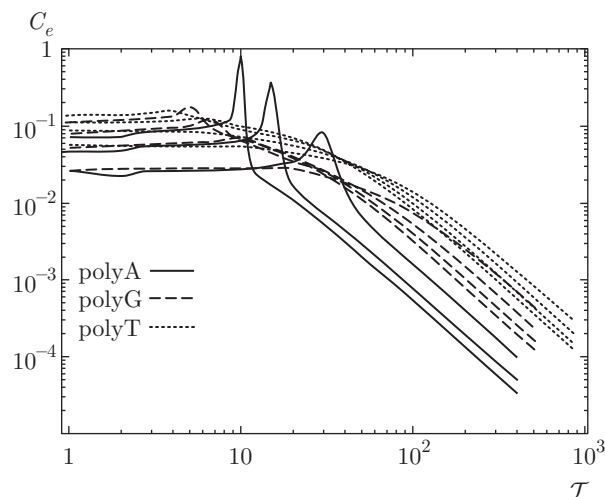
Значения электронной теплоемкости  $C_e$  (6) после перемасштабирования  $x = E^*NT$  тоже ложатся близко к одной кривой при больших температурах (когда заряд в цепочке находится в делокализованном состоянии). Абсциссы  $x^*$  пиков графиков  $C_e(x)$  по результатам расчетов близки для разных  $N$ . Если нормировать  $C_e$  на длину цепочки, то полученные



**Рис. 4.** Удельная электронная теплоемкость  $C_e/N$  в зависимости от энергии  $x = E^* NT$  классической цепочки для различных поляронов: *a* — ПМР (polyA); *б* — промежуточного радиуса (polyG); *в* — ПБР (polyT-фрагменты)

кривые удельной электронной теплоемкости будут близки при малых  $T$ , а в зоне перехода от поляронных состояний к делокализованным различаются высотой пиков.

Результаты расчетов  $C_e(x)/N$  для ПМР, ПБР и полярона промежуточного радиуса приведены на рис. 4. Видно, что при малых  $x$  значения  $C_e/N$  во всех трех случаях близки к величине  $E^*$ . Видно также, что пики с увеличением длины цепочки  $N$  вы-



**Рис. 5.** Зависимости электронной теплоемкости от температуры. Цепочки одного типа обозначены одинаковыми линиями: самые нижние кривые при малых  $T$  (и лежащие выше остальных того же типа при больших  $T$ ) — для  $N = 20$ , затем кривые для  $N = 40, 60, 80$  и лежащая выше всех пунктирная линия при малых  $T$  — для polyT длиной  $N = 100$  сайтов. При больших  $T$  эта же линия — самая нижняя из всех кривых для polyT

ражены все четче. Также они зависят от типа полярона — при фиксированном  $N$  чем больше радиус полярона, тем слабее выражен пик. Мы полагаем, что эти пики можно сопоставить границе двух состояний: при меньших энергиях заряд в среднем находится в поляронном состоянии, при более высоких — в делокализованном. По результатам моделирования, абсциссы  $x^*$  пиков для разных поляронов очень близки:  $x^* \approx 0.50$  для polyG и  $x^* \approx 0.52$  для polyT.

После пика убывание функции  $C_e$  происходит примерно одинаково вне зависимости от типа полярона (рис. 5). Мы аппроксимировали рассчитанные значения степенной зависимостью  $C_e = aT^b$ . Во всех трех случаях  $b \approx -2$ .

### 5. ОБСУЖДЕНИЕ

Пики удельной электронной теплоемкости на графиках для polyA (рис. 4*a*) по абсциссе  $x^*$  примерно соответствуют энергии электронной части системы  $E_e(x^*) = -2\eta$  на рис. 3. Другими словами, при параметрах ПМР заряд переходит из поляронного состояния в делокализованное, когда энергия соответствует нижней границе зоны проводимости. Для polyG (рис. 4*б*) и polyT (рис. 4*в*) абсциссы  $x^*$  пиков на рис. 3 соответствуют энергиям  $E_e > -2\eta$ .

По результатам расчетов можно сказать, что ПБР устойчивее к воздействию температурных возмущений по сравнению с ПМР.

Рассмотрим зависимости электронной теплоемкости от температуры (рис. 5). При больших  $\mathcal{T}$ , когда заряд находится в делокализованном состоянии, относительная зависимость

$$\frac{C_e(\mathcal{T})}{C_e(\mathcal{T}_0)} \approx \left(\frac{\mathcal{T}}{\mathcal{T}_0}\right)^{-2}$$

по результатам расчетов одинакова для всех  $\eta$ , т. е. электронная теплоемкость в области высоких температур определяется главным образом отношением  $\chi/\omega$  (свойствами классической подсистемы и константой связи), а величина матричного элемента  $\eta$  слабо влияет на  $C_e$ .

С увеличением длины цепочки пик  $C_e$  становится все выше, при этом его вершина по температуре смещается ближе к нулю. Полуклассическое приближение имеет смысл, когда температура больше температуры Дебая ( $k_B \tilde{T} > \Theta = \hbar\tilde{\omega}$ ) [21]. Для выбранных нами параметров ДНК  $\mathcal{T} \approx 8$ . Получается, что пики  $C_e$  для  $N \geq 40$  (рис. 5) попадают уже в область «нефизичности» рассматриваемой модели. При длине цепочки  $N < 40$  для ПБР и полярона промежуточного радиуса пик на графике  $C_e(\mathcal{T})$  практически незаметен. Для polyA при  $N < 40$  пики  $C_e$  будут при температурах выше температуры Дебая, однако они слабо выражены. Заметим, что для очень коротких цепочек эти результаты также неприменимы. Когда длина цепочки меньше радиуса полярона, энергия и форма наинизшего состояния могут сильно меняться. Например, у димера тимины наинизшая энергия при равномерном распределении. Такие цепочки — вопрос отдельных исследований. Мы полагаем, что отсутствие пика для polyG при  $N = 20$  и для polyT в цепочках длиной 40 и 60 сайтов (см. рис. 4) тоже связано с недостаточной длиной цепочки, хотя при  $\mathcal{T} = 0$  поляроны локализованы в области примерно 10 сайтов (см. рис. 1).

Интересно следующее свойство модели: при  $\mathcal{T} \rightarrow 0$  удельная электронная теплоемкость  $C_e/N$  близка к константе  $E^*$ , не равной нулю (в размерных величинах  $\tilde{C}_e/N \sim k_B$ ). Электронная часть теплоемкости при стремлении температуры к нулю пропорциональна длине цепочки. Может показаться, что в пределе бесконечно длинных цепочек и низких температур для того, чтобы нагреть заряд до конечной температуры, нужна бесконечная энергия. Такое заключение парадоксально, потому что один заряд не может привести к макроскопическому воздействию. Все разрешается, если соотнести область малых тем-

ператур с поляронным режимом. Действительно, при стабилизации системы в определенном состоянии заряд действует на всю цепочку. В исследуемой модели линия, разделяющая поляронные состояния и делокализованные, имеет вид  $N\mathcal{T} = \text{const}$ , т. е. поляронный режим существует во всех цепочках конечной длины, но в очень длинных цепочках ограничен сверхнизкими температурами.

Таким образом, при анализе зависимостей теплоемкости от температуры мы всегда наблюдаем «парадоксальную» низкотемпературную асимптотику, но при этом нельзя делать выводы о бесконечных цепочках. С другой стороны, граница поляронного режима имеет смысл энергии и в то же время является конечной константой, не зависящей от  $N$  и  $\mathcal{T}$ , т. е. даже на нагрев бесконечной цепочки необходимо потратить конечную энергию, чтобы перейти на ветку термализованного режима, отвечающую высоким температурам с делокализованным состоянием заряда, где влияние электрона на цепочку мало.

Авторы благодарны сотрудникам Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук — филиала Федерального государственного учреждения «Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук» за предоставленные вычислительные мощности. Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты №№ 14-07-00894, 15-07-06426, 16-07-00305) и РНФ (грант № 16-11-10163).

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим при  $\mathcal{T} = 0$  систему, соответствующую стационарному решению системы (2), (3) (здесь мы повторяем хорошо известный путь [4]):

$$i\dot{b}_n = \eta(b_{n-1} + b_{n+1}) + \chi u_n b_n, \quad (8)$$

$$0 = -\omega^2 u_n - \chi |b_n|^2 \implies u_n = -\frac{\chi}{\omega^2} |b_n|^2. \quad (9)$$

Подставляем выражение (9) в (8), полагаем  $b_n = r_n \exp(iWt)$ ,  $r_n = \text{const}$  и получаем систему  $N$  кубических уравнений

$$Wr_n = \eta(r_{n-1} + r_{n+1}) - A^2 r_n^3 \quad (10)$$

с учетом

$$\sum_{n=1}^N r_n^2 = 1, \quad (11)$$

где  $A = \chi/\omega$ , т.е. решение алгебраической системы (10), (11) зависит от отношения  $A$  константы связи к частоте классического сайта. Другими словами, при  $\mathcal{T} = 0$  у двух систем обыкновенных дифференциальных уравнений (2), (3) с коэффициентами  $(\eta, \chi, \omega)$  {I} и  $(\eta, C\chi, C\omega)$  {II} будет одинаковое стационарное решение  $\{r_1, \dots, r_N, W\}$ .

Классические стационарные смещения для систем {I} и {II} будут разными:

$$u_{n\{I\}} = -\frac{\chi}{\omega^2} r_n^2, \quad u_{n\{II\}} = -\frac{\chi}{C\omega^2} r_n^2.$$

Подставив их в выражение для полной энергии (4), с учетом  $v_n = 0$  получим, что энергии одинаковы:

$$E_{tot\{I\}} = E_{tot\{II\}} = \eta \sum_n r_n r_{n\pm 1} - \frac{1}{2} \frac{\chi^2}{\omega^2} \sum_n r_n^4.$$

Заметим, что эти выкладки справедливы для любых (не только однородных) цепочек при соблюдении одинакового отношения  $\chi_n/\omega_n = A$  для всех сайтов.

Для конечной температуры термостата  $\mathcal{T} \neq 0$  в системах {I} и {II} термодинамически равновесные значения полной энергии тоже одинаковы. Это можно показать из основных соотношений термодинамики. Перейдем в гамильтониане (1) к действительным переменным  $x_n, y_n$ , где  $x_n + iy_n = b_n, r_n = |b_n|$ . (Формально, канонически сопряженными будут  $\sqrt{2}x_n, \sqrt{2}y_n$ , но константы сокращаются при выкладках.)

Статистическая сумма в безразмерной форме имеет вид

$$Z = z^* \int_{\Omega} \exp\left(-\frac{E}{E^*\mathcal{T}}\right) dx_n dy_n du_n dv_n,$$

где  $z^*$  — константа, включающая, в частности, параметры перехода к безразмерной системе. Выражение (4) в этих переменных имеет вид

$$E = 2\eta \sum_n (x_n x_{n+1} + y_n y_{n+1}) + \frac{1}{2} \sum_n v_n^2 + \frac{\omega^2}{2} \sum_n u_n^2 + \chi \sum_n u_n (x_n^2 + y_n^2) \quad (12)$$

(индекс «tot» здесь и ниже опускаем). Фазовое пространство  $\Omega$ , по которому выполняется интегрирование, имеет вид прямого произведения  $\mathbb{R}^{2N} \times S^{2N}$ : по переменным  $u_n$  и  $v_n$  границы от  $-\infty$  до  $+\infty$ , и условие  $\sum (x_n^2 + y_n^2) = 1$  на переменные  $x_n, y_n$  (интегрирование по поверхности сферы). Для расчета полной энергии системы  $\langle E \rangle$  применим формулу термодинамического среднего функции  $F$ :

$$\langle F \rangle = \int_{\Omega} F \exp\left(-\frac{E}{E^*\mathcal{T}}\right) dx_1 \dots du_N / \int_{\Omega} \exp\left(-\frac{E}{E^*\mathcal{T}}\right) dx_1 \dots du_N. \quad (13)$$

Выделим в (12) полные квадраты по смещениям,  $(\omega u_n + [\chi/\omega]r_n^2)^2$ . При замене переменных  $U_n = \omega u_n + [\chi/\omega]r_n^2$  границы интегрирования в (13) не изменятся, а множители в числителе и знаменателе сократятся. После интегрирования выражения (13) по  $v_n, U_n$  получаем

$$\langle E \rangle = NE^*\mathcal{T} + \frac{\int E_q \exp(-E_q/E^*\mathcal{T}) dx_1 \dots dy_N}{\int_S \exp(-E_q/E^*\mathcal{T}) dx_1 \dots dy_N}, \quad (14)$$

где  $S = \sum_n (x_n^2 + y_n^2) = 1$  — сфера в пространстве  $\mathbb{R}^{2N}$  и

$$E_q = 2\eta \sum_n (x_n x_{n+1} + y_n y_{n+1}) - \frac{1}{2} \frac{\chi^2}{\omega^2} \sum_n (x_n^2 + y_n^2)^2. \quad (15)$$

Из выражений (14) и (15) видно, что для систем с коэффициентами  $(\eta, \chi, \omega)$  и  $(\eta, C\chi, C\omega)$  в термодинамическом равновесии значения  $\langle E \rangle$  одинаковы. Были выполнены тестовые расчеты для трех вариантов:  $\chi = 0.02, \omega = 0.01$  (соответствуют параметрам ДНК),  $\chi = 0.2, \omega = 0.1$  и  $\chi = 1, \omega = 0.5$ . Результаты совпали с теоретическими: после выхода систем на термодинамическое равновесие средние по реализациям  $E$  одинаковы.

При оценке величины (14) для больших температур мы воспользовались результатами моделирования, которые показывают, что с ростом температуры первое слагаемое в (15) стремится к нулю. Положим, что при  $\mathcal{T} \rightarrow \infty$  членом  $2\eta \sum_n (x_n x_{n+1} + y_n y_{n+1})$  можно пренебречь. Знаменатель выражения (14) переходит в площадь сферы единичного радиуса  $2\pi^N/(N-1)!$ , и мы получаем

$$E_e = \langle E \rangle - NE^*\mathcal{T} \rightarrow \frac{(N-1)!}{2\pi^N} \frac{1}{2} \frac{\chi^2}{\omega^2} \times \sum_{n=1}^N \int_S (x_n^2 + y_n^2)^2 dx_1 \dots dy_N \quad (16)$$

(здесь мы воспользовались свойством перестановки суммы и интеграла). Под интегралом в правой части

выражения (16) стоят вторые моменты вероятностей нахождения заряда на сайте. Для больших температур их можно считать одинаковыми для всех сайтов, т. е.

$$E_e \approx \frac{1}{2} \frac{\chi^2}{\omega^2} \frac{(N-1)!}{2\pi^N} N \int_S (x_n^2 + y_n^2)^2 dx_1 \dots dy_N. \quad (17)$$

Последний интеграл берется аналитически, после перехода к обобщенным сферическим координатам

$$x_1 = \cos \phi_1, \quad y_1 = \sin \phi_1 \cos \phi_2, \dots,$$

$$x_N = \sin \phi_1 \sin \phi_2 \dots \sin \phi_{2N-2} \cos \phi_{2N-1},$$

$$y_N = \sin \phi_1 \sin \phi_2 \dots \sin \phi_{2N-2} \sin \phi_{2N-1},$$

где  $\phi_1, \dots, \phi_{2N-2} \in [0, \pi]$  и  $\phi_{2N-1} \in [0, 2\pi)$ . Для  $N$ -го сайта получаем

$$\begin{aligned} & \int_S (x_N^2 + y_N^2)^2 dx_1 \dots dy_N = \\ & = \int_0^\pi d\phi_1 \int_0^\pi d\phi_2 \dots \int_0^\pi d\phi_{2N-2} \int_0^{2\pi} d\phi_{2N-1} \times \\ & \times [(\sin \phi_1 \dots \sin \phi_{2N-2})^4 \sin^{2N-2} \phi_1 \sin^{2N-3} \phi_1 \times \\ & \times \phi_2 \dots \sin \phi_{2N-2}] = 2\pi \prod_{n=0}^{2N-2} \int_0^\pi \sin^{2N+3-n} \phi d\phi = \\ & = 2\pi \frac{\pi^{N-1}}{3 \cdot 4 \cdot 5 \dots N(N+1)}. \quad (18) \end{aligned}$$

Здесь мы воспользовались рекуррентными формулами для  $I_n = \int \sin^n \phi d\phi$ :  $I_n = I_{n-2}(n-1)/n$  с учетом границ интегрирования, и  $I_{2n-1}I_{2n} = \pi/n$ . Подставив (18) в (17), получаем выражение (7).

Заметим, что простые рассуждения приводят к результату того же порядка, что и (7). В стационарном режиме  $u_n = -(\chi/\omega^2)|b_n|^2$ , в термодинамически равновесном состоянии среднее  $\langle u_n \rangle$  такое же, а средняя вероятность нахождения заряда на  $n$ -м сайте равна  $\langle |b_n|^2 \rangle = 1/N$ . В выражении для энергии (4) для  $T \rightarrow \infty$  при усреднении первый член стремится к нулю, сумма второго и третьего — к энергии  $E^*NT/N$  осцилляторов плюс (из-за того, что  $\langle u_n \rangle \neq 0$ , а дисперсия  $u_n$  не меняется)  $(\chi^2/\omega^2)(1/N)$ . Последний член в (4) при подстановке среднего  $u_n$  дает

$$E_{int} = \left\langle \chi \sum_n u_n |b_n|^2 \right\rangle = -\frac{\chi^2}{\omega^2} \sum_n \langle |b_n|^4 \rangle.$$

Из расчетов [9] следует, что параметр делокализации  $\langle R \rangle = 1/\langle \sum |b_n|^4 \rangle \sim N/2$ , и мы получаем оценку  $E_{int} \sim -(\chi^2/\omega^2)(2/N)$ , т. е. энергия  $E_e \sim -(\chi/\omega)^2(1/N)$ .

Отличие от выражения (7) возникает из-за неточности оценки  $\langle R \rangle$  [9]. Действительно, применив (18), получим  $\langle |b_n|^4 \rangle = 2/[N(N+1)]$  и  $\langle R \rangle = (N+1)/2$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Charge Migration in DNA*, ed. by T. Chakraborty, Springer, Berlin (2007).
2. V. D. Lakhno, *Int. J. Quant. Chem.* **108**, 1970 (2008).
3. *Nanobioelectronics — for Electronics, Biology, and Medicine*, ed. by A. Offenhäusser and R. Rinaldi, Springer, New York (2009).
4. T. Holstein, *Ann. Phys.* **8**, 325 (1959).
5. G. Ithier, E. Collin, P. Joyez et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057004 (2005).
6. S. S. Alexandre, E. Artacho, J. M. Soler, and H. Chacham, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 108105 (2003).
7. Y. Wang, L. Fu, and K.-L. Wang, *Biophys. Chem.* **119**, 107 (2006).
8. E. Starikov, *Phil. Mag.* **85**, 3435 (2005).
9. В. Д. Лахно, Н. С. Фиалко, *ЖЭТФ* **147**, 142 (2015).
10. N. Fialko, E. Sobolev, and V. Lakhno, *Phys. Lett. A* **380**, 1547 (2016).
11. C. J. Murphy, M. R. Arkin, Y. Jenkins et al., *Science* **262**, 1025 (1993).
12. S. O. Kelley and J. K. Barton, *Science* **283**, 375 (1999).
13. P. O. Neill, A. W. Parker, M. A. Plumb, and L. D. A. Siebbeles, *J. Phys. Chem. B* **105**, 5283 (2001).
14. В. Д. Лахно, Н. С. Фиалко, *Ж. физ. хим.* **86**, 928 (2012).
15. A. A. Voityuk, N. Rösch, M. Bixon et al., *J. Phys. Chem. B* **104**, 9740 (2000).
16. J. Jortner, M. Bixon, A. A. Voityuk et al., *J. Phys. Chem. A* **106**, 7599 (2002).
17. G. B. Schuster, *Acc. Chem. Res.* **33**, 253 (2000).
18. *Modern Methods for Theoretical Physical Chemistry of Biopolymers*, ed. by E. B. Starikov, S. Tanaka, and J. P. Lewis, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (2006), p. 461.
19. В. Д. Лахно, В. Б. Султанов, *ТМФ* **176**, 429 (2013).
20. H. S. Greenside and E. Helfand, *Bell System Techn. J.* **60**, 1927 (1981).
21. P. S. Lomdahl and W. C. Kerr, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1235 (1985).