Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Д. Лахно, В. Б. Султанов, Зонная структура спектров гамильтонианов регулярных полинуклеотидных дуплексов, *ТМФ*, 2013, том 176, номер 3, 429–443

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf8514>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением <http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.147.182.235

26 апреля 2023 г., 12:52:36

© 2013 г.

В. Д. Лахно*, В. Б. Султанов*

ЗОННАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ГАМИЛЬТониАнов РЕгулярных ПОЛИНУКЛЕОТИДНЫХ ДУПЛЕКСОВ

Приведены расчеты зонной структуры спектров гамильтонианов регулярных дуплексов ДНК. Показано, что в одноцепочечных периодических полинуклеотидах, период которых определяется числом m нуклеотидов в элементарной ячейке, спектр состоит из m непересекающихся энергетических зон. В дуплексах ДНК число энергетических зон составляет $2m$ и возможны пересечения зон. В случае (полу)ограниченных цепочек или дуплексов в запрещенных зонах могут присутствовать дискретные уровни энергии.

Ключевые слова: блочно-трехдиагональная матрица, ДНК, уравнение Шредингера, уровни Тамма.

DOI: 10.4213/tmf8514

1. ВВЕДЕНИЕ

Впервые идея о том, что ДНК может обладать проводящими свойствами, была высказана в работе [1]. Однако потребовалось длительное время, чтобы начать теоретическое и экспериментальное изучение этих свойств.

В настоящее время однородные полинуклеотидные дуплексы рассматриваются как основные претенденты на роль молекулярных проводов в нанобиоэлектронике (см. обзоры [2], [3]). Такими однородными дуплексами являются полинуклеотидные цепочки Poly G/Poly C и Poly A/Poly T. Дуплекс Poly G/Poly C представляет собой синтетическую молекулу ДНК, составленную только из гуанин- (G), цитозин- (C) нуклеотидных пар. Соответственно дуплекс Poly A/Poly T является синтетической молекулой ДНК, составленной из аденин- (A), тимин- (T) нуклеотидных пар. В подавляющем большинстве экспериментов по переносу заряда в таких цепочках в качестве переносчиков заряда фигурируют дырки. Если у какого-либо нуклеотида цепочки удалить один электрон, то возникшая дырка будет обладать потенциальной энергией U : $U_G < U_A < U_C < U_T$ [4]. Объединение отдельных нуклеотидов в регулярную полинуклеотидную цепочку приводит к тому, что энергетические уровни расщепляются в энергетические зоны. Такие зоны будут определять оптические

*Институт математических проблем биологии РАН, Пущино, Московская обл., Россия.
E-mail: lak@impb.psn.ru

Рис. 1. Однородная цепочка гуанинов длины N .

и проводящие свойства рассматриваемых полинуклеотидных цепочек. Их расчету посвящена настоящая работа. В разделе 2 изучается зонная структура спектров гамильтонианов регулярных (однородных и периодических) однопитевых последовательностей нуклеотидов. В разделе 3 приведены численные расчеты зонной структуры спектров гамильтонианов регулярных (однородных и периодических) дуплексов ДНК. Раздел 4 содержит замечания об экспериментальных наблюдениях зонной структуры спектров.

2. РЕГУЛЯРНЫЕ ОДНОПИТЕВЫЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ НУКЛЕОТИДОВ

2.1. Однородные последовательности. В приближении ближайших соседей перенос дырки на однородной однопитевой цепочке задается гамильтонианом (для однородной цепочки можно положить $U = 0$)

$$\hat{H} = \sum_n b(c_n^+ c_{n+1} + c_{n+1}^+ c_n),$$

где c_n^+ , c_n – операторы рождения и уничтожения дырки на n -м нуклеотиде, b – матричный элемент перехода дырки между соседними нуклеотидами. Для гуанинов G (рис. 1) параметр $b = 0.084$ эВ; для A, C, T параметр $b = 0.03, 0.041, 0.158$ эВ соответственно [5], [6].

Стационарное уравнение Шредингера для амплитуд ψ_n вероятности нахождения дырки на n -м нуклеотиде имеет вид

$$b(\psi_{n-1} + \psi_{n+1}) = \lambda \psi_n, \quad (1)$$

$n = 1, \dots, N$, $\psi_0 = 0$, $\psi_{N+1} = 0$. Матрица гамильтониана – трехдиагональная матрица порядка N :

$$H = \begin{pmatrix} 0 & b & 0 & \dots & 0 \\ b & 0 & b & \ddots & \vdots \\ 0 & b & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & b \\ 0 & \dots & 0 & b & 0 \end{pmatrix}.$$

Для трехдиагональных матриц уравнение на собственные значения вида (1) – разностное уравнение второго порядка. В однородном случае решением разностного уравнения (1) с начальными условиями $p_0 = 0$, $p_1 = 1$ являются полиномы Чебышёва второго рода

$$p_n(\lambda) = \frac{\sin(n \arccos(\lambda/2b))}{\sin(\arccos(\lambda/2b))}.$$

При этом $\det(H - \lambda) = b^{N-1} p_{N+1}(\lambda)$ и собственные значения матрицы H – это нули полинома $p_{N+1}(\lambda)$. Отсюда получаем собственные значения:

$$\lambda_k = 2b \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right), \quad k = 1, \dots, N.$$

Спектр $\{\lambda_1, \dots, \lambda_N\}$ симметрической трехдиагональной матрицы всегда вещественный и простой. N ортонормированных собственных векторов также определяются по полиномам $p_N(\lambda)$:

$$\psi_n^{(k)} = \frac{1}{\sqrt{\sum_{l=1}^N p_l^2(\lambda_k)}} p_n(\lambda_k), \quad n, k = 1, \dots, N.$$

При увеличении N точки спектра λ_k сгущаются и в пределе $N \rightarrow \infty$ заполняют непрерывно замкнутый отрезок $[-2b, 2b]$, являющийся разрешенной зоной энергии [7].

Такой предельный переход является математической идеализацией макроскопических регулярных цепочек и приводит к рассмотрению полубесконечных симметрических трехдиагональных матриц как самосопряженных операторов в гильбертовом пространстве ℓ_2 последовательностей с суммируемым квадратом, $\sum_{n=1}^{\infty} |\psi_n|^2 < \infty$. Переход к пределу при $N \rightarrow \infty$ проще всего осуществить с помощью предела спектральных мер матриц [7], [8]. Спектральная мера матрицы H при конечном $N < \infty$ равна

$$d\sigma_N(\lambda) = \sum_{k=1}^N |\psi_1^{(k)}|^2 \delta(\lambda - \lambda_k) d\lambda,$$

т. е. определяется неубывающей кусочно-постоянной функцией (спектральной функцией),

$$\sigma_N(\lambda) = \sum_{k=1}^N |\psi_1^{(k)}|^2 \theta(\lambda - \lambda_k),$$

где $\theta(\lambda)$ – функция Хевисайда; в точках спектра λ_k функция $\sigma_N(\lambda)$ имеет скачки $\sigma_N(\lambda_k + 0) - \sigma_N(\lambda_k) = |\psi_1^{(k)}|^2$ (см. рис. 2а при $b = 0.1$, $N = 32$). Величина скачков равна вероятности получить при измерении энергии H в состоянии, когда дырка локализована на первом нуклеотиде, значение λ_k [9]. Оказывается, что предельная спектральная функция $\sigma_N(\lambda) \rightarrow \sigma(\lambda)$ непрерывна во всех точках отрезка $[-2b, 2b]$ и, более того, имеет плотность $\sigma'(\lambda) = \rho(\lambda) = (b\pi)^{-1} \sqrt{1 - (\lambda/2b)^2}$ (рис. 2б, $b = 0.1$) [7].

Это означает, что спектр гамильтонианов однородных цепочек на отрезке $[-2b, 2b]$ абсолютно непрерывный и дискретных собственных значений нет [7]. Обобщенные собственные векторы непрерывного спектра $\psi_n^{(\lambda)}$ ненормируемые, т. е. не принадлежат пространству ℓ_2 .

Отметим, что полиномы $p_n(\lambda)$, являющиеся решением разностного уравнения (1), ортогональны по мере $\sigma(\lambda)$:

$$\int_{-2b}^{2b} p_n(\lambda) p_m(\lambda) \rho(\lambda) d\lambda = \delta_{n,m},$$

и с их помощью решается обратная спектральная задача [7] – восстановление коэффициентов трехдиагональной матрицы H по спектральной мере $\sigma(\lambda)$, данные о которой берутся из эксперимента.

Рис. 2. Спектральная функция $\sigma_N(\lambda)$ (ломаная линия) и предельная спектральная функция $\sigma(\lambda)$ (гладкая кривая) (а); спектральная плотность $\rho(\lambda)$ (б).

Для замкнутых цепочек вместо нулевых вводятся периодические граничные условия $\psi_{N+1} = \psi_0$, $\psi_N = \psi_{-1}$ и матрица H не трехдиагональна: появляются ненулевые элементы $H_{1N} = H_{N1} = b$, что приводит к двукратному вырождению спектра [8].

Для трансляционно-инвариантной, т. е. бесконечной в обе стороны, цепочки спектр на отрезке $[-2b, 2b]$ становится двукратно вырожденным [7] и имеет место дисперсионное соотношение $\lambda_k = 2b \cos k$, $-\pi < k < \pi$, которое находится подстановкой в уравнение (1) волновой функции $\psi_n^{(k)} = e^{ikn}$. При больших конечных $N < \infty$ имеем $k = 2\pi n/N$, $n = -N/2, \dots, N/2$.

2.2. Периодические последовательности. Для произвольного дуплекса гамильтониан дырки в общей форме имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \eta_{ij} c_i^+ c_j,$$

где η_{ii} соответствуют энергии дырки на i -м нуклеотиде, η_{ij} при $i \neq j$ соответствуют матричным элементам перехода дырки между i -м и j -м нуклеотидами. В приближении ближайших соседей на односторонней цепочке для упрощения формул обозначим $\eta_{nn} = d_n$, $\eta_{n,n+1} = \eta_{n+1,n} = b_n$. Тогда стационарное уравнение Шредингера для амплитуд ψ_n имеет вид

$$b_{n-1} \psi_{n-1} + d_n \psi_n + b_n \psi_{n+1} = \lambda \psi_n, \quad (2)$$

и матрица гамильтониана для цепочки длины N – трехдиагональная матрица общего вида

$$H = \begin{pmatrix} d_1 & b_1 & 0 & \cdots & 0 \\ b_1 & d_2 & b_2 & \ddots & \vdots \\ 0 & b_2 & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & b_{N-1} \\ 0 & \cdots & 0 & b_{N-1} & d_N \end{pmatrix}.$$

Рис. 3. Периодическая цепочка $(GA)_{N/2}$ с периодом $m = 2$.

Как и в п. 2.1, спектральная задача для матрицы H связана с полиномами $p_n(\lambda)$, являющимися решением разностного уравнения 2-го порядка (2) с начальными условиями $p_0 = 0$, $p_1 = 1$. Также они ортогональны относительно спектральной меры матрицы H и возможен предельный переход. При $N \rightarrow \infty$ спектр, вообще говоря, состоит из непрерывной и дискретной компонент [7], [8], [10].

Периодическая цепочка с периодом $m > 1$, строго говоря, должна быть бесконечной. Если она бесконечна в обе стороны, $d_{n \pm m} = d_n$, $b_{n \pm m} = b_n$, то спектр двукратно вырожден и состоит из m замкнутых отрезков – разрешенных зон, разделенных запрещенными зонами [10]. Некоторые запрещенные зоны могут отсутствовать, и тогда соседние разрешенные зоны сливаются, но хотя бы одна запрещенная зона всегда имеется.

Для определения границ разрешенных зон рассмотрим второе, линейно независимое с $p_n(\lambda)$ решение разностного уравнения (2) $q_n(\lambda)$ с начальными условиями $q_1 = 0$, $q_2 = 1/b_1$ и полиномом степени m $\Delta_m(\lambda) = p_{m+1}(\lambda) - b_m q_m(\lambda)$ (дискриминант дискретного уравнения Хилла). Границы находятся из решения уравнений $\Delta_m(\lambda) = \pm 2$ [11].

Если цепочка бесконечна в одну сторону $d_{n+m} = d_n$, $b_{n+m} = b_n$, то спектр простой, а в каждой запрещенной зоне вследствие граничного условия Дирихле $\psi_0 = 0$ могут возникнуть (не более одного) дискретные собственные значения – соответствующий собственный вектор принадлежит пространству ℓ_2 , т. е. $\sum_{n=1}^{\infty} |\psi_n|^2 < \infty$ [10], [11]. При рассмотрении конечной цепочки ($N < \infty$) с условием периодичности в запрещенных зонах может возникнуть еще одно дискретное собственное значение вследствие еще одного граничного условия Дирихле $\psi_{N+1} = 0$. Проиллюстрируем это на примере периодической цепочки типа $(GA)_{N/2}$ с периодом $m = 2$ (рис. 3), при четном N .

Положим потенциал гуанина G $d_1 = 0$, потенциал аденина A $d_2 = d$, величина перехода $G \rightarrow A$ равна b_1 , величина перехода $A \rightarrow G$ равна b_2 . Матрица гамильтониана имеет вид

$$H = \begin{pmatrix} 0 & b_1 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ b_1 & d & b_2 & \ddots & & \vdots \\ 0 & b_2 & 0 & b_1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & b_1 & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & b_1 \\ 0 & \cdots & \cdots & 0 & b_1 & d \end{pmatrix}.$$

Рис. 4. Спектр цепочки с периодом $m = 2$. Сплошные линии – границы разрешенных зон. При $N \rightarrow \infty$ дискретный спектр лежит вне границ разрешенных зон (треугольники).

Согласно [4]–[6] для ДНК $d = 0.45$ эВ, $b_1 = 0.089$ эВ, $b_2 = 0.049$ эВ в направлении $5' \rightarrow 3'$.

Из уравнения (2) имеем

$$\Delta_2(\lambda) = \frac{\lambda^2}{b_1 b_2} - \frac{d\lambda}{b_1 b_2} - \frac{b_1}{b_2} - \frac{b_2}{b_1}.$$

Из уравнений $\Delta_2(\lambda) = \pm 2$ находим границы разрешенных зон

$$\lambda_{1,2,3,4} = \frac{d}{2} \pm \sqrt{\frac{d^2}{4} + (b_1 \pm b_2)^2}.$$

С помощью обратного отображения $\lambda_k = \Delta_2^{-1}(\nu_k)$, т. е. из решения уравнения

$$\Delta_2(\lambda) = \nu_k = 2 \cos \frac{k\pi}{N/2 + 1}, \quad k = 1, \dots, \frac{N}{2},$$

получаем не только границы, но и внутренние точки разрешенных зон:

$$\lambda_k = \frac{d}{2} \pm \sqrt{\frac{d^2}{4} + b_1^2 + b_2^2 + 2b_1 b_2 \cos \frac{k\pi}{N/2 + 1}},$$

т. е. дисперсионные соотношения, которые можно также получить подстановкой в уравнение (2) волновой функции $\psi_n^{(k)} = e^{ikn}$. Из этих формул видно, что в случае периодической цепочки (GA) $_{N/2}$ с периодом $m = 2$ непрерывный спектр состоит из двух зон проводимости одинаковой ширины, равной

$$\Delta\lambda_C = \sqrt{\frac{d^2}{4} + (b_1 + b_2)^2} - \sqrt{\frac{d^2}{4} + (b_1 - b_2)^2},$$

разделенных запрещенной зоной ширины $\Delta\lambda_L = 2\sqrt{\frac{d^2}{4} + (b_1 - b_2)^2}$. Подчеркнем, что для односторонних цепочек в силу простоты спектра пересечение проводящих зон невозможно.

Рис. 5. Спектральная плотность цепочки с периодом $m = 2$ для $N = 32$: при $b_2 < b_1$ дискретных собственных значений нет (а); при $b_2 > b_1$ точка $\lambda = 0$ – дискретная точка спектра (б).

Рис. 6. Вектор $\vec{\psi}^{(8)}$ непрерывной зоны в случаях $b_2 < b_1$ (а) и $b_2 > b_1$ (б).

На рис. 4 показан спектр цепочки с периодом $m = 2$, состоящий из двух разрешенных зон, разделенных запрещенной зоной. Вычислены собственные значения H , $N = 16$, при $d = 0.05$, $b_1 = 0.1$, $b_2 = (1 - t)b_1 + 0.5t$, $-0.1 \leq t \leq 0.3$.

Из рис. 4 видно, что в случае $b_2 < b_1$ дискретных собственных значений нет. В случае $b_2 > b_1$ точка $\lambda = 0$ является дискретной точкой спектра в запрещенной зоне; можно показать, что в этом случае в точке $\lambda = 0$ спектральная плотность имеет полюс (см. рис. 5б). На рис. 5б показана спектральная плотность $\rho^{(k)} = |\psi_1^{(k)}|^2$, имеющая узкий большой пик в дискретной точке спектра $\lambda = 0$. Вторая точка дискретного спектра $\lambda = d = 0.05$ при $N \rightarrow \infty$ имеет спектральный вес, стремящийся к нулю.

На рис. 6а показан вектор непрерывной зоны $\vec{\psi}^{(8)}$ в случае $b_2 < b_1$ при $t = -0.1$, который делокализован по всей цепочке, а на рис. 6б – локализованный на конце цепочки собственный вектор $\vec{\psi}^{(8)}$ в случае $b_2 > b_1$ при $t = 0.25$, отвечающий дискретному собственному значению $\lambda_8 = 0$, которое отделяется от нижней разрешенной зоны, $N = 16$.

Рис. 7. Возникновение дискретного собственного значения в спектре гамильтонианов цепочек типа $G(A \dots AG)_9$ при переходе от периода $m = 3$ к периоду $m = 4$.

Рис. 8. Нумерация нуклеотидов $j = 1, \dots, 2N$; внизу – нумерация сайтов $n = 1, \dots, N$.

Дискретные собственные значения в запрещенных зонах могут возникать при увеличении периода цепочки. На рис. 7 показано отделение дискретного собственного значения от нижней зоны спектра для цепочек типа $G(A \dots AG)_9$, $m-1$ аденинов А, при переходе от периода $m = 3$ к периоду $m = 4$, $d = 0.275$, $b_1 = 0.1$, $b_2 = 0.01$, величина перехода $A \rightarrow A$ составляет $b_3 = 0.0825$.

3. ДУПЛЕКСЫ ДНК

3.1. Однородные дуплексы. Для произвольного дуплекса примем нумерацию, показанную на рис. 8 (направление $5' \rightarrow 3'$). Тогда гамильтониан записывается в виде блочно-трехдиагональной матрицы, блоки которой представляют собой матрицы второго порядка

$$H = \begin{pmatrix} D_1 & B_1 & 0 & \cdots & 0 \\ B_1^* & D_2 & B_2 & \ddots & \vdots \\ 0 & B_2^* & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & B_{N-1} \\ 0 & \cdots & 0 & B_{N-1}^* & D_N \end{pmatrix}, \quad D_n^* = D_n$$

(звездочка означает комплексное сопряжение и транспонирование). Уравнение на собственные значения

$$B_{n-1}^* \begin{pmatrix} \psi_{2n-3} \\ \psi_{2n-2} \end{pmatrix} + D_n \begin{pmatrix} \psi_{2n-1} \\ \psi_{2n} \end{pmatrix} + B_n \begin{pmatrix} \psi_{2n+1} \\ \psi_{2n+2} \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \psi_{2n-1} \\ \psi_{2n} \end{pmatrix} \quad (3)$$

становится разностным уравнением второго порядка с матричными коэффициентами,

$$\begin{pmatrix} \psi_{-1} \\ \psi_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \psi_{2N+1} \\ \psi_{2N+2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

и спектральные свойства гамильтониана связаны с полиномами $P_n(\lambda)$ от λ с матричными коэффициентами, ортогональными относительно матричной спектральной меры, которые являются решением уравнения (3) с начальными условиями $P_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$, $P_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$. В матричном случае собственными значениями H являются нули полинома $\det P_{N+1}(\lambda)$ степени $2N$ и в отличие от скалярного случая, рассмотренного в разделе 2, у H могут быть кратные собственные значения кратности не более 2, так как блоки имеют второй порядок [7], [8], [12]. В случае однородных дуплексов

$$D_n = D = \begin{pmatrix} 0 & c \\ c & d \end{pmatrix}, \quad B_n = B = \begin{pmatrix} b_1 & b_{12} \\ b_{21} & b_2 \end{pmatrix}$$

и семидиагональная матрица H является периодической с периодом $m = 2$. Спектр состоит из двух разрешенных зон, которые могут пересекаться. Можно показать, что в случае $B^* = B$, т. е. $b_{12} = b_{21}$, спектр H абсолютно непрерывный, в противном случае имеются дискретные собственные значения в запрещенной зоне [13]. Чтобы найти границы разрешенных зон, получим дисперсионное соотношение. Подставив в уравнение (3) волновую функцию

$$\psi_j^{(k)} = \begin{cases} u_1 e^{ikj}, & j = 2n - 1, \\ u_2 e^{ikj}, & j = 2n, \end{cases} \quad n = 1, \dots, N,$$

получим два независимых уравнения относительно u_1, u_2 ; условие их разрешимости имеет вид

$$\begin{vmatrix} 2b_1 \cos 2k - \lambda & b_{12} e^{i2k} + b_{21} e^{-i2k} + c \\ b_{12} e^{-i2k} + b_{21} e^{i2k} + c & 2b_2 \cos 2k - \lambda \end{vmatrix} = 0.$$

Отсюда получаем

$$\lambda_k^\pm = \frac{1}{2} [2(b_1 + b_2) \cos 2k + d] \pm \sqrt{\frac{1}{4} [2(b_2 - b_1) \cos 2k + d]^2 + [(b_{12} + b_{21}) \cos 2k + c]^2 + (b_{12} - b_{21})^2 \sin^2 2k},$$

и границы разрешенных зон равны

$$\lambda_{\max}^\pm = \max_{0 < k < \pi/4} \lambda_k^\pm, \quad \lambda_{\min}^\pm = \min_{0 < k < \pi/4} \lambda_k^\pm.$$

В случае $c = b_1 = b_2 = 0$ экстремумы достигаются при $k = 0, \pi/4$ и границы зон равны

$$\lambda_{\max}^+ = \frac{d}{2} + \sqrt{\frac{d^2}{4} + (b_{12} + b_{21})^2}, \quad \lambda_{\min}^+ = \frac{d}{2} + \sqrt{\frac{d^2}{4} + (b_{12} - b_{21})^2},$$

Рис. 9. Спектр гамильтониана однородного дуплекса в случае $c = b_1 = b_2 = 0$, $N = 16$. Сплошные линии – границы разрешенных зон. При $N \rightarrow \infty$ дискретный спектр лежит вне границ разрешенных зон (треугольники).

$$\lambda_{\max}^- = \frac{d}{2} - \sqrt{\frac{d^2}{4} + (b_{12} - b_{21})^2}, \quad \lambda_{\min}^- = \frac{d}{2} - \sqrt{\frac{d^2}{4} + (b_{12} + b_{21})^2}.$$

На рис. 9 показан спектр гамильтониана однородного дуплекса в случае $c = b_1 = b_2 = 0$, состоящий из двух разрешенных зон, разделенных запрещенной зоной. Вычислены собственные значения H в случае $N = 16$ при $d = 0.1$, $b_{12} = 0.5$, $b_{21} = (1 - t)b_{12} + t$, $-0.4 \leq t \leq 0.4$. При $b_{21} \neq b_{12}$ от разрешенных зон отделяются два дискретных собственных значения $\lambda_{16} = 0$, $\lambda_{17} = d$. При этом снимается двукратное вырождение, имеющееся при $b_{21} = b_{12}$.

Как отмечено выше, спектральная мера в случае дуплекса является матричной. Матрица спектральной плотности в точке спектра λ_k равна

$$\hat{\rho}^{(k)} = \begin{pmatrix} |\psi_1^{(k)}|^2 & \psi_1^{(k)} \bar{\psi}_2^{(k)} \\ \bar{\psi}_1^{(k)} \psi_2^{(k)} & |\psi_2^{(k)}|^2 \end{pmatrix}.$$

На рис. 10 показаны графики $\text{tr } \hat{\rho}^{(k)} = |\psi_1^{(k)}|^2 + |\psi_2^{(k)}|^2$ при $b_{21} = b_{12}$, когда нет дискретных собственных значений, и при $b_{21} \neq b_{12}$, когда точка $\lambda = 0$ является дискретным собственным значением в запрещенной зоне и плотность в этой точке имеет полюс.

На рис. 11 показаны вектор непрерывной зоны $\vec{\psi}^{(16)}$ при $b_{21} = b_{12}$, делокализованный по всей цепочке, и собственный вектор $\vec{\psi}^{(16)}$ при $b_{21} \neq b_{12}$, локализованный на первых сайтах.

3.2. Периодические дуплексы. У периодической блочно-трехдиагональной матрицы $D_{n+m} = D_n$, $B_{n+m} = B_n$ периода $m > 1$ спектр состоит из $2m$ разрешенных зон, которые могут попарно пересекаться. Рассмотрим в качестве примера периодический дуплекс типа $\begin{pmatrix} G & A \\ C & T \end{pmatrix}_{N/2}$ периода $m = 2$ при четном N (рис. 12).

Обозначим

$$D_n = \begin{pmatrix} d_1^{(i)} & c^{(i)} \\ c^{(i)} & d_2^{(i)} \end{pmatrix}, \quad B_n = \begin{pmatrix} b_1^{(i)} & b_{12}^{(i)} \\ b_{21}^{(i)} & b_2^{(i)} \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2.$$

Рис. 10. Спектральная плотность: (а) $b_{21} = b_{12}$, дискретных собственных значений нет; (б) $b_{21} \neq b_{12}$, точка $\lambda = 0$ является дискретным собственным значением в запрещенной зоне.

Рис. 11. Вектор непрерывной зоны $\vec{\psi}^{(16)}$ при $b_{21} = b_{12}$ (а) и собственный вектор $\vec{\psi}^{(16)}$ при $b_{21} \neq b_{12}$ (б).

Рис. 12. Периодический дуплекс с периодом $m = 2$.

Как и в п. 3.1, подставив в уравнение (3) волновую функцию $\psi_j^{(k)} = e^{ikj}$, можно получить дисперсионное соотношение

$$\begin{vmatrix} d_1^{(1)} - \lambda & c^{(1)} & b_1^{(1)} + e^{-i4k}b_1^{(2)} & b_{12}^{(1)} + e^{-i4k}b_{12}^{(2)} \\ c^{(1)} & d_2^{(1)} - \lambda & b_{21}^{(1)} + e^{-i4k}b_{12}^{(2)} & b_2^{(1)} + e^{-i4k}b_2^{(2)} \\ b_1^{(1)} + e^{i4k}b_1^{(2)} & b_{21}^{(1)} + e^{i4k}b_{12}^{(2)} & d_1^{(2)} - \lambda & c^{(2)} \\ b_{12}^{(1)} + e^{i4k}b_{21}^{(2)} & b_2^{(1)} + e^{i4k}b_2^{(2)} & c^{(2)} & d_2^{(2)} - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad 0 < k < \pi/4,$$

Рис. 13. Спектр гамильтониана периодического дуплекса периода $m = 2$, $N = 14$. Сплошные линии – границы разрешенных зон. При $N \rightarrow \infty$ дискретный спектр лежит вне границ разрешенных зон (треугольники).

Рис. 14. Спектральная плотность гамильтониана периодического дуплекса периода $m = 2$.

из которого границы четырех разрешенных зон можно найти численно. На рис. 13 показано расщепление двух разрешенных зон однородного дуплекса на четыре зоны периодического дуплекса с периодом $m = 2$. Из рис. 13 видно, что при расщеплении на четыре зоны в каждой запрещенной зоне имеются дискретные собственные значения. Именно эти дискретные собственные значения имеют наибольший спектральный вес (рис. 14).

Векторы дискретного спектра локализованы на первых сайтах дуплекса (рис. 15).

4. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Появление дискретных уровней энергии в запрещенных зонах на границах периодических структур в некотором отношении аналогично образованию поверхностных состояний Тамма в кристаллах [14], [15]. Как известно, физическая природа таких

Рис. 15. Собственные векторы дискретного спектра периодического дуплекса для $\lambda = -1.02$ (а), $\lambda = 0$ (б), $\lambda = 2.1$ (в).

состояний связана с тем, что поверхность кристалла можно рассматривать как дефект его периодической структуры, который приводит к образованию дискретных уровней. В отличие от состояний Тамма, в рассмотренном нами случае такие состояния появляются только в ограниченных периодических цепочках. В однородных дуплексах ДНК при выполнении условия $b_{21} \neq b_{12}$ дискретные состояния возникают и в бесконечных цепочках. Появление дискретных состояний в неограниченных дуплексах, по-видимому, связано с тем, что последние уже нельзя считать одномерными объектами. Согласно [16] для дуплексов ДНК больше подходит представление о них как о двумерных объектах, ограниченных в направлении, поперечном оси молекулы ДНК.

Полученные в работе результаты, касающиеся однонитевых цепочек, как это следует из (1), инвариантны относительно преобразования $b \rightarrow -b$, $\psi_n \rightarrow \psi_n e^{i\pi n}$. Отсюда следует, что описание транспортных свойств таких цепочек не зависит от знака b , поскольку в выражениях для кинетических коэффициентов фигурирует квадрат модуля волновой функции ψ_n [17]. В то же время оптические свойства однонитевых цепочек должны зависеть от знака b , поскольку коэффициент оптического поглощения определяется начальным и конечным значениями волновой функции.

В случае дуплексов ДНК уравнение (3) инвариантно относительно преобразования $B_n \rightarrow -B_n$, $\begin{pmatrix} \psi_{2n-1} \\ \psi_{2n} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \psi_{2n-1} \\ \psi_{2n} \end{pmatrix} e^{i\pi n}$, однако соответствующая инвариантность относительно недиагональных элементов матрицы D_n отсутствует. По этой причине как транспортные, так и оптические физические характеристики должны зависеть от знака c .

Проведенный в работе анализ спектральных свойств однородных и периодических полинуклеотидных цепочек касается только их дырочной части энергетического спектра. Это, прежде всего, связано с тем, что в подавляющем большинстве экспериментальных работ по переносу заряда в ДНК носителями тока являются дырки. Насколько известно авторам, экспериментальных измерений зонной структуры спектра для дырок в ДНК не проводилось. Одной из возможных трудностей для экспериментального определения зонной структуры спектра является наличие флуктуирующего потенциала растворителя, если амплитуда последнего превышает рассчитанные значения расщепления энергий различных зон. Теоретически вопрос о влиянии на спектр аперiodичности и случайного потенциала в рамках лестничных моделей ДНК [18]–[21] рассматривался в работах [22]–[29]. Чтобы исключить эффекты андерсоновской локализации [30], [31], эксперименты лучше проводить для сухих молекул ДНК в вакууме.

Укажем, что в настоящее время имеется ряд работ, в которых рассматривается электронная структура энергетического спектра в ДНК [32]–[35]. Общим выводом таких расчетов является наличие широкой запрещенной щели, отделяющей валентную зону от зоны проводимости в ДНК. Эти результаты находят подтверждение в оптических экспериментах по поглощению света в ДНК. Однако вопрос о соотношении энергий электронной и оптической ширины запрещенной щели остается открытым.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-07-00256).

Список литературы

- [1] D. D. Eley, D. I. Spivey, *Trans. Faraday Soc.*, **58** (1962), 411–415.
- [2] V. D. Lakhno, *Internat. J. Quantum Chem.*, **108:11** (2008), 1970–1981.
- [3] A. Offenhausser, R. Rinald (Eds.), *Nanobioelectronics – for Electronics, Biology and Medicine*, Springer, New York, 2009.
- [4] F. D. Lewis, Y. Wu, *J. Photochem. Photobiol. C*, **2:1** (2001), 1–16.
- [5] A. A. Voityuk, N. Rösch, M. Bixon, J. Jortner, *J. Phys. Chem. B*, **104:41** (2000), 9740–9745.
- [6] A. A. Voityuk, J. Jortner, M. Bixon, N. Rösch, *J. Chem. Phys.*, **114:13** (2001), 5614–5620.
- [7] Ю. М. Березанский, *Разложения по собственным функциям самосопряженных операторов*, Наукова думка, Киев, 1965.
- [8] Ф. Аткинсон, *Дискретные и непрерывные граничные задачи*, Мир, М., 1968.
- [9] Л. Д. Фаддеев, О. А. Якубовский, *Лекции по квантовой механике для студентов-математиков*, РХД, М., 2001.
- [10] G. Teschl, *Jacobi Operators and Completely Integrable Nonlinear Lattices*, Mathematical Surveys and Monographs, **72**, AMS, Providence, RI, 2009.
- [11] М. Toda, *Теория нелинейных решеток*, Мир, М., 1984.
- [12] A. Sinap, W. Van Assche, *J. Comput. Appl. Math.*, **66:1–2** (1996), 27–52.
- [13] M. Zygmunt, *Linear Algebra Appl.*, **340:1–3** (2002), 155–168.
- [14] И. Е. Тамм, “О возможных связанных состояниях электронов на поверхности кристалла (1932 г.)”, *Собрание научных трудов*, т. 1, Наука, М., 1975, 216–225.
- [15] С. Дэвисон, Дж. Левин, *Поверхностные (таммовские) состояния*, Мир, М., 1973.
- [16] V. D. Lakhno, V. B. Sultanov, *J. Appl. Phys.*, **112:6** (2012), 064701, 8 pp.
- [17] В. Д. Лахно, Н. С. Фялко, *Письма в ЖЭТФ*, **78:5** (2003), 786–788.
- [18] K. Iguchi, *J. Phys. Soc. Japan*, **70:2** (2001), 593–597.
- [19] R. Gutiérrez, S. Mohapatra, H. Cohen, D. Porath, G. Cuniberti, *Phys. Rev. B*, **74:23** (2006), 235105, 10 pp.
- [20] K. Iguchi, *Internat. J. Modern Phys. B*, **18:13** (2004), 1845–1910.
- [21] K. Iguchi, *Internat. J. Modern Phys. B*, **11:20** (1997), 2405–2423.
- [22] D. Klotsa, R. A. Römer, M. S. Turner, *Biophys. J.*, **89** (2005), 2187–2198, arXiv: q-bio/0504004.
- [23] H. Yamada, *Internat. J. Modern Phys. B*, **18:12** (2004), 1697–1716.
- [24] E. Maciá, S. Roche, *Nanotechnology*, **17:12** (2006), 3002–3007.
- [25] S. Roche, D. Bicout, E. Maciá, E. Kats, *Phys. Rev. Lett.*, **91:22** (2003), 228101, 4 pp.
- [26] H. Yamada, E. B. Starikov, D. Hennig, J. F. R. Archilla, *Eur. Phys. J. E*, **17:2** (2005), 149–154.
- [27] M. Unge, S. Stafström, *Nano Letters*, **3:10** (2003), 1417–1420.
- [28] H. Yamada, *Phys. Lett. A*, **332:1–2** (2004), 65–73.
- [29] S. Roche, *Phys. Rev. Lett.*, **91:10** (2003), 108101, 4 pp.

- [30] A. V. Malyshev, E. Diaz, F. Dominguez-Adame, V. A. Malyshev, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**:33 (2009), 335105, 5 pp.
- [31] X.-Ю. Штокман, *Квантовый хаос*, Физматлит, М., 2004.
- [32] A. Bende, F. Bogár, J. Ladik, *Solid State Commun.*, **151**:4 (2011), 301–305.
- [33] E. Diaz, *J. Chem. Phys.*, **128** (2008), 175101–175108.
- [34] E. Artacho, M. Machado, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, J. M. Soler, *Molecular Phys.*, **101** (2003), 1587–1594.
- [35] E. Diaz, A. V. Malyshev, F. Dominguez-Adame, *Phys. Rev. B*, **76**:20 (2007), 205117, 5 pp.

Поступила в редакцию 11.02.2013,
после доработки 26.03.2013