УДК 541.8:530.145

М.Н. ВОЛОБУЕВ, канд. хим. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ ЦЕПОЧЕК ДНК

Для моделювання переносу заряда у ланцюгах ДНК складу $(AT)_n$ і $(GC)_n$ використано розрахункову модель. Константи швидкості переносу заряда в ланцюгах обох типів визначені на основі молекулярно динамічних розрахунків. Вони добре узгоджуються з доступними експериментальними даними. Використане наближення можна застосувати при теоретичному вивченні переносу заряда у молекулярних провідниках, що побудовані з природних або штучних ланцюгів ДНК, що містять пари $(AT)_n$ і $(GC)_n$.

A computational model has been applied to study the charge transfer in DNA $(AT)_n$ and $(GC)_n$ strands. Charge transfer rates in the two strands have been determined based on the molecular dynamics calculations. They are in good agreement with the available experimental data. The modeling appoach used here may be employed in the theoretical study of the charge transfer in molecular wires based on natural and artificial DNA strands containing AT and GC pairs.

Введение. Интенсивное исследование переноса заряда в цепочках ДНК наблюдается в течение последних 15 лет. Повышенный интерес к этим объектам объясняется в первую очередь их важностью для биологии и медицины. С другой стороны, уникальная молекулярная структура ДНК находит применение и в нано-технологиях. Натуральные и синтетические структуры, в которых ДНК играют роль активного элемента, изучаются для использования в качестве молекулярных проводников для нано-электроники [1, 2]. Несмотря на экспериментальное подтверждение возможности переноса положительного и отрицательного зарядов вдоль цепочки ДНК на значительные (в молекулярных масштабах) расстояния [3], существующие теории не позволяют предложить путь синтеза молекулярного проводника с заданными свойствами. Поэтому механизмы переноса заряда в подобных проводниках требуют детального теоретического изучения. В качестве метода исследования было выбрано компьютерное моделирование с привлечением квантово-химических *ab initio* вычислений, а также молекулярно-динамического моделирования.

Методика моделирования. В качестве систем для изучения были взяты цепочки ДНК, содержащие сопряженные основания аденин-тимин (AT) и гуанин-цитозин (GC), находящиеся в водном растворе. Подобные цепочки способны переносить положительный заряд («дырки») через пуриновые нуклеооснования – аденин и гуанин – и являются перспективным материалом для построения проводников с молекулярной структурой. Структурная организация систем на основе ДНК представлена на рис. 1: плоскости, в которых лежат сопряженные основания, практически перпендикулярны оси цепочки, вдоль которой и наблюдается перенос заряда. Сахаридные остатки, соединяющие основания в цепочку, в переносе заряда не участвуют.

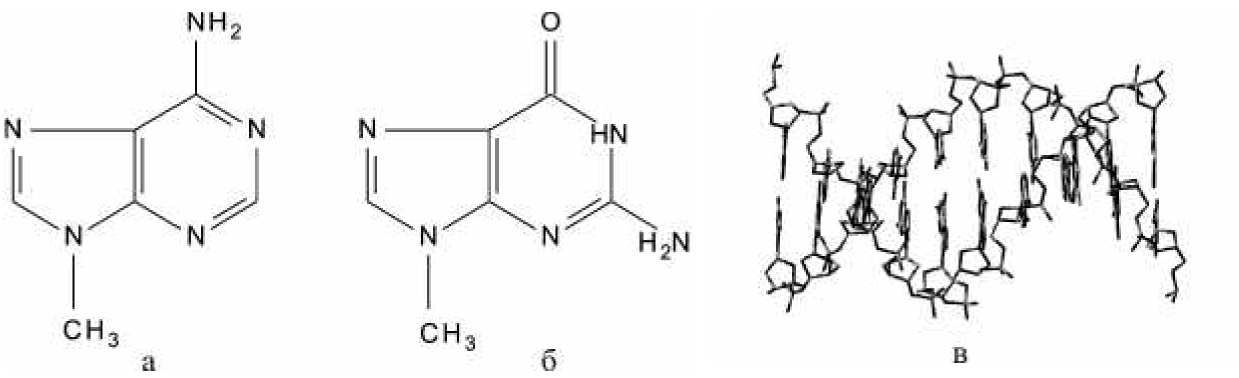

Рис. 1. N9-метиладенин (а), N9-метилгуанин (б), входящие в состав цепочки ДНК (в)

Перенос заряда вдоль цепочки ДНК может осуществляться одним из двух механизмов: туннелированием или скачком. Первый механизм имеет чисто квантовое объяснение и реализуется лишь при переносе заряда на очень короткие расстояния, т.к. вероятность туннельного перехода экспоненциально уменьшается с расстоянием:

$$\P = \frac{16\exp(-ka)}{(1+Z^2)(1+Z^{-2})},$$

где a – ширина барьера, $k^2 = \frac{2m(V-E)}{h^2}$, $Z = \left(\frac{V-E}{V}\right)^{1/2}$, V – величина барьера, E – энергия частицы.

Перескок заряда между соседними основаниями наблюдается в том случае, когда сродство к электрону основания (СЭ), несущего положительный заряд, превышает потенциал ионизации (ПИ) соседнего основания, т.е. когда выполняется условие ΔE = СЭ – ПИ > 0.

Обе величины – СЭ и ПИ – существенно зависят от геометрии основания, которая непрерывно меняется из-за теплового движения атомов. Эффективная реализация описания этого механизма, доминирующего при переносе заряда на большие расстояния, позволила построить адекватную модель молекулярного проводника на основе ДНК [4].

Молекулярно динамическое моделирование систем $(AT)_n$ и $(GC)_n$ (n = 4…10) проводилось при 300 K с использованием авторской программы на основе программного комплекса AMBER, а также пакета для квантовохимических вычислений GAUSSIAN 98.

Результаты и их обсуждение. Имеющаяся связь между геометрией нуклеооснований и ΔE представлена на рис. 1. Анализ нормальных мод показал, что часть из них отвечает деформациям ароматического кольца, тогда как некоторые моды включают периферийные группы (CH_3, NH_2) и атомы (кислород в случае гуанина).

Наибольший вклад в ΔE у гуанина вносят моды 8 и 13, которые отвечают вращению и симметричным колебаниям аминогруппы. У аденина важнейшей модой является 31-я, которая соответсвует колебаниям водородных атомов, связанных с атомами углерода ароматических колец. Интенсивность колебаний атомов, принадлежащих указанным модам, существенно зависит от молекулярного окружения оснований; в частности для гуанина большую роль играют водородные связи, в образовании которых принимает участие аминогруппа.

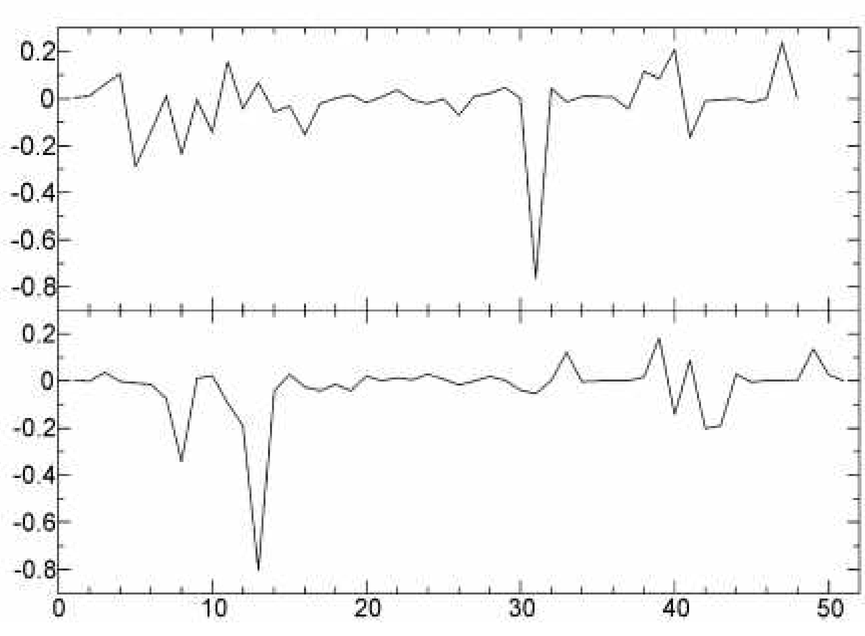

Рис. 2. Вклад нормальных колебаний молекул аденина (вверху) и гуанина (внизу) в ΔE (а. е.)

Перенос заряда в молекулярных проводниках является в большей степени статистическим процессом, чем перенос заряда в проводниках первого рода. Отсутствие свободных носителей заряда и наличие прочных ковалентных связей обусловливает появление глубоких минимумов на энергетической поверхности, переход между которыми может быть описан с привлечением аппарата теории вероятностей. Так, костанта скорости переноса заряда k связана с длиной цепи N и временем жизни заряда на отдельном основании t простым соотношением, параметризованным с помощью показателя степени η:

$$k \approx t^{-1}N^{\eta}$$

Подобная зависимость должна быть линейной в логарифмической шкале, что и наблюдается на практике (рис. 3). Наибольшие отклонения наблюдаются для коротких цепочек, в случае которых заметно влияние туннельного механизма переноса заряда, описывающегося иным уравнением для k:

$$k \approx k_0\exp(-\beta NR),$$

где β – параметр, R – характеристическое расстояние между соседними основаниями в цепи.

Таким образом, для цепочек обоих составов основным механизмом переноса заряда является перескок заряда.

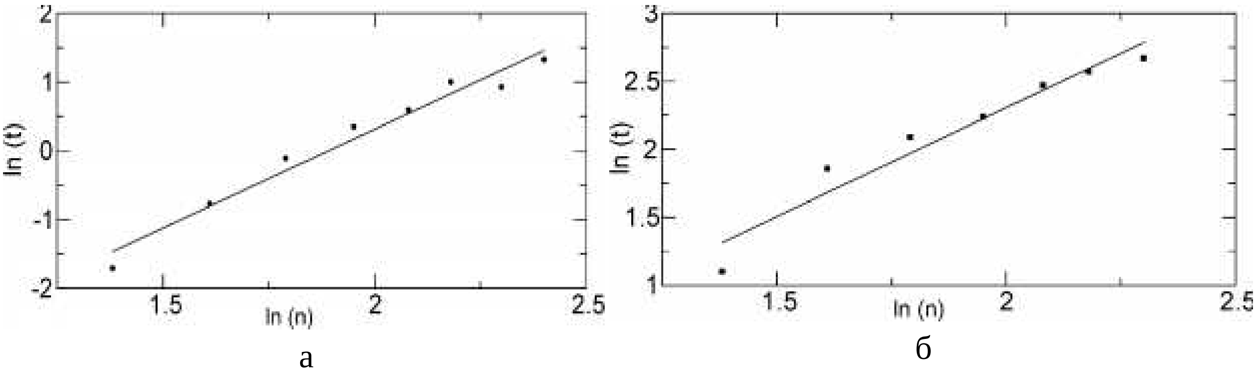

Рис. 3. Время переноса заряда как функция длины цепочки n в логарифмическом масштабе для систем $(AT)_n$ (а) и $(GC)_n$ (б)

Вычисленные константы скорости переноса заряда (таблица) хорошо согласуются с доступными данными [5], хотя прямое сравнение не всегда возможно. Следует отметить, что для цепочек с $n > 7$ наблюдается хорошая сходимость результатов. Это позволяет ожидать хороших результатов и для цепочек большей длины ($n \sim 100$), которые могут применяться в качестве молекулярных проводников.

Таблица

Константы скорости переноса заряда (пс$^{-1}$) в цепочках $(AT)_n$ и $(GC)_n$

Система	*n*						
	4	5	6	7	8	9	10
$(AT)_n$	0,06	0,11	0,18	0,24	0,26	0,34	0,28
$(GC)_n$	1,00	1,54	1,60	2,00	1,68	1,63	1,61

Выводы. Проведенное моделирование показало, что основным механизмом переноса заряда в цепочках ДНК на большие расстояния является перескок заряда. Скорость переноса заряда тесно связана с нормальными колебаниями оснований, входящих в состав ДНК, причем особую роль играют колебания аминогруппы, участвующей в образовании водородных связей. Вычисленные константы скорости переноса заряда находятся в хорошем соответсвии с имеющимися экспериментальными данными.

Список литературы: **1.** *Porath D., Bezryadin A., de Vries S., Dekker C.* Direct Measurements of Electrical Transport Through DNA Molecules // Nature. – 2000. – Vol. 403. – P. 635 – 638. **2.** *Bashir R.* DNA-mediated artificial nanobiostructures: state of the art and future directions // Superlattices and Microstructures. – 2001. – Vol 29. – P. 1 – 16. **3.** *Giese B., Spichty M., Wessely S.* Long-distance charge transport through DNA. An extended hopping model // Pure Appl. Chem. – 2001. Vol. 73, № 3. – P. 449 – 453. **4.** *Volobuyev M., Adamowicz L.* Computational Model of Hole Transport in DNA // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – P. 1048 – 1054. **5.** *Lewis F., Letsinger R., Wasielewsky M.* // Acc. Chem. Res. – 2001. – Vol. 34. – P. 159 – 170.

Поступила в редколлегию 22.05.08.