

УДК 681.513

А. П. АНДРУЩЕНКО, А. К. ВИДЫБИДА

УПРАВЛЕНИЕ ВНУТРЕННИМ ВРАЩЕНИЕМ  
ОБЪЕКТОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСШТАБОВ  
ПОСРЕДСТВОМ ПЕРЕМЕННОГО ПРОСТРАНСТВЕННО-ОДНОРОДНОГО  
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Все большее число исследователей проявляет интерес к молекулярной электронике как перспективной области реализации средств обработки информации [1, 2]. Предполагается, в частности, организовать цепи переноса электронов посредством соединения биологических микромолекул. При этом соединять макромолекулы в цепь можно попытаться за счет процессов самосборки [1]. Однако, как известно, для осуществления переноса заряда в биологической системе (так называемой «электронной тропы») необходимы определенные внешние условия [3]. При их изменении характеристики явления переноса электрона могут значительно ухудшиться. Кроме того, *in vitro* становятся невозможными многие процессы самосборки биологических макромолекул, протекающих с высокой эффективностью *in vivo*. Поэтому представляет интерес управление конформацией молекулы, иммобилизованной на подложке и помещенной в среду с параметрами, близкими к нативным. При этом становится нетривиальной задача ориентации определенной заряженной группировки молекулы в нужном направлении (например, с целью соединения с частью другой молекулы, имеющей комплементарность, и образования «электронной тропы»).

Вообще говоря, задача управления ориентацией и внутренней структурой микроскопических объектов решается посредством инструментов, размер которых сравним с размерами объекта. Управление посредством физических полей (лазер, электронный пучок) также, обычно, предполагает их пространственную локализацию. В данной статье рассматривается ситуация, когда область, в которой сосредоточено электрическое поле, значительно превосходит размеры объекта управления и поэтому поле считается пространственно-однородным. Для квантовых объектов подобная ситуация рассмотрена [4]. Ниже приводится пример управления внутренним вращением посредством переменного поля, состоящего из двух циркулярно поляризованных гармоник при условии нелинейности диссипации энергии в системе (нелинейное трение).

Известно, что молекулы некоторых химических соединений, в частности, имеющие C—C связь, могут испытывать внутреннее вращение. Рассмотрим в качестве примера молекулу этана  $H_3C—CH_3$ . Здесь возможно вращение вокруг оси C—C, которое не является свободным, а осуществляется в поле потенциала

$$V(\theta) = \frac{V_0}{2} (1 + \cos 3\theta), \quad (1)$$

где  $\theta$  — торсионный угол,  $V_0$  — высота потенциального барьера. В случае этана  $V_0 = 1,9 \cdot 10^{-20}$  Дж. При этом конформационные состояния, отвечающие  $\theta = \frac{\pi}{3}, \pi, \frac{5}{3}\pi$ , неразличимы. В случае производных этана, например 1,2-дихлорэтана, потенциал, в котором происходит вращение, также приближенно описывается формулой (1), однако все три конформации физически и геометрически различимы. Предположим, что часть молекулы ( $CH_2C$  — случай дихлорэтана) каким-либо образом иммобилизована и не испытывает пространственных перемещений. Возникает проблема, каким образом можно было бы управлять пространственным положением незакрепленной части молекулы с тем, чтобы обеспечить определенное конформационное состояние всей молекулы. В случае, когда незакрепленная часть молекулы имеет дипольный момент, непараллельный оси вращения (например, 1,2-дихлорэтан), для управления можно использовать электрическое поле. При этом для управления состояниями одиночной молекулы, находящейся в вакууме или неполярном растворителе, достаточно постоянного поля

подходящей величины и направления. В случае же ансамбля полярных молекул или молекул в полярном растворителе, в частности биополимеров, действие постоянного поля будет подавлено эффектами поляризации и экранировки. В этом случае управление состоянием молекулы можно осуществить периодическим электрическим сигналом, используя нелинейность закона диссипации механической энергии (нелинейную вязкость среды). В силу указанных эффектов экранировки, действующее на молекулу электрическое поле будет иметь равную нулю постоянную составляющую и, значит, момент импульса, переданный полем молекуле, будет в среднем равен нулю. Однако определенным образом выбранный электрический сигнал может обеспечить такой характер установившегося движения, что импульс, отданный молекулой вследствие трения среде, будет в среднем отличен от нуля, в результате чего незакрепленная часть молекулы придет во вращение.

Описанную ситуацию можно промоделировать механической системой, представляющей массу  $m$  и заряд  $q$ , закрепленные на одном конце невесомого жесткого тонкого стержня длины  $l$ . Второй конец стержня закреплен на оси. Вращение происходит в плоскости XOY, причем система помещена в нелинейно вязкую среду (неньютоновскую жидкость), т. е. сила трения зависит от скорости нелинейным образом. Кроме того, имеется внутреннее потенциальное поле (например, вида (1)), так что при отсутствии внешних воздействий торсионный угол  $\theta$  отвечает одному из минимумов потенциальной функции (конформационному состоянию).

Если имеется внешнее управляющее поле  $E(t) = (E_x(t), E_y(t), E_z(t))$ , то уравнение движения системы имеет вид

$$J\ddot{\theta} + F(\dot{\theta}) + V'(\theta) = d_1(E_y \cos \theta - E_x \sin \theta), \quad (2)$$

где  $J = ml^2$  — момент инерции;  $d_1 = lq$  — дипольный момент;  $F(\dot{\theta})$  — момент силы трения;  $V'(\theta)$  — момент потенциальной силы;  $(E_y \cos \theta - E_x \sin \theta)$  — момент силы управляющего поля относительно оси OZ. Уравнение вида (2) со случайной силой в правой части использовано, в частности, в работе [5] для описания динамики внутреннего вращения в молекулах стибена и стифф-дифенилбутадина.

В частности, если имеется одна круговая гармоника

$$E(t) = (E \cos(\omega t + \varphi), E \sin(\omega t + \varphi), E_z),$$

то (2) принимает вид

$$J\ddot{\theta} + F(\dot{\theta}) + V'(\theta) = d_1 E \sin(\omega t + \varphi - \theta).$$

В случае двух кратных круговых гармоник с амплитудами  $E_1$  и  $E_2$  из (2) имеем

$$J\ddot{\theta} + F(\dot{\theta}) + V'(\theta) = d_1 E_1 \sin(\omega t + \varphi_1 - \theta) + d_1 E_2 \sin(2\omega t + \varphi_2 - \theta). \quad (3)$$

Уравнение (3) перепишем в виде

$$\begin{cases} \dot{y} = -\frac{F(y)}{J} - \frac{V'(\theta)}{J} + \frac{d_1 E_1}{J} \cos(\omega t + \varphi_1 - \theta) + \frac{d_1 E_2}{J} \cos(2\omega t + \varphi_2 - \theta), \\ \dot{\theta} = y. \end{cases} \quad (4)$$

Пусть для  $(\theta, y)$  имеются некоторые начальные условия

$$\theta(0) = \theta_0, \quad y(0) = y_0. \quad (5)$$

Можно доказать существование и единственность решения задачи Коши для системы (4) с начальными условиями (5), воспользовавшись теоремой Пикара — Линделефа [6].

До воздействия периодического электрического поля молекула находилась в одном из конформационных состояний, соответствующим определенному минимуму потенциальной энергии. После включения поля фактическое движение (поворот) молекулы будет состоять как из мелкомасштабного «дрожания», так и дрейфа в некотором направлении (см. [7, 8]). Мелкомасштабному «дрожанию» отвечает периодическая часть решения уравнения (3). В дальнейшем под устойчивым состоянием будем понимать такое значение угла поворота, при котором скорость дрейфа равна нулю и имеет место устойчивость относительно возмущений. Докажем наличие устойчивого состояния для системы (4), для чего воспользуемся результатами [8]. Прежде всего преобразуем

где  $\psi_1 = \varphi_2 - 2\varphi_1$ . Далее приведем выражения для скорости дрейфа  $\langle V_1^* \rangle$  в случае, когда  $F(y)/J = \lambda y - \varepsilon y^3$  и  $V'(\theta) = 0$  (см. [8]):

$$\langle V_1^* \rangle = \frac{\varepsilon \mu_1^2 \mu_2}{2\lambda (\lambda^2 + \omega^2) \sqrt{\lambda^2 + 4\omega^2}} \cos(2\alpha_1 - \alpha_2 - \theta - \psi), \quad (7)$$

где  $\sin \alpha_1 = -\omega/\sqrt{\lambda^2 + \omega^2}$ ,  $\cos \alpha_1 = \lambda/\sqrt{\lambda^2 + \omega^2}$ ,  $\sin \alpha_2 = -2\omega/\sqrt{\lambda^2 + 4\omega^2}$ ,  $\cos \alpha_2 = \lambda/\sqrt{\lambda^2 + 4\omega^2}$ . Несложно убедиться, что  $|\alpha_2| > |\alpha_1|$ ,  $-\frac{\pi}{2} < 2\alpha_1 - \alpha_2 < 0$ .

Рассматривая (7), найдем два положения угла  $\theta$ , при которых скорость дрейфа равна нулю:  $\theta_1 = \frac{\pi}{2} + 2\alpha_1 - \alpha_2 - \psi$ ,  $\theta_2 = \frac{3}{2}\pi + 2\alpha_1 - \alpha_2 - \psi$ . Однако лишь положение  $\theta_1$  является устойчивым относительно как малых, так и больших возмущений, что следует непосредственно из (7). Таким образом, управляя сдвигом фаз между двумя гармониками, можно в принципе существовать переход заряженной группировки в любое наперед заданное пространственное положение на круге, чему, вообще говоря, соответствуют различные конформации молекулы. Например, в случае дихлорэтана, конформации, характеризуемой углом  $\theta_1 = \frac{\pi}{3}$ , отвечает величина  $\psi = \varphi_2 - 2\varphi_1 = \frac{\pi}{6}$ , что выполняется, в частности, при значениях фаз  $\varphi_1 = 0$ ,  $\varphi_2 = \frac{\pi}{6} + 2\alpha_1 - \alpha_2$ . Для физической реализуемости вышеупомянутого переключения конформаций необходимо, чтобы заряженная группировка смогла преодолеть потенциальный барьер, разделяющий два конформационных состояния. С целью оценки высоты барьера в уравнениях (6) заменим  $(-V'(\theta)/J)$  на останавливающую силу  $d$  в терминологии [7]. Величина останавливающей силы зависит от угла  $\theta$ . Если при всех значениях  $\theta$  в промежутке  $[-\frac{\pi}{3}, 0]$  выполняется условие  $|d(\theta)| > |V'(\theta)/J|$ , то заряженная группировка преодолест потенциальный барьер, разделяющий конформации  $\theta_1 = -\frac{\pi}{3}$  и  $\theta_2 = \frac{\pi}{3}$ . Для нахождения периодического решения системы

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt_1} &= -\frac{F(y)}{J} + d + \mu_1 \cos(\omega t_1) + \mu_2 \cos(2\omega t_1 + \theta + \psi), \\ \frac{d\theta}{dt_1} &= y, \quad f(t_1) = \mu_1 \cos(\omega t_1) + \mu_2 \cos(2\omega t_1 + \theta + \psi) \end{aligned}$$

воспользуемся итерационной схемой

$$\frac{dy_0}{dt_1} + \lambda y_0 = f(t_1) + d, \quad \frac{dy_1}{dt_1} + \lambda y_1 - \varepsilon (y_0^3) = f(t_1) + d. \quad (8)$$

Отсюда периодическое решение первого уравнения системы (8) имеет вид

$$y_0(t_1) = \frac{\mu_1}{\sqrt{\lambda^2 + \omega^2}} \cos(\omega t_1 + \alpha_1) + \frac{\mu_2 \cos(2\omega t_1 + \theta + \psi + \alpha_2)}{\sqrt{\lambda^2 + 4\omega^2}} + \frac{d}{\lambda}. \quad (9)$$

Пусть  $\langle y_1 \rangle$  — постоянная составляющая периодической функции  $y_1(t_1)$  [7]. Тогда

$$\langle y_1 \rangle = \frac{\varepsilon}{\lambda} \langle y_0^3(t_1) \rangle + \frac{d}{\lambda}. \quad (10)$$

Подставляя (9) в (10), получаем

$$\langle y_1 \rangle = \frac{\varepsilon}{\lambda} \left[ \frac{d^3}{\lambda^3} + d \left( \frac{1}{\varepsilon} + \frac{3B_1}{\lambda} \right) + B_2 \right], \quad (11)$$

$$\text{где } B_1 = \frac{\mu_1^2}{2(\lambda^2 + \omega^2)} + \frac{\mu_2^2}{2(\lambda^2 + 4\omega^2)}, \quad B_2 = \frac{\varepsilon \mu_1^2 \mu_2 \cos(2\alpha_1 - \alpha_2 - \theta - \psi)}{2\lambda (\lambda^2 + \omega^2) \sqrt{\lambda^2 + 4\omega^2}}.$$

Из (11) несложно найти единственное значение величины останавливающей силы

$$d = \left( -\frac{g}{2} + \sqrt{\left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{g}{2}\right)^2} \right)^{\frac{1}{3}} + \left( -\frac{g}{2} - \sqrt{\left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{g}{2}\right)^2} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Здесь  $p = \lambda^3 \left( \frac{3B_1}{3} + \frac{1}{\varepsilon} \right)$ ,  $g(\theta) = \lambda^3 B_2(\theta)$ . Найдем условия на величину  $V_0$  потенциального барьера, при котором возможно перевести заряженную группировку из положения  $\theta_1 = -\frac{\pi}{3}$  в положение  $\theta_2 = \frac{\pi}{3}$ . Как подчеркивалось ранее, для этого необходимо выполнение неравенства  $|d(\theta)|_{\min} > |V'(\theta)/J|_{\max}$  в промежутке  $\left[ -\frac{\pi}{3}, 0 \right]$ . Легко убедиться, что  $|V'(\theta)/J|_{\max} = 3V_0/2J$  и

$$|d(\theta)|_{\min} = \left( -\frac{g_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{g_1}{2}\right)^2} \right)^{\frac{1}{3}},$$

где  $g_1 = \frac{\sqrt{3}\lambda^2\varepsilon\mu_1^2\mu_2}{4(\lambda^2 + \omega^2)\sqrt{\lambda^2 + 4\omega^2}}$ . Отсюда  $V_0 < \frac{3}{2}|d(\theta)|_{\min}J$ .

Пусть выполнено условие  $\lambda/\varepsilon \ll 3/B_1$  или  $\varepsilon \gg \lambda/3B_1$ . Последнее возможно при не слишком больших  $\lambda$  и  $\omega$ , малом моменте инерции  $J$  и высокой интенсивности как минимум одного из внешних полей. Тогда  $P \approx 3\lambda^2B_1$  и, введя обозначение  $E_2 = I_1E_1$ , имеем:

$$|d(\theta)|_{\min} = \frac{E_1d_1}{J} \left[ \left( -\frac{\sqrt{3}\varepsilon I_1 \lambda^2}{8(\lambda^2 + \omega^2)\sqrt{\lambda^2 + 4\omega^2}} + Q \right)^{\frac{1}{3}} + \left( -\frac{\sqrt{3}\varepsilon I_1 \lambda^2}{8(\lambda^2 + \omega^2)\sqrt{\lambda^2 + 4\omega^2}} - Q \right)^{\frac{1}{3}} \right] = \frac{E_1d_1R}{J},$$

где  $Q = \left[ \frac{1}{216} \left( \frac{1}{\lambda^2 + \omega^2} + \frac{I_1}{\lambda^2 + 4\omega^2} \right)^3 + \frac{\sqrt{3}\varepsilon^2 I_1^2 \lambda^4}{32(\lambda^2 + \omega^2)^2(\lambda^2 + 4\omega^2)} \right]^{\frac{1}{2}}$ . При сделанных предположениях получаем минимальное значение напряженности внешнего поля  $E_1$ , позволяющего преодолеть потенциальный барьер величины  $V_0$  между конформациями  $E_1^{\min} = 2V_0/3d_1R$ .

1. Гильманин Р. И., Лазарев П. И. Биотехнология и новые материалы для электроники // Биотехнология.— 1987.— 3, № 4.— С. 421—432.
2. Conrad M. On design principles for a molecular computer // Communications of the ACM.— 1985.— 28, N 5.— P. 464—480.
3. Петров Э. Г. Физика переноса зарядов в биосистемах.— Киев: Наук. думка, 1984.— 368 с.
4. Бутковский А. Г., Самойленко Ю. И. Управление квантовомеханическими процессами.— М.: Наука, 1984.— 256 с.
5. Picosecond photoisomerization and rotational reorientation dynamics in solution / M. Lee, A. J. Bain, P. S. Mc Canthy et al. // J. Chem. Phys.— 1986.— 85 (8).— P. 4341—4347.
6. Харгмац Ф. Обыкновенные дифференциальные уравнения.— М.: Мир, 1970.— 720 с.
7. Видьбида А. К. Периодическое электрическое поле как переключатель конформации биополимеров.— Киев, 1985.— 34 с.— (Препринт АН УССР, Ин-т теор. физики, ИТФ—85—102П).  
Vidybida A. K. Modification of the potential function of a mechanical system caused by periodic action // Acta Mech.— 1987.— 67.— P. 183—190.
8. Видьбида А. К., Сериков А. А. Электрофорез в нелинейно-диссипативных средах.— Киев, 1984.— 35 с.— (Препринт АН УССР, Ин-т теор. физики, ИТФ—84—103Р).
9. Vidybida A. K., Serikov A. A. Electrophoresis by alternative field in non-Newtonian fluid // Phys. Lett.— 1985.— 108 A, N 3.— P. 170—172.

НТК «Ин-т кибернетики им. В. М. Глушкова»  
АН УССР, Киев

Получено 07.05.88