

Молекулярная биофизика

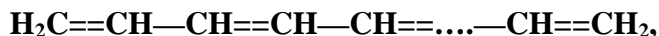
Некоторые вопросы квантовой теории молекулярных процессов в биологических системах

Введение. Биофизика – это наука, возникшая на стыке двух фундаментальных наук – биологии и физики. В биофизике роли этих наук распределяются следующим образом: биология предоставляет объект исследования, а физика – метод. Задачей теоретической биофизики является установление механизмов функционирования биосистем, опираясь на фундаментальные физические законы и используя аппарат и методы анализа теоретической физики. Объектом теоретического исследования современной молекулярной биофизики являются макромолекулярные биологические системы, для которых установлена их микроскопическая структура (рентгеноструктурный анализ) и выявлена их биологическая функция. Теоретический анализ предполагает установление элементарных механизмов и условий их реализации в обеспечении функционирования данных молекулярных биосистем. Под элементарными механизмами, обуславливающими выполнение биосистемой заданной функции, понимаются молекулярные процессы, протекающие под действием сил межатомных и межмолекулярных взаимодействий. Теоретическое рассмотрение этих взаимодействий возможно только в рамках квантовой механики. Конкретные задачи, которые необходимо при этом решать, являются весьма сложными и трудоемкими. На современном этапе подобные задачи решаются численными методами с помощью компьютерного моделирования. Вместе с тем, некоторые существенные детали общих молекулярных механизмов можно понять, основываясь на рассмотрении упрощенных моделей. От читателя при этом потребуются знание только самых элементарных квантовых представлений, а также некоторых сведений из общего курса физики. Надеемся, что после проработки данного раздела у читателя возникнут как понимание, так и необходимые навыки для самостоятельного анализа подобных задач.

Некоторые способы «правдоподобных рассуждений». В качестве иллюстрации методологии, используемой в этом разделе, приведем пример [1], с помощью которого можно понять общий подход в проведении качественных квантовомеханических рассуждений, а также убедиться в реальности числовых оценок, получаемых с помощью простых моделей. Всем еще из школьного курса химии известны соединения с так называемыми сопряженными связями, т.е. когда происходит чередование одинарных и двойных связей. Классическим примером соединения с сопряженными связями является молекула бензола C_6H_6 . Такие соединения обладают особыми электронными свойствами –

π -электроны обобществлены (делокализованы) в сопряженных цепях и могут перемещаться вдоль цепи почти свободно, подобно тому, как это происходит в металлах. Если, например, молекулу бензола поместить во внешнее магнитное поле, то в молекуле возникнет круговой ток, который создаст магнитный момент молекулы, направленный против внешнего поля (диамагнетизм).

Рассмотрим линейную цепочку с сопряженными связями, например, такую



в которой группа $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ является элементарным звеном цепи длиной l . Если цепь имеет N таких звеньев, то длина всей цепочки будет $L = Nl$. Каждая такая группа содержит два π -электрона, следовательно, общее число π -электронов в цепи равно $2N$. Эти электроны могут почти свободно перемещаться вдоль цепи, но не могут покинуть молекулу (потенциал ионизации таких молекул достаточно высок, порядка 10 эВ [2]). Основываясь на этом, мы можем представить, что π -электроны данной молекулярной цепочки заключены в прямоугольном потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками (рис.1). Пусть электроны в ящике движутся со скоростями v , тогда им

соответствует дебройлевская волна длиной $\lambda = \frac{h}{mv}$, где h – постоянная Планка, m – масса

электрона. В силу допущения о бесконечно высоких стенках потенциального ящика эти волны не могут выйти за его пределы, и на границах ящика амплитуда этих волн обращается в ноль. Поэтому в ящике образуются стоячие волны с узлами на границах ящика. Эта ситуация аналогична классической задаче о колебаниях струны, закрепленной на концах. В такой струне можно возбудить стоячие волны, длины λ_n которых связаны с длиной L всей струны условием $L = n \frac{\lambda_n}{2}$, т.е. на длине струны должно укладываться

целое число n полуволн. Из соотношения ДеБройля получим выражение для скорости электрона $v = \frac{nh}{2mL}$. Внутри ящика электроны обладают только кинетической энергией

$E = \frac{mv^2}{2}$, т.к. потенциальная энергия равна нулю. Подставив сюда выражение для

скорости, получим энергетический спектр электронов в ящике

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}. \quad (*)$$

Таким образом, мы определили π -электронные энергетические уровни в молекулярной цепочке с сопряженными связями. Согласно принципу запрета Паули для частиц с полуцелым спином, на каждом уровне может располагаться не более двух электронов с антипараллельными спинами (рис.1). Всего тогда будет занято N энергетических уровней.

Оценим теперь частоту поглощения наиболее длинноволновой части спектральной полосы $\omega = (E_{N+1} - E_N)/\hbar$. Заметим, что в формулах одинаково часто встречаются постоянная Планка h и перечеркнутая постоянная Планка \hbar . Они связаны друг с другом простым соотношением $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ и используются из соображений удобства написания формул, аналогично тому, как используются линейные и циклические частоты $\omega = 2\pi\nu$. Подставив в формулу выражения для энергий и используя определение для L , получим выражение для частоты поглощения

$$\omega = \frac{2N+1}{N^2} \frac{\hbar}{8ml^2}.$$

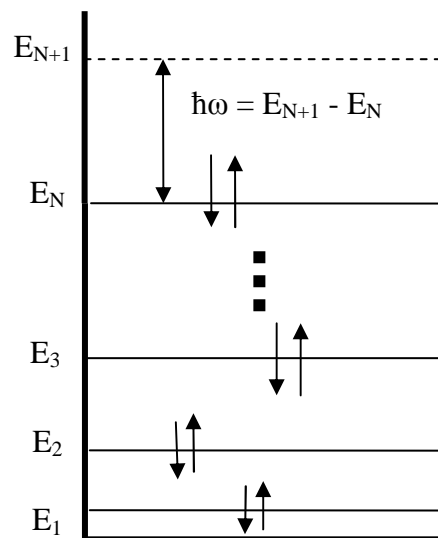


Рис.1. Модельный потенциал для π -электронов молекулярной цепочки с сопряженными связями. Показаны энергетические уровни, на каждом из которых находится по два электрона с противоположными спинами. Переход электрона с верхнего занятого уровня N на нижний свободный уровень $N+1$ сопровождается поглощением кванта электромагнитной волны частотой ω .

Если $N \gg 1$, то единицей в числителе можно пренебречь по сравнению с $2N$ и для длины волны поглощения получим выражение

$$\lambda_{ph} \approx \frac{4mcl^2}{h} N,$$

где c – скорость света. Если принять длину звена $l \approx 2 \text{ \AA}$, то из этой формулы получим

$$\lambda_{ph} \approx 6,5 \cdot 10^{-6} N \text{ см}$$

Из этой формулы следует, что с удлинением молекулярной цепи с сопряженными связями ее полоса поглощения сдвигается в длинноволновую область, что находит подтверждение в эксперименте. Цепи, содержащие шесть и более звеньев, поглощают в видимой области спектра, т.е. являются окрашенными. Так, например, при $N = 8$ для длины волны получим оценку $\lambda_{ph} \approx 5,2 \cdot 10^{-5}$ см, что соответствует желто – зеленой части спектра видимого излучения. Известно, что органические красители – это всегда молекулярные системы с сопряженными связями.

Из приведенного примера можно сделать, по крайней мере, два вывода. Во-первых, для получения качественных результатов не всегда надо решать уравнение Шредингера для исследуемой квантовой системы. Можно использовать аналогию с волновыми процессами. Во-вторых, имеет смысл первоначально максимально упростить исходную систему, сохранив в ней только некоторые существенные черты. Если получаемые при этом качественные результаты согласуются по порядку величины с известными данными, то это означает, что модель правильно отражает особенности системы. Дальнейшее усложнение модели должно, по идее, привести к улучшению количественного согласия с экспериментом, но принципиальных изменений, если, конечно, в модель не привносится что-либо принципиально новое, не должно наблюдаться.

Для того, чтобы овладеть искусством качественных рассуждений необходима определенная база математического и физического образования. На пустом месте ничего не родится. Физическая интуиция, к которой часто апеллируют при качественных рассуждениях, является, на самом деле, результатом достаточно большого опыта. Студентам – биофизикам, пришедшим в эту науку из биологии, подчас достаточно трудно увидеть «за деревьями лес», т.к. их физико-математическое образование порой не «дотягивает» до необходимого уровня. Приведем в этой связи такой пример. При обсуждении квазиклассического приближения, которое широко используется в биофизике, получают следующее условие его применимости $|d\lambda/dx| \ll 1$, где λ – дебройлевская длина волны частицы, движущейся в заданном потенциале $U(x)$. *Зададим вопрос, как можно оценить эту производную и, соответственно, почувствовать физический смысл этого условия?* Попробуйте ответить на этот вопрос. Рассуждения могут быть примерно такими. Из курса математического анализа известно, что по своему физическому смыслу производная функции характеризует скорость ее изменения в заданной области определения. Если эта производная мала, то, следовательно, функция мало меняется, когда аргумент пробегает заданный интервал значений. Что это может означать с физической точки зрения? Примерно следующее. Если область пространства, в которой движется частица, имеет линейные размеры порядка l , то производную можно

приближенно оценить таким образом $d\lambda/dx \sim \lambda/l$. Отсюда следует, что условием квазиклассического приближения является условие малости дебройлевской длины волны по сравнению с линейными размерами области, в которой движется частица, $\lambda \ll l$. В качестве полезного упражнения мы предлагаем читателю обосновать справедливость данной оценки производной. Для этого надо учесть, что потенциал $U(x)$, в котором движется частица, является плавной функцией координат. Для лиц, желающих подробнее разобраться в методах подобных приближенных оценок, мы рекомендуем книгу [3].

Некоторые понятия квантовой механики. В силу того, что теоретическая молекулярная биофизика при описании молекулярных процессов существенным образом опирается на квантовые представления и использует соответствующий математический аппарат, нам представляется целесообразным представить краткий справочный материал по квантовой механике, используемый в данном разделе.

Состояние микрочастицы, движущейся в заданном потенциальном поле $U(\mathbf{r}, t)$, описывается комплексной волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}, t)$, которая определяется из временного (или нестационарного, или полного) уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U(r, t) \Psi, \quad (1)$$

где Δ – оператор Лапласа, m – масса частицы, \hbar – постоянная Планка ($\hbar = h/2\pi$). Аналогичное уравнение справедливо для комплексно сопряженной волновой функции Ψ^*

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi^* + U(r, t) \Psi^*. \quad (2)$$

Умножим слева уравнение (1) на Ψ^* , а уравнение (2) – на Ψ и вычтем из первого уравнения второе, тогда, после несложных преобразований, получим так называемое уравнение непрерывности

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 + \operatorname{div} \left[\frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \right] = 0, \quad (3)$$

где $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$. Уравнение (3) является дифференциальной формой закона сохранения величины $\int |\Psi|^2 d r$ и позволяет ввести следующую интерпретацию: величина $\rho = |\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$ имеет смысл плотности вероятности найти частицу в точке \mathbf{r} в момент времени t , а величина $d\rho = |\Psi|^2 d r$ – есть вероятность обнаружить частицу в элементе объема $d r$. Согласно этой интерпретации, вектор

$$j = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \quad (4)$$

представляет собой плотность тока вероятности.

Из уравнения Шредингера (1) вытекает, что функция $\Psi(\mathbf{r},t)$ должна быть однозначной, конечной во всех точках пространства и непрерывной вместе со своими первыми производными. Мы предлагаем читателю в качестве полезного упражнения доказать это утверждение. Непрерывность производных может нарушаться только в точках, где потенциальная энергия имеет разрывы 2-го рода.

Если потенциальная энергия явно от времени не зависит $U = U(\mathbf{r})$, то в этом случае существует так называемое стационарное решение уравнения Шредингера (1)

$$\Psi(r,t) = \psi(r) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right), \quad (5)$$

где координатная часть волновой функции $\psi(\mathbf{r})$ определяется из стационарного уравнения Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r) \right] \psi(r) = E \psi(r). \quad (6)$$

Здесь E – собственные значения гамильтониана системы, т.е. допустимые значения энергии, которые может принимать квантовая система. Заметим, что эти значения энергии входят в показатель экспоненты в (5).

Спектр собственных значений квантового оператора, в том числе и оператора энергии – гамильтониана, может быть как непрерывным, так и дискретным. Для состояний с дискретным спектром ψ -функция может быть нормирована на единицу

$$\int |\psi|^2 dr = 1, \quad (7)$$

где интегрирование производится по всей области изменения переменных. Условие (7) называется условием нормировки и вытекает из вероятностной интерпретации волновой функции. Собственные функции, относящиеся к различным собственным значениям оператора, являются ортогональными.

Для непрерывного спектра условие нормировки записывают обычно с помощью δ -функции Дирака

$$\int \psi^*(r, E) \psi(r, E') dr = \delta(E - E'). \quad (8)$$

Обобщенная функция - δ -функции Дирака определяется тем, что для произвольной функции $f(x)$ должно выполняться равенство

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - a) dx = f(a). \quad (9)$$

Для некоторых потенциалов $U(x)$ решение уравнение Шредингера можно искать в виде $\psi = \exp(iS(r)/\hbar)$, где $S(r)$ – функция действия (метод ВКБ (Вентцеля – Крамерса – Бриллюэна)). Эту функция разлагают в ряд по малому параметру \hbar (постоянная Планка) и

в нулевом приближении (квазиклассическое приближение) для функции действия получают выражение

$$S^0 = \int \sqrt{2m[E - U(x)]} dx. \quad (10)$$

При условии $U(x) > E$ (например, в случае потенциального барьера) функция S^0 оказывается чисто мнимой величиной и ψ -функция приобретает множитель

$$\exp\left\{-\frac{1}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(U(x) - E)} dx\right\}, \quad (11)$$

где интегрирование производится по области, в которой выполняется неравенство $U(x) > E$. Используя этот результат, можно определить коэффициент прозрачности (прохождения) барьера как отношения плотностей токов, соответствующих прошедшей через барьер и падающей на него волнам

$$D = \left| \frac{j_t}{j_0} \right| = D_0 \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(U(x) - E)} dx\right\}, \quad (12)$$

где D_0 – некоторая константа. Выражение (12) носит название формулы Гамова и широко используется в различных приложениях для оценки вероятности туннелирования частиц сквозь потенциальные барьеры. В биофизике эта формула также весьма популярна и ряд задач, предлагаемых ниже, основан на использовании этой формулы.

Если частица может совершать циклическое движение в потенциале $U(\mathbf{r})$, то условие однозначности ψ -функции приводит в квазиклассическом приближении к условию квантования Бора – Зоммерфельда

$$\oint p dx = n h, \quad (13)$$

где n – целое число. Согласно Бору, движение по орбите, удовлетворяющее условию (13), не сопровождается излучением (стационарные орбиты). Переход с орбиты n на другую орбиту m сопровождается либо поглощением, либо излучением энергии, равной разности энергий этих орбит

$$\hbar \omega_{nm} = E_n - E_m. \quad (14)$$

В данном пособии мы сосредоточим основное внимание на решении задач с прямоугольными потенциалами. В связи с этим приведем пример решения типичной задачи. Пусть требуется определить проницаемость барьера прямоугольной формы (туннельный эффект). Покажем, как решается эта задача с использованием уравнения Шредингера. Потенциальный барьер задается следующим образом

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0, \\ U_m, & 0 \leq x \leq d, \\ 0, & x \geq d, \end{cases} \quad (15)$$

где U_m – высота барьера, ширина барьера равна d (рис.2). На этот барьер налетает частица массой m , энергия которой E меньше высоты барьера, $E < U_m$.

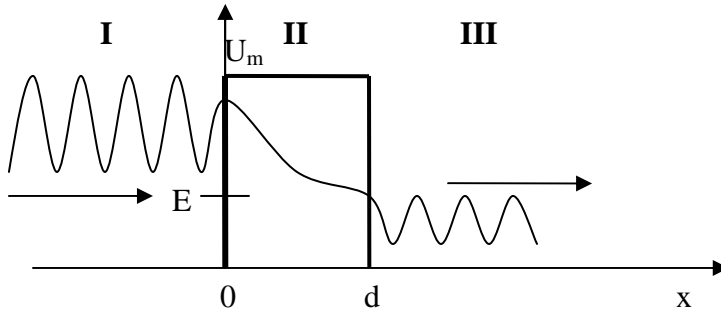


Рис.2. Квантовая частица движется в положительном направлении оси x и налетает на прямоугольный потенциальный барьер, высота которого U_m превышает энергию частицы E . Благодаря туннельному эффекту частица проникает сквозь барьер, что схематически изображено в виде прошедшей волны. Ширина барьера равна d .

В точках $x_1 = 0$ и $x_2 = d$ потенциал резко меняется и разделяет пространство на три области I, II и III. Для областей I и III уравнение Шредингера (6) имеет одинаковый вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{1,3}}{dx^2} = E \psi_{1,3}, \quad (16)$$

а для области II – несколько иной вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_2}{dx^2} + U_m \psi_2 = E \psi_2. \quad (17)$$

Выполнив элементарные преобразования, из этих уравнений получим следующие. Для областей I и III уравнение (16) примет вид

$$\psi'' + k^2 \psi = 0, \quad (18)$$

где $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$. Для области II уравнение (17) преобразуется в

$$\psi'' - \chi^2 \psi = 0, \quad (19)$$

где $\chi = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_m - E)}$.

Решения уравнений (18) и (19) хорошо известны из курса математического анализа и мы их сразу выпишем, индексируя волновые функции для соответствующих областей пространства арабскими цифрами

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}, \\
\psi_2 &= A_2 e^{\chi x} + B_2 e^{-\chi x}, \\
\psi_3 &= A_3 e^{ikx} + B_3 e^{-ikx}.
\end{aligned}
\tag{20}$$

Здесь A_j и B_j – коэффициенты, которые необходимо определить из условий сшивки волновых функций на границах $x_1 = 0$ и $x_2 = d$, а также из условия нормировки полной волновой функции. Условия на границах резкого изменения потенциала предполагают непрерывность функции и непрерывность ее первой производной

$$\begin{aligned}
\psi_1(0) &= \psi_2(0), \\
\psi_1'(0) &= \psi_2'(0), \\
\psi_2(d) &= \psi_3(d), \\
\psi_2'(d) &= \psi_3'(d).
\end{aligned}
\tag{21}$$

Кроме этих граничных условий необходимо учесть условия на бесконечности. Мы будем полагать, что в области III существует только прошедшая волна, т.е. существует единственная волна, распространяющаяся в положительном направлении оси x (вправо). В связи с этим возникает вопрос, какое слагаемое для ψ_3 в (20) соответствует волне распространяющейся вправо? Ответ здесь простой, но он предполагает, что студент помнит о некоторых важных деталях или «мелочах», знание которых отличает хорошо подготовленного студента от дилетанта. В данном случае надо вспомнить, что энергия частицы равна E и полная волновая функция содержит временной фазовый множитель $e^{-i\omega t}$ где $\omega = E/\hbar$. Тогда, в области III полная волновая функция имеет вид

$$\psi_3 = A_3 e^{i(kx - \omega t)} + B_3 e^{-i(kx + \omega t)}.
\tag{22}$$

Выражение (22) соответствует суперпозиции плоских волн, распространяющихся в противоположных направлениях. Направление распространения определяется направлением фазовой скорости волны. Фазовая скорость волны – это скорость распространения волновой поверхности постоянной фазы, т.е. фронта волны. Рассмотрим движение поверхности нулевой фазы, тогда из первого слагаемого (22) получим условие $kx - \omega t = 0$, откуда, по определению, для фазовой скорости получим $v = \frac{x}{t} = \frac{\omega}{k} > 0$. Таким образом, волна с амплитудой A_3 распространяется вправо. В силу нашего предположения о том, что в области III нет отражения, и прошедшая волна уходит в бесконечность, надо положить коэффициент $B_3 = 0$.

На этом простом примере мы постарались проиллюстрировать две важные мысли. Во-первых, в полном согласии с Шерлоком Холмсом – «не бывает несущественных мелочей». Во-вторых, в полном согласии с известным афоризмом – «вся физика сидит в граничных условиях». Иллюстрацией последнего является, например, то, что дискретность энергетического спектра квантовой частицы, находящейся в потенциальной

яме, обуславливается требованием конечности (ограниченности) волновой функции на бесконечности. Только этим! Откуда берется это требование? Из опыта. Конечно, можно задать вопрос, а всеобъемлющ ли опыт? Открытия в науке иногда совершаются, когда за дело берется человек не знающий о существующих ограничениях (об этом писал еще Эйнштейн) или, что лучше, когда за дело берется человек, который не боится сделать противоречащее опыту предположение и посмотреть, что из этого получится. Как видите, есть место для творчества!

Вернемся к нашей задаче. Посмотрим на область I. Из опыта известно, что если свойства среды достаточно резко меняются – граница раздела, то всегда существует отраженная волна. Поэтому коэффициент $V_1 \neq 0$. Таким образом, в области I существует падающая и отраженная волны. Обратимся теперь к области II. В этой области нет волнового процесса, здесь есть нарастающие (A_2) и затухающие (B_2) осцилляции. Возникает интересный вопрос, надо ли отбрасывать нарастающее решение? Что говорит нам по этому поводу опыт? Если бы барьер был бесконечно толстым (т.е. $d \rightarrow \infty$), то мы отбросили бы нарастающее решение, т.к. на бесконечности оно приводило бы к противоречию. А если барьер конечной толщины? В этом случае надо сохранить оба решения. Почему? Ведь, казалось бы, нарастающее решение противоречит нашей интуиции. *В качестве полезного и весьма интересного упражнения попробуйте обосновать необходимость сохранения обоих решений в случае барьера конечной толщины, т.е. представления функции ψ_2 в виде (20)*. В качестве подсказки послужит указание, что рассуждения здесь примерно такие же, как и при рассмотрении «парадокса туннельного эффекта».

Дадим теперь математическую формулировку вопросу, который мы перед собой поставили (напомним, мы хотим определить прозрачность барьера). В этом аспекте нас интересуют падающий и прошедший поток. Поток (или ток) определяется формулой (4). Падающий ток определяется падающей волной, а прошедший ток – прошедшей волной. Используя соответствующие выражения для этих волн (20) из (4) получим для падающего тока выражение

$$j_0 = \frac{\hbar k}{m} |A_1|^2, \quad (23)$$

а для прошедшего тока, соответственно,

$$j_t = \frac{\hbar k}{m} |A_3|^2. \quad (24)$$

Коэффициент прохождения, по определению, равен

$$D = \frac{j_t}{j_0} = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2}. \quad (25)$$

Таким образом, нам надо найти отношение коэффициентов A_3 и A_1 . Для этого надо подставить (20) в (21). В результате мы получим систему четырех алгебраических уравнений с пятью неизвестными (напомним, $B_3 = 0$). Из этой системы надо выразить четыре коэффициента через пятый (какой коэффициент вбирать в качестве пятого не имеет значения, можно, например, выбрать A_1). После этого надо подставить A_3 в (25) и задача будет решена. Мы не будем приводить здесь эти элементарные выкладки и выпишем сразу окончательный ответ

$$D = \frac{16k^2 \chi^2}{(k^2 + \chi^2)^2 + 4k^2 \chi^2} \exp\{-2\chi d\}. \quad (26)$$

Заметим, что для нахождения ответа на поставленный вопрос нам не понадобилось находить полную волновую функцию данной задачи. Если возникнет такая необходимость, то надо будет воспользоваться условием нормировки и определить явный вид пятого коэффициента. Напомним, что нормировка подразумевает интегрирование по всей области определения функции.

При решении любых задач с прямоугольными потенциалами надо придерживаться представленной здесь схемы. В некоторых случаях решение можно упростить, используя волновую аналогию с классическими задачами, подобно примеру, рассмотренному в начале раздела. Другой способ решения подобных задач основан на применении формулы Гамова (12).

Простые модели прямоугольных потенциалов должны помочь студенту – биофизику понять два существенных момента поведения квантовых систем, каковыми являются, в том числе, и биомакромолекулы. Первый из них – это понятие локализации частицы, второй – это понятие о туннельном эффекте. Локализованная квантовая частица движется в ограниченной области пространства, вне этой области волновая функция частицы всегда затухает – это существенный момент. Локализованная квантовая частица всегда имеет дискретный энергетический спектр. Если мы рассмотрим любую, сколь угодно сложную, молекулу, то первое, на что надо обратить внимание, – это пространственная ограниченность и структурная определенность этой молекулы. Отсюда следует, что частицы – электроны и ядра, из которых построена молекула, находятся в замкнутом пространстве, которое мы и называем молекулой. Таким образом, все эти частицы локализованы, т.е. с точки зрения квантовых представлений находятся в потенциальной яме. Они не могут без внешнего воздействия покинуть эту яму. Форма ямы, конечно, отличается от прямоугольной формы, но это, скорее количественное, чем

качественное различие. Зададим вопрос, каким образом можно вытащить, например, электрон из этой ямы (т.е. из молекулы)? Существует только два принципиально различных способа. Первый состоит в том, чтобы придать достаточно большую энергию электрону, например, посветив на молекулу ультрафиолетовым излучением. Такой процесс носит название процесса ионизации и осуществив его, мы осуществим надбарьерный перенос электрона. Потенциал ионизации, т.е. минимальная энергия необходимая для отрыва электрона от молекулы, является очень важной ее характеристикой. Имеет смысл полистать справочники, например [2], чтобы убедиться, что эта энергия для изолированных молекул достаточно велика, порядка 10 эВ. Это говорит о весьма глубоком потенциальном ящике. Как почувствовать глубину этой потенциальной ямы, эту энергию? Надо ее сравнить с чем-то известным, например, с тепловой энергией, т.е. с kT (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура). Элементарный подсчет показывает, что энергия в 10 эВ соответствует температуре в 10^5 К. Это температура поверхности звезд! Следовательно, чтобы оторвать электрон от молекулы, нам надо нагреть ее до такой температуры! Вместе с тем, нам хорошо известно, что в биосистемах, температура которых порядка 300 К, электронный транспорт осуществляется, т.е. осуществляется отрыв электрона от одной молекулы и перенос ее на другую молекулу. Следовательно, должен иметь место и другой способ транспортировки. Этим другим способом является туннельный эффект – подбарьерный перенос.

Следует обратить внимание на важный момент. Когда молекула находится в конденсированной среде, а не в вакууме, ее потенциал ионизации уменьшается. Понять, почему это происходит, могут помочь задачи с прямоугольными потенциалами. Некоторые из них предлагаются ниже. Потенциал ионизации молекул в конденсированной фазе может понизиться в несколько раз, но, все равно, этого недостаточно для надбарьерного переноса, т.к. для этого необходима температура в десятки тысяч градусов. Однако, на примере задач с прямоугольными потенциалами мы увидим, что даже в случае достаточно глубоких потенциальных ям, туннельный эффект возможен. Таким образом, туннелирование электрона является основным механизмом, обуславливающим электронный транспорт в биосистемах.

Задачи с прямоугольными потенциалами могут помочь понять и такой важный и интересный аспект функционирования биологических молекулярных систем, как ферментативный катализ. Конечно, надо заметить, - это так называемое «пальцевое» понимание, но суть дела отражается правильно. Из разобранный выше примера с прямоугольным барьером мы видим, что проницаемость барьера (26) экспоненциально зависит от его ширины и высоты. Ферментативные реакции – это реакции, которым

помогают осуществиться. Многие из таких реакций связаны с процессом электронного обмена. Следовательно, задача катализатора состоит в том, чтобы уменьшить ширину барьера (сблизить реагенты) и, по возможности, понизить высоту этого барьера. Сблизить реагенты можно, если уменьшить силы отталкивания между реагирующими группами, если таковые имеются, или осуществить конформационную, т.е. структурную, механическую перестройку молекулы. А как понизить высоту барьера? Один из вариантов ответа на этот вопрос содержится в хорошо известном в физике явлении холодной эмиссии электронов из металлов. Если металл поместить в достаточно сильное электрическое поле (нагревать металл не надо при этом!), то из металла начнут испускаться электроны. Почему это происходит? Внешнее электрическое поле меняет форму потенциального барьера для электронов – из формы, соответствующей бесконечной прямоугольной ступеньке, этот барьер превращается в треугольную форму конечной ширины (см. задачу №1). Аналогично этому могут действовать ферменты, меняя своим электрическим полем форму и высоту потенциального барьера, разделяющего реагирующие группы.

Ниже мы рассмотрим ряд задач, которые помогут лучше уяснить элементарные основы физических представлений, используемых для описания механизмов молекулярных процессов. Эти механизмы являются общими, имеющими место в любых молекулярных системах. В них нет биологической специфики. Биологическая специфика возникает на более высоком уровне организации биосистем – надмолекулярном. Она определяется направленностью и согласованностью различных молекулярных процессов. Например, в первичных процессах разделения заряда в бактериальном фотосинтезе фотомобилизованный электрон с димера бактериохлорофилла **должен** через определенное время оказаться на вторичном хиноном акцепторе фотосинтетического реакционного центра и **больше нигде**. Если это будет осуществляться, то биосистема будет функционировать. В противном случае биосистема не будет работать, и мы скажем, что это неживая или больная биосистема. В данном разделе мы находимся на самом низком (основном) уровне молекулярной организации биосистем, на котором еще не проявляется собственно биологическая спецификация, но который является ее фундаментом. Задачи, которые учитывают и определенную биологическую специфику молекулярных процессов, являются сложными и не могут быть предложены в качестве учебного материала.

Каждая задача, предлагаемая ниже, включает в себя несколько подзадач, которые отражают ту или иную грань общей проблематики, сформулированной в задаче, или специфику подхода к их решению.

Тема №1

Потенциальная ступенька и возможный механизм действия катализатора.

Начнем с самого простого случая. Рассмотрим потенциальный барьер в виде прямоугольной ступеньки высотой U_m (рис.3). На этот барьер налетает частица массой m и энергией E . Прежде всего, зададим вопрос, отражает ли эта модель какую-либо реальность? При всей, казалось бы, искусственности и примитивности, эта модель может претендовать на некоторую объективность. Например, в начале раздела мы обсуждали линейные молекулярные цепочки с сопряженными связями, вдоль которых π -электроны движутся практически свободно. Если такая цепочка достаточно длинная, то один из ее концов можно представить в виде потенциальной ступеньки. Другими словами, это правая часть одномерного прямоугольного потенциального ящика.

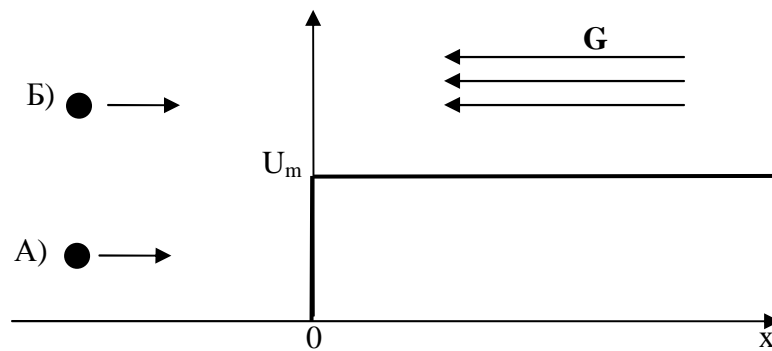


Рис.3. Потенциальная ступенька.

1) Пусть энергия частицы меньше высоты потенциальной ступеньки, т.е. $E < U_m$. **Надо определить коэффициент отражения R частицы от барьера и характерную длину L проникновения частицы вглубь барьера.** Характерной длиной проникновения частицы вглубь барьера называется расстояние, на котором плотность вероятности обнаружить частицу убывает в e раз (e – основание натурального логарифма). Спросим себя, каково было бы поведение классической частицы в такой ситуации? Ответ здесь простой: классическая частица отразилась бы от такого барьера с коэффициентом отражения $R_{cl} = 1$, а вглубь барьера никогда бы не проникла, т.е. $L_{cl} = 0$. Попробуйте предложить пример классической частицы и барьера, отражающей эту ситуацию. Например, мы бросаем мяч в стену. **В чем отличие поведения квантовой частицы в этой ситуации?** Попробуйте предложить классический образ для иллюстрации поведения квантовой частицы в этом

случае. **Оцените характерную глубину проникновения для электрона, энергия которого равна 1 эВ, а высота потенциальной ступеньки равна 3 эВ.**

2) Пусть теперь энергия частице E больше высоты потенциальной ступеньки, т.е. $E > U_m$. **Надо определить коэффициент прохождения T частицей барьера и коэффициент отражения R частицы от барьера (надбарьерное отражение). Убедитесь, что $T + R = 1$.** Спросим себя, каково было бы поведение классической частицы в такой ситуации? Ответ здесь очевиден. Классическая частица преодолела бы этот барьер с коэффициентом прохождения $T_{cl} = 1$ и никогда бы от него не отразилась, т.е. $R_{cl} = 0$. Конечно, преодолевая барьер, классическая частица потеряла бы часть энергии. Модельный образ классической ситуации – мы стреляем из пистолета (из чего стрелять и чем, неважно) с достаточно близкого расстояния в картонную (бумажную) мишень. Понятно, что пуля продырявит мишень и улетит дальше. **В чем отличие поведения квантовой частицы в этой ситуации?** Попробуйте предложить классический образ для иллюстрации поведения квантовой частицы в этом случае. **Рассчитайте коэффициент отражения (вероятность отражения) электрона от потенциальной ступеньки, когда энергия электрона равна высоте ступеньки.**

3) Предположим, что частица m , налетающая на потенциальную ступеньку является электроном. Пусть энергия частицы меньше высоты потенциальной ступеньки, т.е. $E < U_m$ и пусть эта система находится в однородном электрическом поле, вектор напряженности G которого направлен антипараллельно оси x (рис.3). Это поле является потенциальным, и его напряженность связана с потенциалом φ известным соотношением, $G = - grad \varphi$. Используя это соотношение, для нашего одномерного случая с учетом знака проекции вектора напряженности на ось x , получим выражение для электрического потенциала, создаваемого этим полем $\varphi(x) = Gx + C$. Выберем начало отсчета потенциала так, чтобы $\varphi(0) = 0$, тогда $C = 0$. Потенциальная энергия электрона в этом поле будет $U_e = - eGx$, где e – заряд электрона. **Как изменится форма потенциального барьера при учете этого взаимодействия? Изобразите получившейся профиль на рисунке и дайте качественную интерпретацию явлению холодной эмиссии электронов из металлов.**

Оцените напряженность электрического поля G , которое, действуя в течение времени $\tau = 10^{-2}$ с, может вызвать туннельную ионизацию молекулы, если ее потенциал ионизации равен 3 эВ. Может ли такую напряженность электрического поля создать внутри молекулярной системы какая-либо заряженная или полярная

группа? Указание: для оценки проницаемости треугольного барьера воспользуйтесь формулой Гамова (12).

Ответы к задачам темы №1.

1) Коэффициент отражения $R = 1$. Характерная глубина проникновения частицы вглубь барьера $L = \left(\frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_m - E)}\right)^{-1}$.

Отличие от классической ситуации заключается именно в эффекте проникновения частицы вглубь барьера – барьер не является абсолютно жестким, как в классическом случае. Классический образ – мяч падает не на жесткую стенку, а на упругую, типа волейбольной сетки.

Оценка для длины проникновения электрона вглубь барьера $L \approx 8 \cdot 10^{-9}$ см = 0,8 Å. Эта оценка иллюстрирует тот факт, что стенки квантового потенциального ящика достаточно размыты. Это не деревянный или металлический сундук для шариков – мячей.

2) Коэффициент прохождения $T = \frac{4p_1 p_2}{(p_1 + p_2)^2}$, коэффициент отражения

$R = \frac{(p_1 - p_2)^2}{(p_1 + p_2)^2}$, где $p_1 = \sqrt{2mE}$, $p_2 = \sqrt{2m(E - U_m)}$ – импульсы частицы в первой и

второй областях, соответственно. Элементарно проверяется, что $T + R = 1$.

Отличие поведения квантовой частицы от классической очевидно – классическая пуля не может отразиться от листа бумаги. Есть оптическая аналогия данному квантовому эффекту – луч света падает на стеклянную пластинку. Пластинка прозрачна, т.е. высота барьера достаточно низкая, вместе с тем, на границе раздела воздух/стекло резко меняются свойства среды – показатель преломления. Это приводит к тому, что помимо преломленной (прошедшей) волны всегда существует отраженная волна.

Если $E = U_m$, то из вышеприведенных формул сразу получим, что $p_2 = 0$ и, соответственно, $T = 0$, $R = 1$.

3) Форма потенциального барьера примет треугольную форму, т.к. теперь потенциальная энергия электрона зависит от координаты $U(x) = -eGx + U_m$ (см. рис). Интерпретация явления холодной эмиссии металлов очевидна – потенциальный барьер из бесконечно толстого превратился в барьер конечной ширины (на рис. стрелочки символизируют

процесс проникновения). Чем больше напряженность поля, тем круче вниз идет прямая и тем меньше ширина барьера и, следовательно, выше вероятность туннелирования электрона из металла.

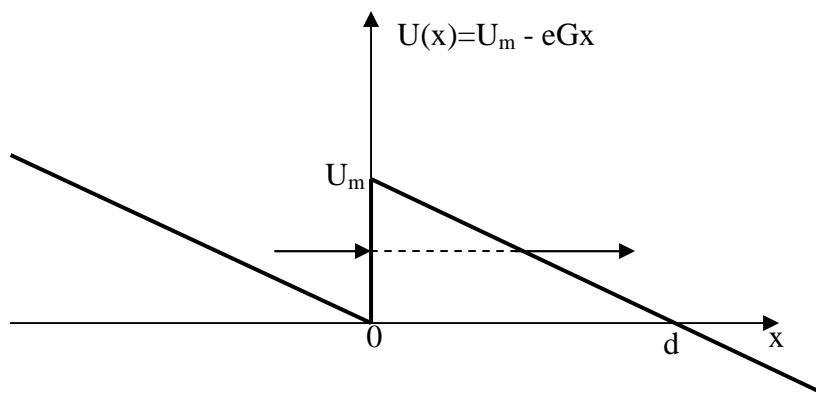


Рис.1.1. Деформация прямоугольного потенциала при действие внешнего электрического поля.

Оценка напряженности поля, вызывающего туннельную ионизацию молекулы. Для этого примем модель молекулы в виде прямоугольного потенциального ящика, дно которого совпадает с энергией электрона (верхняя занятая орбиталь). Тогда высота стенок этого ящика U_m равна потенциалу ионизации, т.е. $U_m = 3$ эВ, а энергия электрона $E = 0$. Подчеркнем, что $E = 0$ обусловлено выбором точки отсчета энергии для удобства вычислений. Реально энергия электрона отнюдь не равна нулю и мы используем ее значение для оценки частоты осцилляций электрона в потенциальном ящике. Для простоты пренебрежем сдвигом электронных энергетических уровней и деформацией формы ящика. Тогда наша модель представлена на рисунке и ширина барьера d определяется по оси x . Используя формулу Гамова (12) вычислим проницаемость барьера треугольной формы

$$D = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2mU_m} \frac{2}{3} d\right\}$$

Теперь возникает вопрос, каково характерное время проникновения частицы сквозь барьер? Ответ на этот вопрос следующий. Коэффициент D определяет вероятность проникновения частицы сквозь барьер. Эту вероятность можно связать с характерным временем τ , по прошествии которого частица обязательно протуннелирует. Частица совершает попытки проникновения, и, допустим, N -я попытка удалась. Если эти N попыток были произведены в течение времени τ , можно написать $\tau \frac{N}{\tau} D = 1$, т.е.

вероятность реализовалась. Отношение $\nu = N/\tau$ можно принять за частоту совершения этих попыток. Тогда $\tau = (\nu D)^{-1}$. Из этого равенства можно выразить ширину барьера

$$d = \frac{3\hbar \ln(\nu\tau)}{4\sqrt{2mU_m}}.$$

Ширину барьера можно также выразить из профиля потенциального барьера (см. рис.)

$$d = \frac{U_m}{eG}.$$

Приравнивая эти выражения и делая необходимые преобразования, получим выражение для напряженности поля G

$$G = \frac{4U_m\sqrt{2mU_m}}{3e\hbar \ln(\nu\tau)}.$$

В этом выражении все величины известны, за исключением частоты ν . Что такое частота совершения попыток проникновения сквозь барьер в данном случае? Эту частоту можно соотнести с частотой осцилляций электрона в потенциальном ящике. Как оценить частоту осцилляций? Энергия электрона в ящике $E = \frac{mV^2}{2} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \approx \frac{h^2}{8mL^2} = h\nu \Rightarrow \nu = \frac{h}{8mL^2}$.

Из этой цепочки равенств понятен вывод. Обозначения: V – это скорость электрона в ящике, λ – дебройлевская длина волны, которая для основного состояния равна удвоенной ширине ящика, т.е. $\lambda = 2L$. Пусть молекула имеет характерный линейный размер порядка 5 \AA , тогда частота осцилляций получится порядка $\nu \approx 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Заметим, эта грубая оценка дала правильный порядок частоты электронных осцилляций. Теперь у нас есть значения всех необходимых величин, и мы можем вычислить G. Подставив их в формулу и сделав вычисления получим $G \approx 5 \cdot 10^6 \text{ В/см}$. Насколько велико это поле? Оно на один - два порядка меньше внутриатомного, внутримолекулярного электрического поля. Поле такой напряженности может создать полярная молекула, например, молекула воды в радиусе 5 \AA . Этого вполне достаточно, чтобы вызвать подобного рода электронный процесс.

На примере этой задачи мы видим, что простые, «пальцевые» модели позволяют представить возможный механизм внутримолекулярных элементарных процессов.

Тема №2

Потенциальная яма и механизм электронного переноса

Здесь мы поговорим о поведении квантовых частиц, находящихся в потенциальных ямах или взаимодействующих с ними. Прежде всего, спросим себя, что мы понимаем под потенциальной ямой? Если в какой-либо области пространства существует потенциальная яма, то, соответственно, существует сила притяжения, стремящаяся переместить частицы в эту область. Например, для нас такой потенциальной ямой является наша планета Земля. Причем в силу сферической симметрии эта яма имеет вполне адекватный одномерный образ, описываемый гиперболической функцией $f \sim r^{-1}$ (r – расстояние от Земли). Мерой глубины этой ямы служит вторая космическая скорость, а положение ее дна (поверхность Земли) определяется равновесием гравитационных сил притяжения и сил отталкивания перекрывающихся электронных оболочек атомов вещества планеты, а также количеством этого вещества. Совсем близко (по космическим меркам) от нас находится другая аналогичная яма – Луна. Эти потенциальные ямы взаимодействуют друг с другом, в данном случае притягивают друг друга. Для того, чтобы попасть на Луну нам надо выпрыгнуть из ямы, т.е. перепрыгнуть через потенциальный барьер. Это аналогично ионизации, о которой мы говорили выше. Если бы мы были квантовыми частицами, то, возможно, смогли бы преодолеть этот барьер по туннельному механизму. Однако мы не квантовые частицы, но сожалеть об этом, видимо, не стоит, т.к. в противном случае мы, скорее всего, очень быстро протуннелировали бы в гораздо более глубокую потенциальную яму – Солнце, со всеми вытекающими последствиями. Впрочем, как знать, тогда и жизнь, наверное, была бы другой. Мы надеемся, что у читателя возник наглядный образ потенциальной ямы, а также возникло понимание того, что значит «потенциальные ямы взаимодействуют».

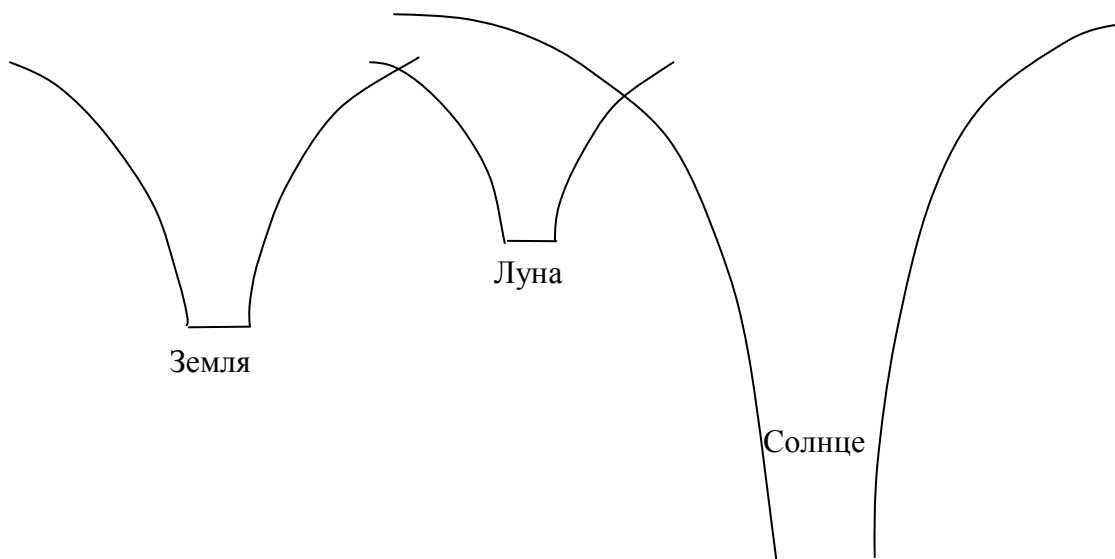


Рис.4. «Потенциальный» образ фрагмента Солнечной системы.

Для большей наглядности мы приводим на рис.4 фрагмент Солнечной системы в образе потенциальных ям. Заметим, что такие же по форме потенциальные ямы формируют ядра атомов (кулоновский потенциал).

Теперь приступим к решению задач с прямоугольными потенциалами.

4) Рассмотрим прямоугольную потенциальную яму глубиной U_m (рис.5). Мы будем отсчитывать значение энергии от дна ямы, ибо так будет удобнее, чтобы не путаться в знаках. Заметим, вместе с тем, что обычно нулевой уровень относят к бесконечности, тогда энергия в потенциальной яме будет отрицательной. Нам кажется, что этот аспект не должен вызвать затруднений у читателя.

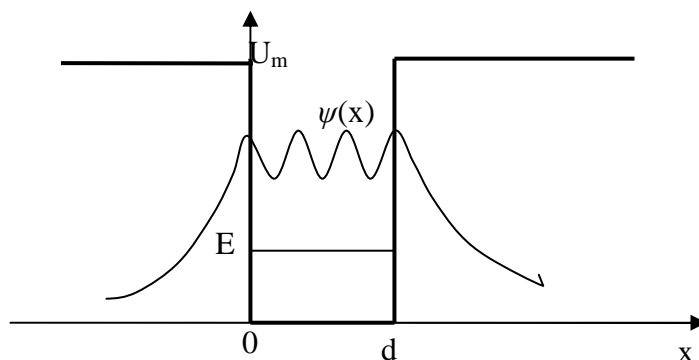


Рис. 5. Прямоугольная потенциальная яма. Глубина ямы U_m , ширина – равна d . Частица, локализованная в яме, имеет энергию E , ее состояние описывается волновой функцией $\psi(x)$.

Исходя из уравнения Шредингера и используя граничные условия, получите уравнения для определения энергетического спектра частицы, находящейся в прямоугольной потенциальной яме (рис.5). Как с математической точки зрения классифицируется это уравнение? Имеет ли оно аналитические решения? Получите из этого уравнения энергетический спектр частицы в пределе бесконечно глубокой ямы ($U_m \rightarrow \infty$). Сравните свой результат с формулой (*), полученной в водной части раздела качественным способом. Является ли этот спектр эквидистантным? Зависит ли от энергии частицы, локализованной в яме, характерная глубина ее проникновения в классически недоступную область? Основываясь на результатах решения этой задачи, поясните, почему молекулы могут легче вступать в химическую реакцию, находясь в возбужденном состоянии?

5) Рассмотрим потенциальную яму (рис. 5), которая, напомним, всегда соответствует силе притяжения. Пусть на эту яму налетает частица массой m , энергия которой превышает высоту стенок ямы, т.е. $E > U_m$ (в яме частицы нет). **Рассчитайте коэффициент отражения R частицы от этого потенциала. При каких условиях $R = 0$. Поясните причину, обуславливающую отражение частицы от пространственной области притяжения. Существует ли оптическая аналогия этому явлению?**

6) **Рассчитайте максимальное число энергетических уровней частицы, находящейся в прямоугольной потенциальной яме конечной глубины U_m (рис. 5). Возможно ли существование потенциальной ямы, в которой нет ни одного энергетического уровня?**

7) Известно, что внешнее воздействие может вызвать сдвиг энергетических уровней (первый порядок стационарной теории возмущений, см., например, [5]). **Каким образом можно сдвинуть положение энергетических уровней в потенциальной яме, при условии, что форма ямы останется прямоугольной? Используя электростатические или какие-либо другие взаимодействия, предложите возможный способ сдвига электронных уровней такой ямы на 0,5 эВ а) вверх, б) вниз относительно начального их положения.**

8) Пусть частица находится в левой прямоугольной потенциальной яме на одном из энергетических уровней E (рис.5). **Изменится ли положение энергетических уровней частицы в этой яме, если рядом возникнет: а) такая же потенциальная яма (рис. 6а), б) прямоугольная яма шириной d_1 (рис. 6б)? Почему?**

9) **Всегда ли возможен туннельный переход частицы из одной ямы в другую в случаях, изображенных на рис.6а и 6б? Если не всегда, то, при каких условиях? Оцените вероятность перехода частицы из одной ямы в другую в обоих случаях, т.е. оцените прозрачность потенциального барьера, разделяющего эти ямы, D_1 и D_2 . Сравните эти проницаемости и укажите причины их различия, если таковые будут иметь место.**

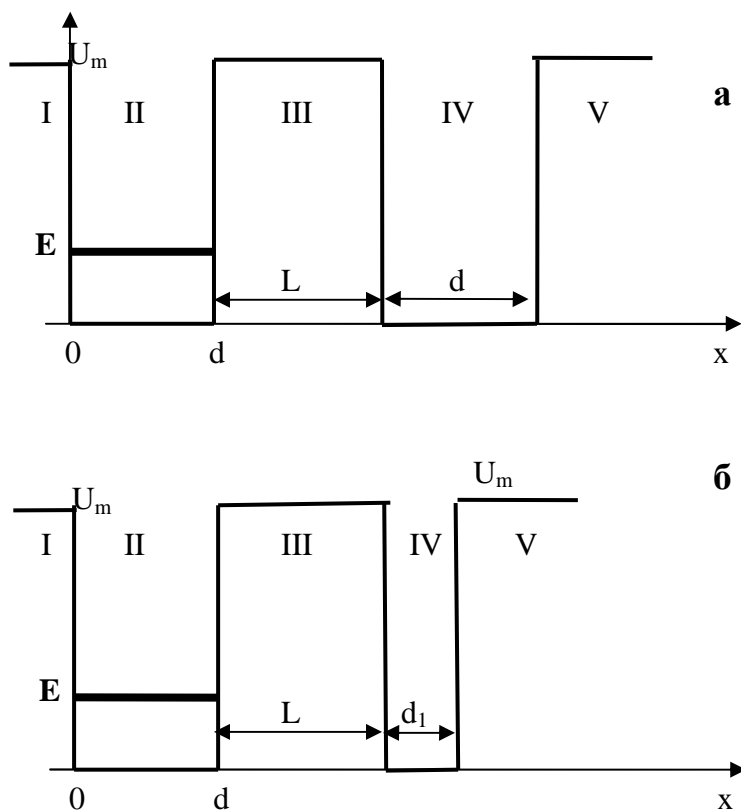


Рис.6. Двухъямный потенциал с одинаковым положением доньшек ям на энергетической шкале: а) две одинаковые ямы глубиной U_m и шириной d находятся на расстоянии L друг от друга; б) две различные ямы – шириной d и d_1 находятся на расстоянии L друг от друга.

10) Возможен ли туннельный переход частицы из одной ямы в другую в случаях, изображенных на рис.7а и 7б? Если да, то, при каких условиях? Есть ли принципиальное отличие этой ситуации от случая, изображенного на рис.6(а,б)?

11) Пусть рис.6(а,б) и рис.7(а,б) изображают модельный потенциальный образ двух реагирующих друг с другом молекул. Пусть, для определенности, это будет реакция электронного обмена. Дайте качественные ответы на следующие вопросы. В каких случаях из четырех, представленных на этих рисунках, для осуществления реакции потребуется помощь катализатора? В каких случаях действие катализатора должно быть наиболее сильным? Предложите возможные сценарии действия катализатора.

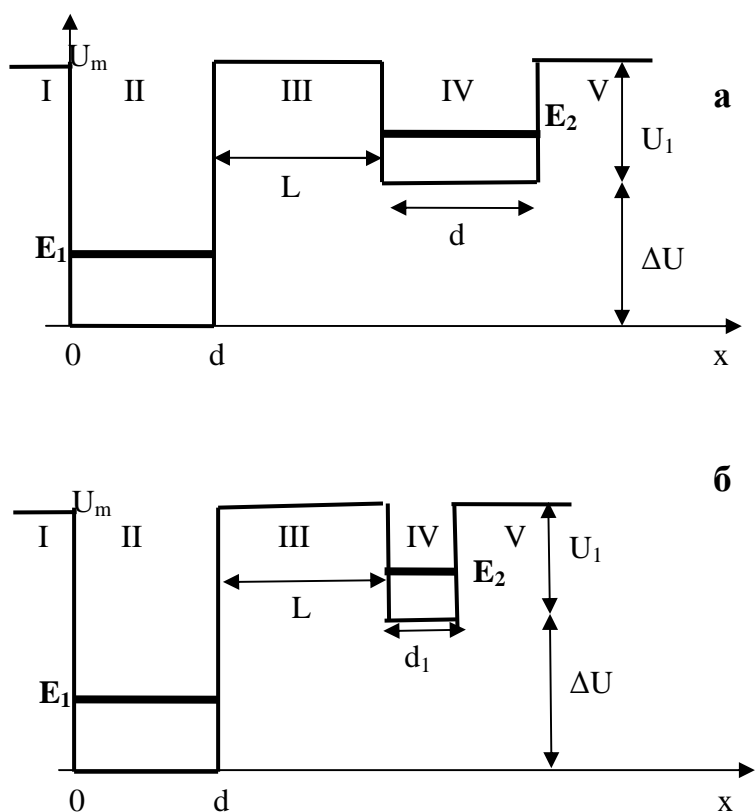


Рис.7. Двухъямный потенциал с различным положением доньшек ям на энергетической шкале: а) две ямы одинаковой ширины d , но разной глубины U_m и U_1 находятся на расстоянии L друг от друга; б) две ямы разной ширины – d и d_1 , и разной глубины – U_m и U_1 находятся на расстоянии L друг от друга.

12) В бактериальном фотосинтетическом реакционном центре электрон последовательно переносится по цепи кофакторов $P \rightarrow B_A \rightarrow H_A \rightarrow Q_A \rightarrow Q_B$ (соответственно, димер бактериохлорофилла, мономер бактериохлорофилла, бактериофеофитин, первичный хинонный акцептор и вторичный хинонный акцептор). Чтобы запустить электрон по этой цепи, необходимо возбудить димер $P \rightarrow P^*$ посредством светового кванта с энергией $\hbar\omega \approx 1,4$ эВ. Прямоугольный потенциальный образ этой схемы представлен на рис. 8.

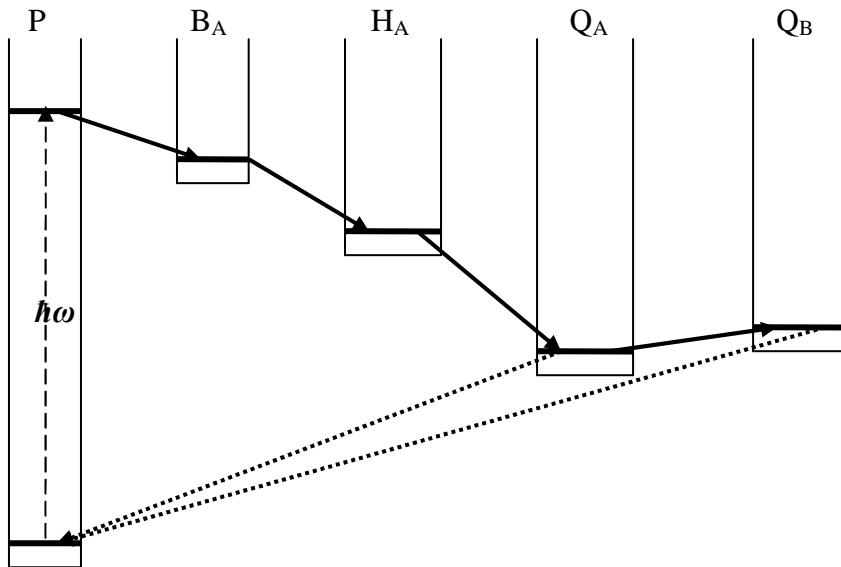


Рис.8. Прямоугольный потенциальный образ электрон – транспортной тропы в бактериальном фотосинтетическом реакционном центре.

Для простоты будем полагать все ямы одинаковой ширины $d = 2 \text{ \AA}$ и пренебрежем энергетической разностью между положениями их доньшек. **Оцените характерное время перехода электрона с первичного хинона на димер бактериохлорофилла (реакция рекомбинации) $Q_A^- \rightarrow P^+$. Известно, что дно ямы хинона примерно на 0,5 эВ выше дна ямы димера, а расстояние между ними порядка 28 \AA (путь на электрона Q_B заблокирован). Сравните полученный результат с экспериментальным значением 0,1 с ($T = 290 \text{ K}$).**

Известно, что вторичный хинонный акцептор Q_B находится от димера P на таком же расстоянии, что и хинон Q_A . Кроме этого, известно, что доньшки потенциальных ям, соответствующие этим молекулам, располагаются примерно на одном уровне (см. рис.8). Вместе с тем, измеряемое в эксперименте время реакции рекомбинации $Q_B^- \rightarrow P^+$ примерно на два порядка выше, т.е. примерно 10 с. **Творческое задание - попробуйте предложить физическую интерпретацию такого, весьма существенного, различия характерных времен электронного перехода в этих двух процессах $Q_A^- \rightarrow P^+$ и $Q_B^- \rightarrow P^+$, которые происходят, как казалось бы, примерно в одинаковых условиях.**

Ответы к задачам темы №2.

4) Решение этой задачи приводится практически в любом учебнике по квантовой механике. Если Вам, дорогой читатель, не удалось решить эту задачу самостоятельно, то найдите ее решение в учебнике по квантовой механике, например, в [5]. Это тем более полезно, что при этом Вы полистаете этот учебник и, возможно, бывает и такое, Вас заинтересует этот предмет. Здесь мы приводим один из возможных окончательных вариантов написания уравнения для определения допустимых значений энергии E частицы, локализованной в прямоугольной потенциальной яме конечной глубины

$$\frac{d}{\hbar} \sqrt{2mE} = n\pi - 2 \operatorname{arctg} \left(\sqrt{\frac{E}{U_m - E}} \right). \quad (2.1)$$

Это трансцендентное уравнение, которое может быть решено либо численно, либо графически. Здесь n – натуральное число. Попробуйте решить это уравнение графически (это элементарно, когда точность неважна), и Вы убедитесь, что энергетический спектр не только дискретен, но и имеет конечное число уровней. Переход к пределу $U_m \rightarrow \infty$ тривиален и мы получаем энергетический спектр для бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной ямы

$$E_n = \frac{\pi^2 n^2 \hbar^2}{2m d^2} \equiv \frac{n^2 \hbar^2}{8m d^2}, \quad (2.2)$$

который однозначно совпадает с результатом (*), полученным с помощью волновой аналогии (см. вводную часть раздела). Здесь n – натуральные числа. Как видно из этой формулы, энергетический спектр не является эквидистантным – расстояние между соседними энергетическими уровнями увеличивается с ростом номера n .

Если частица локализована в яме, т.е. ее энергия меньше высоты стенок ямы $E < U_m$, то области пространства $x < 0$ и $x > d$ являются для нее классически недоступными. Характерная длина проникновения частицы вглубь этой области есть

$$L = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(U_m - E_n)}}.$$

Из этого выражения совершенно очевидно, что чем выше энергия частицы E_n , тем больше величина L . Этот пример еще раз показывает, что границы потенциального ящика для квантовой частицы достаточно размыты. При стремлении $E_n \rightarrow U_m$ величина $L \rightarrow \infty$. Исходя из этого, можно условно изобразить стенки потенциального ящика примерно следующим образом – пунктирная линия на рис.2.1.

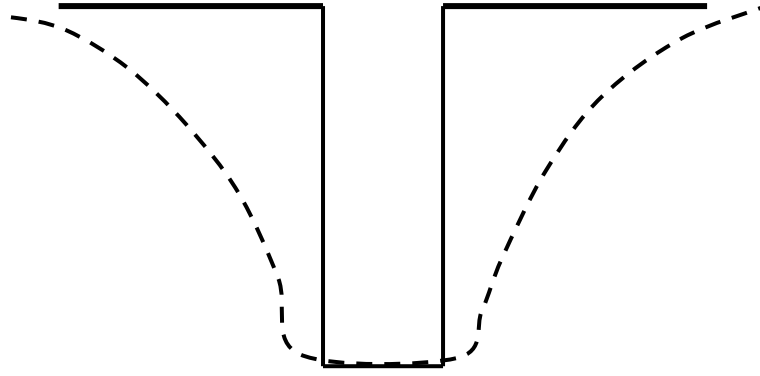


Рис.2.1. Иллюстрация «размытости» границ потенциального ящика для квантовой частицы.

Основываясь на этих качественных рассуждениях, становится понятным, что чем выше возбуждение молекулы (чем выше энергетический уровень, занимаемый электроном), тем легче этому электрону «выпрыгнуть» из потенциальной ямы – осуществить химическую или биохимическую реакцию.

5) Эта задача так же является традиционной для первого знакомства со свойствами квантовых объектов. Решение легко получит методом решения уравнения Шредингера с соответствующими условиями на границах резкого изменения потенциала. Заметим, что если частица движется, как бы, поверх ямы вовсе не означает, что она эту яму не чувствует. Выпишем ответ

$$R = 1 - T = 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k_1}{k_2} - \frac{k_2}{k_1} \right)^2 \sin^2(k_2 d)},$$

где $k_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U_m)}$, $k_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$, T – коэффициент прохождения барьера (ямы).

Из этой формулы видно, что если $k_1 \neq k_2$, то $R > 0$, что означает существование отраженной волны. Условие $k_1 \neq k_2$ выполняется всегда, если $U_m \neq 0$. Однако, существует интересный случай, когда выполняется равенство $\sin(k_2 d) = 0$. В этом случае

$R = 0$ и отраженной волны нет ($T = 1$). Это условие выполняется, когда $k_2 = \frac{n\pi}{d}$, n – целые

числа. Это аналог оптического явления – просветления оптики (интерферометр Фабри – Пьеро). Известен также эффект Рамзауэра – рассеяние пучка электронов атомами

благородных газов, когда при определенных значениях энергии электронов газ становится прозрачным.

Причина, вызывающая появление отраженной волны от потенциальной ямы, обусловлена резким изменением потенциала. Если бы яма была образована плавно меняющимся потенциалом, то отражения не было бы.

б) Надо в формуле (2.1) положить $E = U_m$. Тогда получим

$$n_{\max} = \frac{d}{\pi \hbar} \sqrt{2mU_m} + 1.$$

В потенциальной яме всегда будет хотя бы один энергетический уровень, что следует из этой формулы. Когда $n_{\max} \rightarrow 1$? Тогда, когда $d \rightarrow 0$, или $U_m \rightarrow 0$, или они вместе.

7) Сдвинуть энергетические уровни в прямоугольной потенциальной яме, не меняя ее формы, можно изменив ее глубину, или ширину, или то и другое вместе. Изменить глубину потенциальной ямы просто – надо поместить ее в электростатическое поле. Так, например, для электрона добавочная энергия будет равна $\Delta E = \pm e\varphi$, где φ – электростатический потенциал, который мы полагаем постоянным в области ямы. Сдвиг уровней вверх или вниз, относительно их начального положения, будет зависеть от знака электростатического потенциала. Например, точечный диполь μ создает электростатический потенциал $\varphi = \frac{\mu \cos(\vartheta)}{\epsilon r^2}$, где θ – угол относительно оси диполя, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, r – радиус-вектор точки наблюдения. Возьмем в качестве диполя молекулу воды $\mu = 1,5 \cdot 10^{-18}$ Д, поместим ее в среду с низкой диэлектрической проницаемостью, характерной для белковых сред $\epsilon \approx 3$, тогда этот диполь сдвинет электронные уровни на 0,5 эВ, если подойдет к яме на расстояние порядка 1,5 Å. Достаточно близко, но и сдвиг весьма не мал. Для сравнения, тепловая энергия $kT|_{T=300 \text{ К}} \approx 0,026$ эВ, т.е. в 20 раз меньше. Заметим, что таким способом можно подстраивать энергетические уровни под условия энергетического резонанса, необходимого для осуществления туннельного перехода частиц из одной потенциальной ямы в другую (см. следующие задачи).

Как можно изменить ширину ямы? Если форму прямоугольного потенциала не менять, то ширину ямы можно изменить, только изменив линейные размеры самой системы. Например, в молекулярной цепочке с сопряженными связями добавить или

убрать одно или несколько звеньев. Другими словами, надо изменить структуру объекта, создающего такой потенциал.

8) Для ответа на этот вопрос надо записать решение уравнение Шредингера для каждой из пяти областей, указанных на рисунке. Затем, используя условия сшивки волновых функций и условия на бесконечности записать систему алгебраических уравнений (их будет восемь!). Эта система достаточно легко упрощается до двух уравнений. Из условия нетривиальности решений этой системы уравнений получим уравнение для определения допустимых (собственных) значений энергии частицы в таком потенциале. Для случая, изображенного на рис.ба, это уравнение имеет вид

$$\sin^2(2Y - kd) - \exp\{-2L\lambda\} \cdot \sin(kd) \cdot \sin(2Y + kd) = 0, \quad (2.3)$$

где $Y = \arctg\left(\frac{\lambda}{k}\right)$, $k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$, $\lambda = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_m - E)}$.

Для случая, изображенного на рис.бб, аналогичное уравнение имеет вид

$$\sin(2Y - kd) \cdot \sin(2Y - kd_1) - \exp\{-2L\lambda\} \cdot \sin(kd) \cdot \sin(2Y + kd_1) = 0, \quad (2.4)$$

где обозначения те же, что и выше.

Если расстояние между ямами L достаточно велико, или глубина ямы большая, а энергетический уровень расположен вблизи дна ямы, так, что выполняется неравенство $U_m - E \gg 1$, то экспоненциальная функция, входящая в эти уравнения является малой величиной, $\exp\{-2\lambda L\} \ll 1$, и ей можно пренебречь. Тогда эти уравнения распадаются на два независимых уравнения для изолированных ям. Если же этой экспонентой нельзя пренебречь, то энергетические уровни надо будет определять из решения полных уравнений и, очевидно, полученные значения энергии будут отличаться от таковых для изолированных ям. Следовательно, появление второй ямы вблизи первой сдвигает энергетические уровни. Это происходит всегда, независимо от параметров ямы. Параметр $D = \exp\{-2\lambda L\}$, определяемый экспоненциальной функцией, характеризует меру взаимодействия потенциальных ям и по своему смыслу является интегралом перекрытия волновых функций частицы, локализованной в этих ямах.

9) Возможен или невозможен туннельный переход частицы из одной ямы в другую, определяется тем, имеют или не имеют нетривиальные решения уравнения (2.3) и (2.4). Другими словами, есть ли разрешенные энергетические уровни, одинаковые для обеих ям – это так называемое условие энергетического резонанса, необходимое для осуществления

туннельного перехода, т.к. вытекает из требования сохранения энергии при переходе. Для случая симметричных ям такие уровни всегда найдутся. Чтобы убедиться в этом, надо доказать, что уравнение (2.3) всегда имеет решение. В случае неодинаковых ям этого однозначно сказать нельзя. Вполне вероятно, что уравнение (2.4) может и не иметь решений при данных значениях параметров, входящих в условие. Для того, чтобы осуществить туннельный переход в случае несимметричных ям, надо подбирать соответствующие значения этих параметров. В реальных системах такой «подбор» осуществляется с помощью различных релаксационных механизмов, настраивающих систему нужным образом. Некоторых аспектов возможной настройки мы касались при обсуждении задач темы №1.

Из уравнений (2.3) и (2.4) следует, что прозрачность барьера, разделяющего ямы, в обоих случаях одинакова и определяется параметром $D = \exp\{-2\lambda L\}$. Однако, это отнюдь не означает, что характерное время туннельного переноса частицы из одной ямы в другую также будет одинаковым в обоих случаях. Прежде чем осуществится туннельный перенос, как мы уже сказали, необходимо настроить систему в энергетический резонанс. Различие характерных времен туннельного переноса будет определяться различием в скорости настройки системы в этих случаях. Как эта настройка будет происходить – предмет отдельного рассмотрения. Мы его здесь касаться не будем. Единственно, заметим, что скорость переноса в симметричном случае, скорее всего, будет выше.

10) Эта задача иллюстрирует важность начальных условий. Если в начальный момент времени частица локализована в правой (более мелкой) яме (рис.7а,б), то для туннельного перехода этой частицы в левую (более глубокую) потенциальную яму остаются справедливыми рассуждения и уравнения задачи 8. Когда мы говорим, что частица локализована в потенциальной яме, то, если не оговорено особо, мы полагаем, что она занимает основной энергетический уровень. Дождавшись благоприятных условий, частица из правой ямы перейдет в левую яму. Если допустить, что в системе действуют релаксационные процессы, то частица, попав в левую яму, может спуститься на ее основной энергетический уровень, который расположен существенно ниже дна правой ямы. Эта ситуация, которую можно принять за второй возможный начальный случай, существенно отличается от предыдущей ситуации. В этом случае частица может остаться локализованной в левой яме. Дело в том, что для осуществления перехода частицы в правую яму, ей необходимо сначала приобрести дополнительную энергию и перейти на энергетический уровень левой ямы, который расположен выше дна правой потенциальной ямы. Понятно, что минимальной энергией при этом является энергия равная ΔU (см.

рис.7). В действительности дополнительная энергия, которую необходимо приобрести, будет больше, т.к. резонансный энергетический уровень расположен выше дна правой ямы. Не вдаваясь в детали, можно грубо оценить вероятность p_{lr} создания условий для осуществления туннелирования частицы из левой ямы в правую яму – $p_{lr} \approx \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right)$.

Эта вероятность обусловлена «тепловым» забросом частицы на необходимый энергетический уровень. Если $\Delta U \gg kT$, то эта вероятность весьма мала, поэтому частице придется долго «ждать» и вполне определенно можно сказать, что она локализована в левой яме. Ускорить процесс перехода частицы, первоначально локализованной в левой яме, в правую яму (см. рис.7а,б), можно, с помощью электростатических взаимодействий (см. задачи темы №1).

11) Помощь катализатора точно не понадобится в случае, изображенном на рис.ба, а также – на рис.7а, при условии, что частица исходно локализована в правой яме. Помощь катализатора может потребоваться, но может и не понадобиться в случае, изображенном на рис. бб, а также – на рис. 7б, при условии, что частица исходно локализована в правой яме. Помощь катализатора обязательно потребует в случаях, изображенных на рис. 7а и 7б, при условии, что частица исходно локализована в левой яме (см. задачу 10). В этих последних случаях помощь катализатора должна быть наиболее существенной. Катализатор должен обладать сильным электростатическим полем и/или мощным конформационным действием (см. тему №1).

12) Оценку характерного времени реакции $P^+Q_A^- \rightarrow PQ_A$ проведем по формуле (см. задачу 3 темы №1) $\tau \approx \frac{1}{\nu D}$, где $D \approx \exp\{-2L\lambda\}$, $\lambda = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_m - E)}$, $\nu \approx 10^{15} \text{ с}^{-1}$ – частота осцилляций электрона в потенциальной яме. Здесь неопределенным параметром является высота стенок ямы U_m . Представим три возможных варианта оценки. 1) Примем, что $U_m = 1,4 \text{ эВ}$. Тогда $\lambda \approx 5,1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$ и характерное время $\tau \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, что почти на два порядка меньше, чем в эксперименте. 2) Понятно, что выбор $U_m = 1,4 \text{ эВ}$ совершенно произволен и необоснован. Для оценки U_m мы должны использовать информацию о потенциале ионизации хинона, который может оказаться достаточно высоким $U_m = 10 \text{ эВ}$ (см. введение). Вместе с тем, мы знаем, что, во-первых, хинон находится в конденсированной среде и его потенциал ионизации в этом случае может оказаться существенно ниже, а, во-вторых, между хиноном и димером располагаются другие центры локализации электрона (рис.8). Хотя потенциальные ямы этих центров локализации менее глубокие, чем у

хинона, но так как они меняют профиль потенциального барьера между хиноном и димером, то оказывают влияние на его прозрачность (это так называемый эффект суперобмена). Основываясь на этом, мы, совершенно интуитивно, примем $U_m = 2$ эВ. Тогда для характерного времени получим оценку $\tau \approx 10$ с, что примерно на два порядка больше экспериментального значения. Из этих оценок надо увидеть следующее – изменение высоты барьера «всего» на 0,6 эВ привело к изменению характерного времени почти на 4 порядка. 3) Этот вариант немного отличается от метода оценки с помощью прямоугольных барьеров и основан на рассмотрении более реалистичных потенциалов. Не вдаваясь в детали, скажем, что вероятность туннельного перехода в этих случаях пропорциональна $D \approx \exp\left\{-2\frac{L}{a}\right\}$, где a – так называемый эффективный радиус локализации частицы. В нашем случае $a \approx d = 2$ Å, тогда $\tau \approx 1,4 \cdot 10^{-3}$ с. Легко показать, что при радиусе локализации $a \approx 1,7$ Å, мы получим для времени туннелирования 0,1 с.

Итак, мы провели оценку характерного времени туннельного перехода электрона с хинона на димер в условиях резонанса их энергетических уровней. Представленные здесь оценки являются весьма грубыми и приблизительными, т.к. в них не учитывается вклад от релаксации среды, необходимой для создания условий такого энергетического резонанса уровней. Более реалистичные оценки дают для характерного времени резонансного перехода величину порядка $\tau \approx 10^{-6}$ с. Это согласуется с экспериментальной оценкой так называемого электронного матричного элемента (см. учебник «Биофизика»).

Что касается творческого задания, то скажем – это актуальная тема, интенсивно обсуждаемая в научной литературе в настоящее время. Попытайтесь добиться успеха в интерпретации этого эффекта.

Тема №3

Влияние формы барьера на его проницаемость

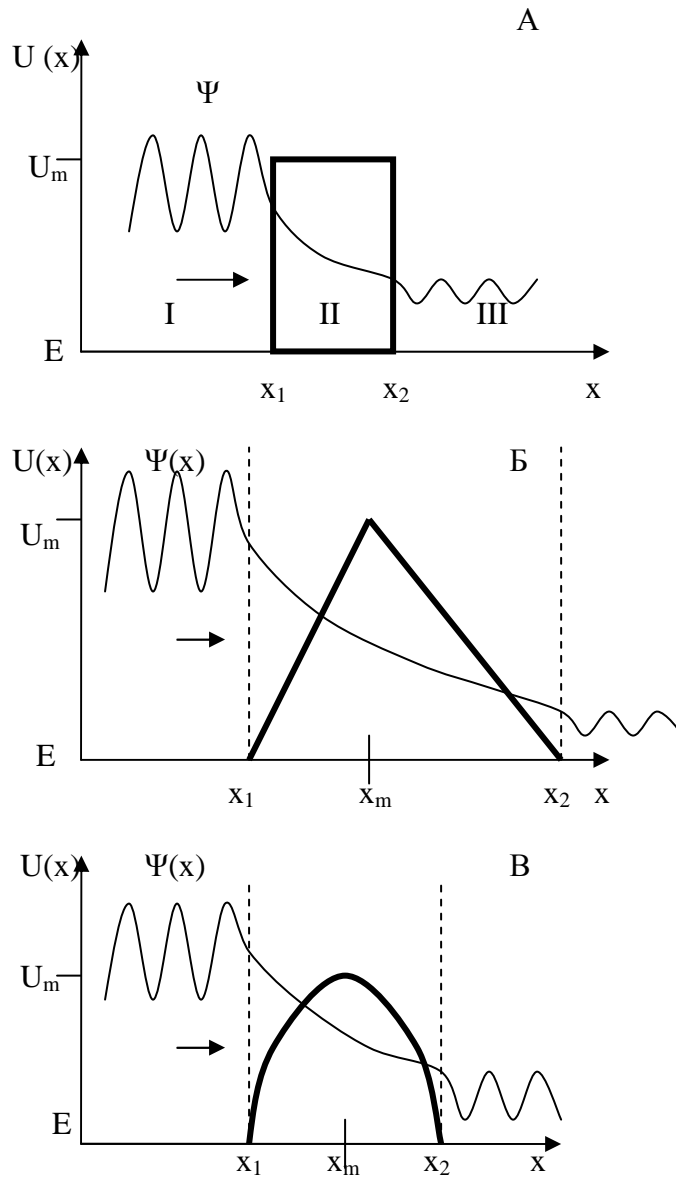


Рис.9. Представлены три варианта модельных потенциальных барьеров: прямоугольного (А), Треугольного (Б), параболического (В). Отсчет энергии ведется от значения полной энергии E частицы, налетающей на барьер. Схематически изображена волновая функция частиц $\Psi(x)$. Стрелка указывает направление движения частицы. Максимальная высота барьеров обозначена U_m . Координаты x_1 и x_2 – точки поворота, x_m – координата вершины потенциала $U(x)$.

На рис.9 представлены три формы потенциального барьера. **Используя формулу Гамова (12), вычислите в квазиклассическом приближении коэффициент прозрачности барьера** (см. задачу 3 темы №1):

- 13) прямоугольной формы (рис.9А): ширина барьера d , высота барьера U_m , $E < U_m$,
- 14) треугольной формы (рис.9Б): ширина барьера d , высота барьера U_m , $E < U_m$,
- 15) параболической формы (рис.9В): ширина барьера d , высота барьера U_m , $E < U_m$.
- 16) Сравните характерные времена туннельного просачивания частицы через эти барьеры, приняв во всех случаях одинаковую ширину и высоту барьеров: а) для электрона $d = 5 \text{ \AA}$, $U_m = 3 \text{ эВ}$; для протона $d = 0,8 \text{ \AA}$, $U_m = 1 \text{ эВ}$. Каков будет Ваш комментарий?

Ответы к задачам темы №3

(Оксана, они уже есть у тебя)

Задачи на разные темы

17)* **Кольцевая молекула с сопряженными связями.** Рассмотрим молекулу бензола C_6H_6 . Молекула бензола представляет собой плоскую кольцевую молекулу с сопряженными связями (см. введение). Примем для системы π -электронов молекулы модель кольцевой прямоугольной потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками. Радиус кольца равен R , ширина кольца (ямы) равна d . **Рассчитайте электронный энергетический спектр такой системы и оцените минимальную энергию поглощения (излучения), т.е. разность энергий между верхним занятым и нижнем свободным энергетическими уровнями.**

Ответ к задаче 17*

Если задачу решать «честно», то решение будет не совсем простым и для радиальной части волновой функции приведет к уравнению Бесселя. Из граничных условий для функций Бесселя можно будет определить разрешенные энергетические уровни в данном потенциале. Однако перед нами не стоит задача «честного» решения, мы хотим оценить порядок возможных значений электронных энергий в таком потенциале. Поэтому мы примем, что ширина ямы (кольца) $d \rightarrow 0$, т.е. положим яму достаточно узкой. Мы знаем из предыдущих задач (задача 6 темы №2), что при этом число разрешенных уровней в яме может быть весьма мало. Полагая, что электроны движутся по кольцу радиуса R с постоянными скоростями, применим метод квантования круговых орбит Бора – Зоммерфельда (13). Из этого условия сразу получим выражение для импульса электрона

$p_n = \frac{n\hbar}{R}$, а для энергии $E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{n^2\hbar^2}{2mR^2}$. В нашей молекуле 6 π -электронов. Однако, мы

должны принять во внимание правило Хюккеля для кольцевых ароматических молекул, согласно которому низшая связывающая орбиталь всегда занята двумя электронами, а все последующие являются дважды вырожденными, т.е. на них «сидит» по 4 электрона. Следовательно, в нашей молекуле будут заняты два нижних энергетических уровня.

Переход на третий уровень потребует энергии $\Delta E = \frac{\hbar^2}{2mR^2}(3^2 - 2^2)$. Из справочника [6]

возьмем данные о длине связи C---C в бензоле и примем ее в качестве радиуса гексагонального кольца $R = 1,4 \text{ \AA}$. Тогда, получим $\Delta E \approx 8,75 \text{ эВ}$. Из справочника [2] возьмем данные об энергии ионизации бензола 9,2 эВ. Из этих оценок мы видим, что наша бесконечно узкая потенциальная яма содержит мало уровней – всего три. Поглощение происходит в ультрафиолетовой области спектра с длиной волны в области 150 нм. Из экспериментальных данных известно, что одна из интенсивных линий поглощения бензола расположена в области 184 нм.

18)* Фактор Франка – Кондона. Здесь мы отвлечемся от прямоугольных потенциалов и обратимся к так называемым гармоническим потенциальным ямам. Мы не будем вдаваться в детали решения задачи о квантовом гармоническом осцилляторе, просто используем ее решение (интересующихся читателе мы переадресуем к учебнику «Биофизика» или к [5]). Волновая функция основного состояния квантового гармонического осциллятора имеет вид $\psi_0 = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-\xi^2/2}$, где $\xi = x/x_0$ - безразмерное отклонение осциллятора от положения равновесия $x_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$ - амплитуда нулевых колебаний осциллятора, m – масса осциллятора, ω – его частота. В теории электрон – колебательных взаимодействий есть так называемый фактор Франка – Кондона – интеграл перекрытия волновых функций нормальных гармонических осцилляторов молекулярной системы в двух электронных состояниях – до и после переноса электрона. В общем случае этот интеграл достаточно сложно вычисляется, но здесь мы рассмотрим один частный случай, который, однако, поможет понять простую суть этого фактора. Рассмотрим две одинаковые гармонические ямы, минимумы которых расположены на расстоянии $2d$ друг от друга (рис.10).

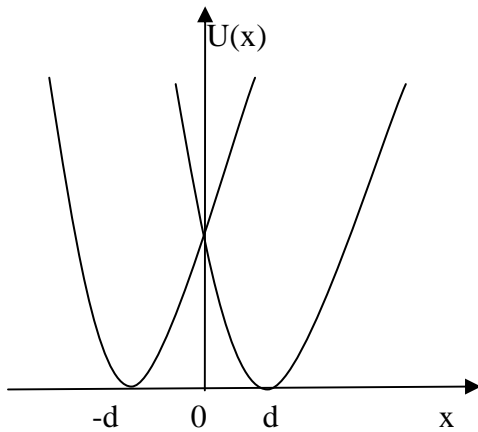


Рис.10. Изменение равновесного положения гармонического осциллятора ($-d \rightarrow +d$) при изменении электронного состояния молекулярной системы.

В данном простом случае фактор Франка – Кондона определяется интегралом

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(\xi + \xi_d) \psi_0(\xi - \xi_d) d\xi,$$

где $\xi_d = d / x_0$ - безразмерное положение равновесия осциллятора. **Надо вычислить этот интеграл.**

Ответ к задаче 18*

Этот интеграл вычисляется элементарно, если, конечно, знать, что такое интеграл Пуассона

$$S = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-\xi^2 - \xi_d^2\} d\xi = \exp\{-\xi_d^2\} = \exp\left\{-\frac{d^2 m \omega}{\hbar}\right\}.$$

Из этого выражения видно, что интеграл перекрытия волновых функций гармонического осциллятора резко уменьшается с увеличением расстояния между минимумами потенциала d . В теории электрон колебательных взаимодействий параметр

$\xi_d^2 = \frac{d^2}{x_0^2} = \frac{d^2 m \omega}{\hbar}$ характеризует силу электрон – колебательной связи. Он показывает, как

сильно должна перестроиться ядерная подсистема молекулы, для того, чтобы достичь равновесия в ее новом электронном состоянии. Понятно, что чем больше масса осциллятора, тем труднее ему перестроиться, Ответе на вопрос, почему труднее перестраиваться осцилляторам с более высокой частотой?

Литература

1. М.В. Волькенштейн. Физика и биология. М.: Наука, 1980. – 152 с.
2. В.И. Веденеев, Л.В. Гурвич, В.Н. Кондратьев, В.А. Медведев, Е.Л. Франкевич. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, (справочник). М.: Изд.АН СССР, 1962 – 214 с.
3. А.Б. Мигдал, В.П. Крайнов. Приближенные методы квантовой механики. М.: Наука, 1966. – 152 с.
4. М.В. Волькенштейн, И.Б. Голованов, В.М. Соболев. Молекулярные орбитали в энзимологии. М.: Наука, 1982. – 240 с.
5. А.С. Давыдов. Квантовая механика. М.: ФМ, 1963. – 748 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. – 232 с.