

Программа по курсу
«Механизмы переноса зарядов в биологических структурах»
(8-й семестр, 36 часов)

Биофизика – это междисциплинарная область науки, в которой объектами исследования являются биологические системы и процессы, протекающие в них, а методы как экспериментального, так и теоретического исследования этих объектов, заимствованы преимущественно из физики. Если в экспериментальной биофизике к настоящему времени достигнут существенный прогресс, то в теоретической биофизике список проблем, которые более-менее успешно удалось решить с применением методов и представлений теоретической физики, не очень длинный, но, однако, отнюдь не пуст. Теория механизмов переноса зарядов в молекулярных биологических системах является ярким примером успешного взаимодействия физики и биологии. В этой связи целью данного спецкурса является не только ознакомление студентов с основами теории механизмов переноса зарядов в биосистемах (что, очевидно, является обязательным элементом общей программы), но и демонстрация примера того, как «работает» физика в биологии.

Простые модели. Квазиклассическое приближение. «Парадокс» туннельного эффекта. Зависимость коэффициента проницаемости от формы барьера. Модель прямоугольного двухъямного потенциала. Необходимые условия для осуществления туннельного перехода.

Двухуровневая система. Стационарные и нестационарные решения. Квантовые осцилляции. Расщепление уровней. Базовая модель – «ион молекулы водорода»: нахождение энергии основного состояния при помощи вариационного метода; нахождение характерного времени электронного обмена (частоты квантовых осцилляций) из нестационарного решения.

Адиабатическое приближение. Квантовое описание молекул в адиабатическом приближении. Приближение Борна – Оппенгеймера. Оператор неадиабатичности. Гармоническое приближение для описания движения ядер и нормальные колебания молекул. Полная волновая функция. Электронный терм. Переходы в гармоническом осцилляторе. Правила отбора.

Теория электрон – колебательных взаимодействий. Электрон – колебательные взаимодействия. Энергия реорганизация среды при изменении электронного состояния молекулярной системы. Оператор электрон – колебательного взаимодействия. Вычисление фактора Франка – Кондона. Высокотемпературный предел фактора Франка – Кондона – формула Маркуса. Колебательная структура электронных спектров.

Применение к биопроцессам электронного транспорта. Фотосинтетический реакционный центр. Прямые реакции электронного переноса по цепи кофакторов и реакции рекомбинации. Температурная зависимость и зависимость от разности свободной энергии скорости электронного транспорта. Аномальная температурная зависимость и безактивационный перенос электрона. Трудности интерпретации.

Концепция локализованных состояний. Волновая функция локализованного электронного состояния. Потенциал ионизации и энергии сродства к электрону центра локализации. Система двух центров. Связанное электронное состояние двухцентровой системы в отсутствие вырождения в приближении двухуровневой системы. Электрон – фононное взаимодействие. Вероятность перехода в единицу времени.

Взаимодействие со средой. Релаксация молекулярного окружения при изменении электронного состояния центра локализации. Сдвиг энергетического уровня центра локализации. Параметрическая зависимость электронного матричного элемента от температуры.

Механизмы молекулярной релаксации. Колебательная релаксация. Ориентационно-диффузионный механизм релаксации полярных молекул в электростатическом поле. Микроконформационные переходы и микротечение в белковых макромолекулярных структурах. Диэлектрическая релаксация. Осмотическая релаксация в пространственно неоднородных диэлектрических средах.

Перенос протонов. Водородная связь и ее свойства. Дефекты структуры и двухъямный потенциал водородной связи. Прыжковый (туннельный) механизм протонного транспорта. Собственная проводимость воды и льда.

Протонная релаксация. Вариация электростатического потенциала при переносе протона вдоль водородной связи. Деформация водородной связи. Характерное время протонной релаксации при изменении электронного состояния системы в зависимости от температуры среды. Протонная релаксация и изменение свободной энергии системы.

Список литературы.

1. П. М. Красильников. Механизмы переноса зарядов в биоструктурах. Электронный вариант курса лекций находится по адресу:
<http://erg.biophys.msu.ru/wordpress/study>
2. М. Д. Франк-Каменецкий, А. В. Лукашин, Электронно-колебательные взаимодействия в многоатомных молекулах, УФН **116** (2) (1975) 193 – 229.
3. R. A. Marcus and N. Sutin, Electron transfers in chemistry and biology, Biochem. Biophys. Acta **811** (1985) 265 – 322.
4. J. Jortner, Dynamics of electron transfer in bacterial photosynthesis, Biochem. Biophys. Acta **594** (1980) 193 – 230.
5. D. Devault, Quantum mechanical tunneling in biological system, Quart. Rev. Biophys/ **13** (4) (1980) 387 – 564.
6. H. V. Gray and J. R. Winkler, Electron transfer in proteins, Annu. Rev. Biochem. **65** (1996) 537 – 561.
7. Э. Г. Петров Физика переноса зарядов в биосистемах. Киев: Наук. Думка, 1984. – 368 с.
8. В. В. Егоров, М. В. Алфимов, Теория J-полосы: от экситона Френкеля к переносу заряда, УФН **177** (10) (2007) 1033 – 1081.
9. Р. Белл. Протон в химии. М.: Мир, 1977. – 382 с.
10. Д. Пиментел, О. Мак-Клеллан. Водородная связь. М.: Мир, 1994. – 462 с.
11. Д. Эйзенберг, В. Кауцман. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометиздат, 1975. – 280 с.
12. Н. Мотт. Электроны в неупорядоченных структурах. М.: Мир, 1969. – 172 с.
13. В. Ф. Гантмахер. Электроны в неупорядоченных средах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 176 с.
14. Сборник задач по биофизике. Под ред. А. Б. Рубина. М.: КДУ, 2011. – 184 с. Раздел 3. Молекулярная биофизика.

Программу составил доц. П. М. Красильников

Аннотированный список лекций

Лекция 1. Простые модели.

Курс лекций начинается с напоминания основных положений квантовой механики о туннельном эффекте и рассмотрения простых модельных задач. При этом используется как квазиклассическое приближение (формулы Гамова), так и непосредственное решение уравнения Шредингера для прямоугольных потенциалов. Рассчитывается прозрачность барьеров различной формы. Рассматривается важный пример – модель прямоугольного двухъямного потенциала и обсуждаются необходимые условия для осуществления туннельного переноса частиц в таком потенциале.

Лекция 2. Двухуровневая система.

Двухуровневая квантовая система является основной моделью квантовой механики для иллюстрации методов описания переходов в квантовых системах. При анализе двухуровневой системы могут быть использованы как стационарные, так и нестационарные способы решения. Определяется понятие квантовых осцилляций. Здесь также рассматривается базовая модель, используемая в дальнейшем для качественного рассмотрения – модель иона молекулы водорода. Для этой модели с помощью вариационного метода вычисляется энергии основного состояния. Характерное время электронного обмена (частоты квантовых осцилляций) вычисляется с помощью решения нестационарной задачи.

Лекция 3. Адиабатическое приближение.

Адиабатическое приближение является основой квантового описания молекул. рассматривается грубое адиабатическое приближение и приближение Борна – Оппенгеймера, когда пренебрегается оператором неадиабатичности. Движение ядер описывается в гармоническом приближении посредством нормальных колебаний. Обсуждается полная волновая функция и электронные термы молекул.

Лекция 4. Теория электрон – колебательных взаимодействий.

Основной задачей этой лекции является вывод формулы для фактора Франка – Кондона, который лежит в основании интерпретации электрон – колебательных взаимодействий. Вводится важное понятие энергии реорганизации среды, которая характеризует упругие напряжения при изменении электронного состояния молекулярной системы. Приводится пример способа определения оператора электрон – колебательных взаимодействий. Рассматриваются предельные случаи низких и высоких температур для фактора Франка – Кондона. При этом непосредственно получается, что в пределе высоких температур фактор Франка – Кондона переходит в известную формулу Маркуса. Обсуждается колебательная структура электронных спектров.

Лекция 5. Применение к биопроцессам электронного транспорта.

На основе экспериментальных данных для фотосинтетического реакционного центра пурпурных бактерий *Rhodobacter sphaeroides* проводится анализ температурной зависимости и зависимости от разности свободной энергии скорости электронного транспорта. Этот анализ проводится как для прямых реакций электронного транспорта, так и для реакций рекомбинации. Особо рассматривается так называемая аномальная температурная зависимость, соответствующая безактивационному переносу электрона. Этот анализ выявляет расхождение во многих деталях теории и эксперимента. Обсуждаются причины такого расхождения.

Лекция 6. Семинар. Обсуждение основных положений и контрольный опрос.

Лекция 7. Концепция локализованных состояний.

Здесь обсуждается теория электронного переноса, развитая в физике неупорядоченных полупроводников. Вводится представление о локализованном электронном состоянии и его волновой функции. Состояния локализации характеризуются потенциалом ионизации и энергией сродства к электрону центров локализации. Рассматривается система двух центров и описывается связанное состояние двухцентровой системы в отсутствие вырождения. В приближении двухуровневой системы вычисляется вероятность переноса. В случае отсутствия вырождения необходимую энергетическую компенсацию можно получить благодаря электрон – фононному взаимодействию.

Лекция 8. Взаимодействие со средой.

Лекционный материал посвящен детальному рассмотрению механизмов взаимодействия центров электронной локализации с молекулярным окружением. Кроме электрон – колебательных взаимодействий существует множество других механизмов, влияющих на состояние центров локализации и, соответственно, на эффективность электронного переноса. Существенным следствием такого взаимодействия является сдвиг энергетических уровней центра локализации. Благодаря этому возникает опосредованная или параметрическая зависимость электронного матричного элемента от параметров среды, например, температуры.

Лекция 9. Механизмы молекулярной релаксации.

В этой лекции рассматриваются механизмы различных релаксационных процессов, которые могут протекать в молекулярных системах при изменении электронного состояния молекул. Кроме колебательной релаксации рассматривается ориентационно – диффузионный механизм релаксации полярных молекул. Микроконформационные переходы, которые при определенных условиях можно представить как своеобразное микротечение среды. Рассматривается механизм диэлектрической релаксации, а также осмотическая релаксация в пространственно неоднородных диэлектрических средах.

Лекция 10. Перенос протонов.

Лекции 10 и 11 посвящены рассмотрению процессов протонного переноса и протонной релаксации, которые имеют место в системах с водородными связями. В этой лекции определяется водородная связь, и описываются ее свойства. Важным условием протонного переноса в водородных связях является наличие дефектов структуры, которые приводят к образованию двухъямного потенциала водородной связи, для которого вычисляется вероятность туннельного перехода протона из одной ямы в другую, что и определяет так называемый прыжковый механизм протонного транспорта. В качестве примера обсуждается собственная проводимость воды и льда.

Лекция 11. Протонная релаксация.

В заключительной лекции рассматривается механизм протонной релаксации, который имеет место в случае двухъямного потенциала водородной связи, форма которого меняется при изменении электронного состояния системы. Перераспределение протонов приводит к вариации электростатического потенциала в локальном окружении центра электронной локализации, вызывая сдвиг его энергетических уровней. Существенные коррективы вносит деформация водородной связи, обусловленная тепловым движением атомов или конформационными перестройками молекул. Вычисляется характерное время протонной релаксации при изменении электронного состояния системы в

зависимости от температуры среды. Обсуждается вопрос о связи между протонной релаксацией, энергией реорганизации и изменением свободной энергии системы.

Лекция 12. Обобщающий контрольный опрос.

Промежуточная аттестация

В качестве промежуточной аттестации проводятся два контрольных опроса, которые содержат задачи и вопросы по следующим темам:

- прозрачность барьера в простых моделях прямоугольных потенциалов;
- модель иона молекулы водорода;
- гармонический осциллятор; нормальные колебания;
- фактор Франка – Кондона; зависимость от параметров;
- сдвиг энергетических уровней центров электронной локализации;
- механизмы молекулярной релаксации;
- перенос протона в двухъямном потенциале;
- протонная релаксация;

Список экзаменационных вопросов

1. Модель двухъямного прямоугольного потенциала.
2. Двухуровневая система. Квантовые осцилляции.
3. Модель иона молекулы водорода.
4. Приближение Борна – Оппенгеймера. Оператор неадиабатичности.
5. Энергия реорганизации среды и оператор электрон – колебательных взаимодействий.
6. Фактор Франка – Кондона.
7. Высокотемпературный и низкотемпературный пределы для выражения фактора Франка – Кондона.
8. Связанные электронные состояния двухцентровой модели центров локализации в приближении двухуровневой системы.
9. Сдвиг энергетических уровней центров локализации при взаимодействии с молекулярным окружением.
10. Ориентационно-диффузионный механизм релаксации полярных молекул.
11. Водородная связь и ее свойства.
12. Туннелирование протона в двухъямном потенциале.
13. Деформация водородной связи и характерное время туннельного переноса протона вдоль линии водородной связи.