

Квантовые и классические модели в применении к задаче биологической активности о переходе частиц через нестационарные барьеры

Е. В. Шувалова^{1,а}

¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47

E-mail: ^аekaterina2504@yandex.ru

Получено 14 мая 2008 г.,
после доработки 25 февраля 2009 г.

Большинство биологических задач находятся в области температур, где квантовые и классические эффекты равноценны или в классической области, где квантовые эффекты проступают как незначительные добавки или модуляции. Степень проявления квантового и классического режимов рассмотрена в работе на примере одной из важнейших задач биологической активности молекул — задачи о переходах частиц через барьеры. Подходя к задаче о переходе частицы через нестационарный барьер (с параметрами, характерными для биологических проблем) с различных позиций (квантовой и классической), мы получили одинаковый результат: динамика частицы характеризуется релаксацией за время, сравнимое с диффузионным.

Ключевые слова: биологическая активность молекул, переход частиц через барьеры

Quantum and classical approaches to a biological problem of particle transition through non-stationary barriers

E. V. Shuvalova¹

¹ N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, 47, Leninsky av., 119991, Moscow, Russia

Abstract. — The most part of biological tasks coincide with temperature areas, where quantum and classical effects are equivalent, or the classical one is dominating. The extent of influence of quantum or classical effect was considered in the work in application to one of the most significant problems of biological activity: particle transition through non-stationary barriers. It is interesting that the results obtained using different approaches, quantum and classical, are the same. It seems that the particle dynamics is characterized by non-coherent relaxation with rate of diffusion.

Key words: biological activity of the molecules, particle transition through barriers

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2009, vol. 1, no. 3, pp. 337–351 (Russian).

Введение

Несмотря на то, что для описания межатомных взаимодействий и потенциалов, геометрии молекулы необходима квантовая теория, во многих случаях динамика молекул с большим числом атомов при нормальной температуре хорошо описывается классическими методами [7], [13]. Квантовые эффекты существуют наряду с классическими тепловыми переходами при любых температурах. При высоких температурах доминирует классический механизм, а квантовый — в конденсированных состояниях с невысоким уровнем тепловых флуктуаций (при низких температурах, много ниже некоей критической T) [10]. Как определить такую критическую температуру T — «пересечения» области квантовых и классических режимов — для каждой конкретной задачи? В этой работе мы попытаемся ответить на этот вопрос. Забегая вперед, заметим, что большинство биологических задач находится в области температур — области «пересечения», где квантовые и классические эффекты равноценны, или в классической области, где квантовые эффекты проступают как незначительные добавки или модуляции. Степень проявления квантового и классического режимов рассмотрим на примере одной из важнейших задач биологической активности молекул — задачи о переходах частиц через барьеры. Такая проблема актуальна и в задачах о разрыве связи ферментами [9], гидролиза и синтеза АТФ АТФазой [1], перехода протона в ДНК [12], фотосинтеза [19]. Также проблема перехода электрона в белках изучалась во многих работах К. В. Шайтана (например, [20]). Целью этой работы было подойти к решению задачи о переходе частицы через барьер с разных «полюсов»: с позиции классических расчетов и квантового метода. Поэтому изложение удобно было разделить на две части: «классическую» и «квантовую». Первая (I) часть посвящена оценке эффективного барьера по классической формуле Крамерса с учетом поправок на туннелирование и флуктуационных эффектов. Оказалось, что в диссипативной системе классический режим преобладает при меньшей температуре, чем в стационарном случае. Мы также выяснили, что в системе с флуктуирующим барьером переход частицы происходит через «эффективный» потенциальный барьер, высота которого намного ниже стационарного и, следовательно, скорость перехода выше. В работе [16] также отмечалось, что вероятность разрыва пептидной связи в молекуле субстрата возрастает на порядок при учете случайных колебаний кислорода серина. В диссипативной открытой системе существует стремление к равнораспределению протона между двумя ямами бистабильного потенциала (релаксации). Скорость релаксации определяет классическую скорость перехода и связана с коэффициентом диффузии (и температурой). Во второй (II) части проведены расчеты квантовой динамики частицы (протона) в потенциале с флуктуирующим барьером. Составлена «амплитудно-частотная» характеристика режимов перехода. Расчеты выполнены на основе спектрального метода, основой которого является схема симметричного расщепления оператора эволюции. В области низких частот и температур (низкой амплитуды сигнала, низкого уровня шумов) мы получили множество интересных режимов. Но в области параметров, характерной для функционирования биологических объектов, — динамика частицы характеризуется релаксацией или установлением равнораспределения протона между ямами (шумовой некогерентный эффект).

I. Эффективный потенциал, «температура пересечения» квантового и классического режимов

Дополнительный канал, не учитываемый в классической модели Крамерса [11], обеспечивает квантовое туннелирование. Эффект туннелирования существует наряду с надбарьерными тепловыми переходами при любых конечных температурах. Можно сказать, что при высоких температурах доминирует классический механизм, при низких температурах — ниже T_0 (табл. 1) — кван-

товое туннелирование. T_0 характеризует температуру, при которой квантовое туннелирование и тепловые переходы становятся эквивалентны, — «предельную температуру пересечения».

Таблица 1

| Квантовый режим | | Квазиклассический режим | Классический режим |
|---------------------------|-------|--------------------------|--------------------|
| Туннелирование | | Тепловые переходы | Тепловые переходы |
| Двухуровневое приближение | ? | + квантовая коррекция | |
| | T_0 | $T' \rightarrow T$ | |

Доминирующий механизм перехода и соответствующие режимы. Температура T_0 зависит от формы потенциала и механизма диссипации. Знак ? показывает режим, для которого не существует аналитического описания. Схема взята из работы [2].

Для систем со слабым затуханием характерна резкая перемена доминирующего режима тепловых и квантовых переходов [10]. Простой критерий для T_0 можно получить следующим образом. Обычно, когда возникает необходимость квантового обобщения в расчетах, выполненных для классических систем (например, формула Найквиста или в теории теплового электромагнитного излучения и т. д.), используют формальную замену $\kappa_B T \rightarrow \kappa_B T_\omega$ [17]:

$$\langle Ek \rangle = \kappa_B T_\omega = \sum_n E_n f_n = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{\exp\left\{\frac{\hbar \omega}{\kappa_B T}\right\} - 1} \equiv \frac{1}{2} \hbar \omega \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega}{2 \kappa_B T}, \quad (1)$$

где $f_n = \frac{\exp\left[-\frac{E_n}{\kappa_B T}\right]}{\sum_n \exp\left[-\frac{E_n}{\kappa_B T}\right]}$ — квантовое распределение Гиббса, $E_n = \hbar \omega_n (n + 1/2)$ — энергия кван-

тового осциллятора. Заметим, что предельным значениям квантовой температуры (1) при нулевой (квантовый предел) и высокой температуре (классический предел) (табл. 1) соответствуют:

$$\kappa_B T_\omega = \begin{cases} \frac{1}{2} \hbar \omega, & \text{при } T = 0, \\ \kappa_B T, & \text{при } \frac{\hbar \omega}{\kappa_B T} \ll 1, \end{cases} \quad \left(\frac{\hbar \omega}{\kappa_B T} \rightarrow 0 : \exp\left[\frac{\hbar \omega}{\kappa_B T}\right] \approx 1 + \frac{\hbar \omega}{\kappa_B T} \right). \quad (2)$$

В различных системах роль ω в (1) и (2) может играть, например: частота электромагнитного осциллятора [там же], частота перехода между уровнями в атоме и т. д. При выборе характерной частоты необходимо учитывать и форму потенциала (рис. 1), и механизм диссипации. Такой частотой, по мнению [10], является ω' :

$$\omega' \cong \sqrt{\frac{-V_0(r)''|_{r=rC}}{m_p}}, \quad (3)$$

где $-V_0(r)''|_{r=rC}$ — вторая производная потенциала $V_0(r)$ (рис. 1) по координате r в точке максимума потенциального барьера rC , m_p — масса частицы.

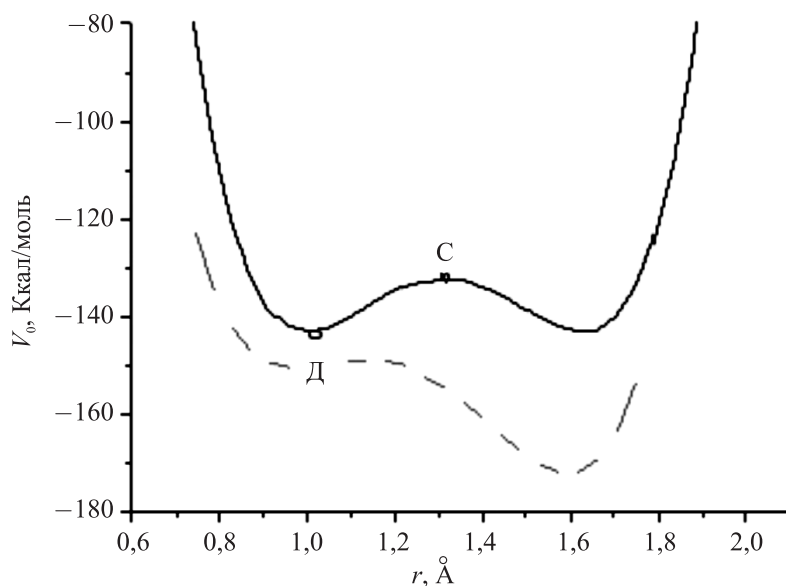


Рис. 1. Потенциал с параметрами из задачи о расщеплении связи ферментом α -химотрипсином [21]

Без учета диссипации температуру пересечения T_0 (табл. 1), при которой вклад квантового туннелирования эквивалентен классическому надбарьерному переходу, можно определить из соотношений (2) и (3) [там же]:

$$T_0 = \frac{\hbar \omega'}{2\pi k_B} = \frac{\hbar}{2\pi k_B} \sqrt{\frac{-V_0(r)''|_{r=rC}}{m_p}}. \quad (4)$$

Для потенциала (рис. 1) $Q = 15,35 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \approx 23kT$, $T = 300$ К: температура $T_0 = 621$ К слишком велика, хотя значения больше 100 К характерны для многих химических систем [2]. Необходимо учесть вклад диссипации: (4) перепишем при $t \gg \frac{1}{2\delta} = \tau_{\text{corr}}$ (время корреляции), считая функцию распределения $f(\xi) = \int f dv = \left(\frac{\omega_0^2}{\pi D \delta} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{\omega_0^2 \xi^2}{\delta D} \right\}$ [17]. ω_0, δ — соответственно, частота и декремент затухания, D — коэффициент диффузии.

$$T_0^\xi = \left\langle \frac{\hbar}{2\pi k_B} \sqrt{\frac{-V(r, \xi(t))''|_{r=rC}}{m_p}} \right\rangle_\xi = \frac{\hbar}{2\pi k_B \sqrt{m_p}} \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{-V(r, \xi(t))''|_{r=rC}} f(\xi) d\xi. \quad (5)$$

В формуле (5) все величины ω, ω', Q, T зависят от ξ . Поэтому можно сделать только приближительную оценку. Учитывая, что во все перечисленные выше величины ξ входит через потенциал $V(r, \xi)$, мы рассчитали усредненный по ξ потенциал $\langle V(r, \xi) \rangle_\xi$ (рис. 2а) и для этого потенциала величины предельной температуры (5) (рис. 2б) и скорости перехода Крамерса. Аналогично был рассчитан усредненный асимметричный потенциал. И в симметричном и асимметричном потенциалах влияние шума приводит к тому, что эффективный потенциальный барьер уменьшается (рис. 2а). Во многих работах [3, 6], посвященных исследованию классическими методами хаотической динамики протона в водородной связи, амплитуды воздействия, разделяющие хаотическое движение и периодическое, принимаются равными такому значению амплитуды воздействия, при котором двухминимумный потенциал переходит в одноминимумный.

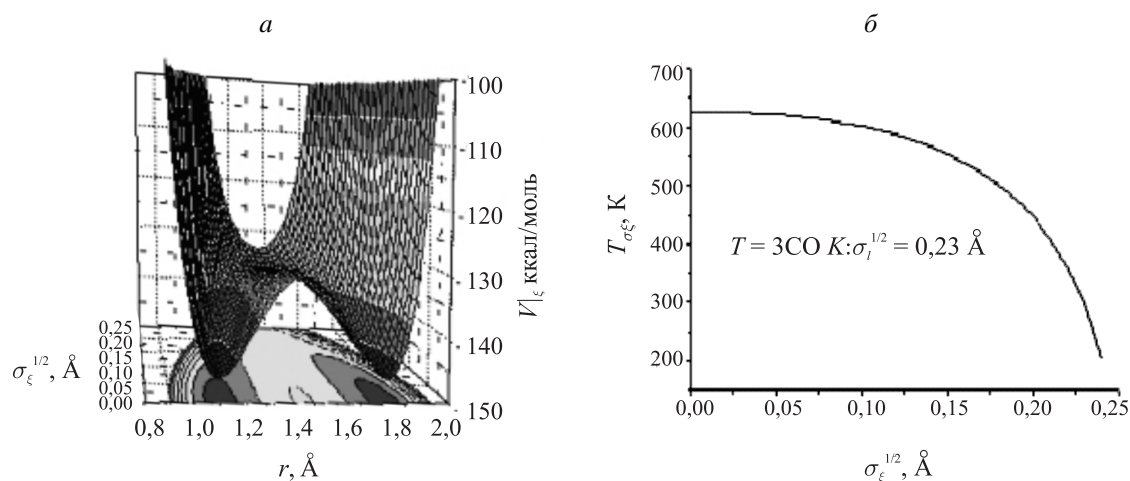


Рис. 2. Эффективный потенциал (а) и предельная температура (б). Предельная амплитуда шума $\sigma_\xi =$

$$= \overline{(\xi - \bar{\xi})^2} = \int \xi^2 f d\xi = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta D}{\omega_0^2} \right)$$

Температура T_0^ξ , разделяющая классический и квантовый режимы, уменьшается с увеличением амплитуды флуктуации (рис. 2б). То есть в диссипативной системе классический режим уже преобладает при меньшей температуре, чем в стационарном случае: $T_0^\xi < T_0$. Очень часто биологические системы оказываются в области, отмеченной в табл. 1 знаком «?», где квантовые и классические эффекты имеют одинаковое значение. Таким образом, чем выше скорость изменения величины барьера, тем выше скорость перехода. Величина $\sqrt{\sigma_\xi}$ связана с центральной частотой ω_0 колебаний вблизи минимума:

$$\sigma_\xi = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta D}{\omega_0^2} \right); \quad D = \frac{2k_B T}{m\delta} > \sqrt{\sigma_\xi} = \sqrt{\frac{\kappa_B T}{m_p}} \frac{1}{\omega_0}. \quad (6)$$

Разделение режимов классического или квантового в случае диссипативного воздействия — цветного шума, определяется не только температурой и $\sqrt{\sigma_\xi}$, но и частотой (рис. 3). На примере задачи перехода протона в потенциале в табл. 1 рассмотрим классический и квантовый вклад с учетом (6).

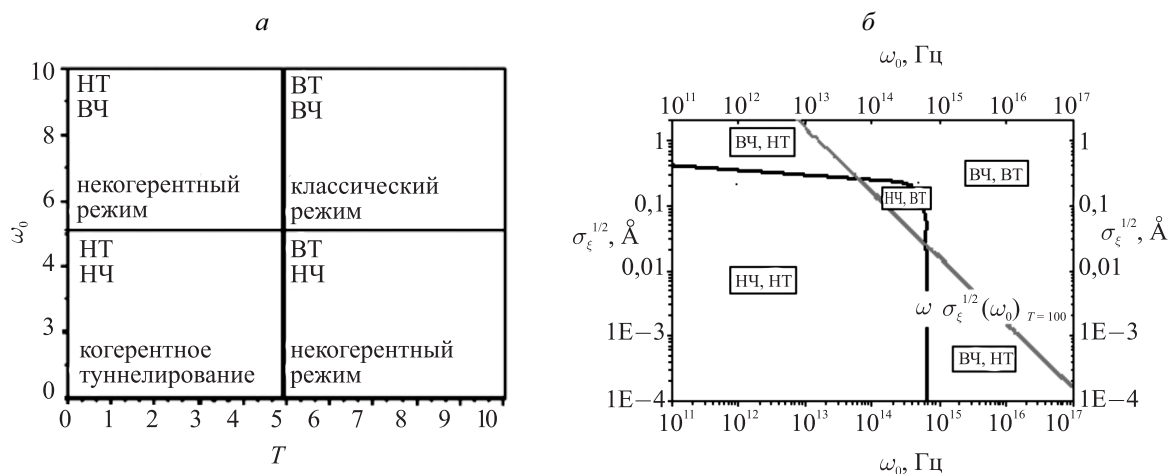


Рис. 3. Схема режимов для диссипативной системы. ВТ — высокая, НТ — низкая температуры, НЧ — низкая, ВЧ — высокая частоты

Значение классической частоты является границей, разделяющей области низких (НЧ) и высоких частот (ВЧ). Температурной границей, разделяющей области высоких (ВТ) и низких (НТ) температур, является изотерма $\sqrt{\sigma_\xi}(\omega_0)\big|_{T=300\text{ К}}$. В диссипативной открытой системе существует стремление к равнораспределению протона между двумя ямами бистабильного потенциала (релаксации). Время релаксации τ ($P(t) = F(T_0) * \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right]$) [18] совпадает со временем достижения энергии протона значения, превышающего барьер. Скорость релаксации τ^{-1} определяет классическую скорость перехода r_{cl} и связана с коэффициентом диффузии D (и температурой).

II. Расчет динамики перехода частицы через потенциальный барьер квантовым методом симметризации оператора эволюции

Прототипом метода, изложенного ниже, является спектральный метод Фейта и Флэка (1982) [8]. Отличие спектрального метода от таких квантовых методов, как, например, метод редукции матрицы плотности, состоит в том, что спектральный метод позволяет вычислить волновую функцию напрямую. Подход не требует ограничений, возникающих при использовании двух/трех-уровневого приближения, ограничения на размерность пространства, специального вида потенциальных функций и зависимости от времени, а также точного знания начальной волновой функции. Преимущество этого подхода состоит, во-первых, в значительной экономии компьютерного времени; во-вторых, метод подходит для решения задач с широким диапазоном потенциальных функций; в-третьих, в высокой эффективности и точности расчета; в-четвертых, не требует начального знания базиса собственных функций потенциала и можно задавать начальную волновую функцию в любом удобном виде (например, функции Гаусса). Хотя эффективность спектрального метода (как и других методов) зависит от типа решаемых задач. Центральной частью метода является схема симметричного расщепления оператора эволюции:

$$\hat{S}(\Delta t) \approx \exp\left[-\frac{i\hat{V}\Delta t}{2}\right] \exp[-i\hat{P}\Delta t] \exp\left[-\frac{i\hat{V}\Delta t}{2}\right], \quad (7)$$

где Δt — временной шаг, $\hat{P} = \frac{\hat{p}^2}{2}$, \hat{V} — операторы импульса, потенциальной энергии. С помощью оператора (7) рассчитывается волновая функция и корреляционная функция $P(t) = \langle \Psi(t=0) | \Psi(t) \rangle$ (вероятность туннелирования), а также полная энергия частицы [5]. Прежде чем перейти к описанию динамики протона в нестационарном потенциале, рассмотрим параметрическую группу потенциалов с различным параметром ξ :

$$r_{0k} \rightarrow r_{0k} + \xi, \quad \xi = \text{const}. \quad (8)$$

Потенциалы с $\xi > 0$ будем обозначать индексом $+$: V_+ , с $\xi < 0$ — V_- . При $\xi = 0$ $V(r, \xi) = V_0(r)$. Стационарные потенциалы с различным параметром ξ имеют разную высоту барьера, расстояние между минимумами и, следовательно, частоту туннелирования протона под барьером, которую можно определить по зависимости вероятности переходов из одной ямы в другую от времени:

$$P(t) = \cos^2[\Omega t]. \quad (9)$$

Для анализа спектров вероятности перехода протона из одной ямы в другую в стохастическом потенциале удобно составить «карту» частоты i -тых туннельных переходов при разных зна-

чениях ξ : $\Omega_{+0}^{ii}(|\xi|)$ (рис. 4). Введем обозначения: $\Omega_{\pm m}^{ij}$. Индекс $m > 0$ в нестационарном потенциале, в стационарном потенциале $m = 0$. Будем обозначать Ω_{00}^{ij} ($i \neq j$), если для какого-либо значения ξ : $\Omega_{+0}^{ii} = \Omega_{-0}^{jj}$, назовем точку резонансом. Индекс i — номер уровня в потенциале $V_+(r, \xi = +s)$, а j — номер уровня в потенциале $V_-(r, \xi = -s)$. Потенциалы $V_+(r, +|\xi|)$, $V_-(r, -|\xi|)$, $V_0(r, \xi = 0)$ отличаются не только шириной туннельных уровней ΔE , но и их числом под барьером. В исходном потенциале $V_0(r, \xi = 0)$ (рис. 1) под барьером 2 туннельных уровня, при $\xi > 0$ число уровней под барьером уменьшается, при $\xi < 0$ увеличивается. При дальнейшем увеличении ξ спектр становится эквидистантным. В потенциале $V_0(r, \xi = 0)$ набор энергетических уровней становится эквидистантным (как в параболическом потенциале) с 11-го уровня. Пусть в формуле (8) ξ зависит от времени $\xi(t)$ по периодическому закону:

$$\xi(t) = S \sin(\Omega_e t + \varphi), \quad (10)$$

Ω_e — частота, S — амплитуда воздействия. Влияние периодического внешнего воздействия, изменяющего разность глубин ям, изучалось в работе [4]. Частоты $\Omega_{\pm m}^{ij}(S, \Omega_e)$, соответствующие квазиэнергетическому подходу Флоке [там же], в случае (8) и (10) запишем следующим образом:

$$\Omega_{\pm m}^{ii}(S, \Omega_e) = \Omega_{\pm 0}^{ii}(S) \mp m \hbar \Omega_e, \quad m = 0, 1, \dots, \frac{\Omega_{\pm 0}^{ii}(S)}{\Omega_e}. \quad (11)$$

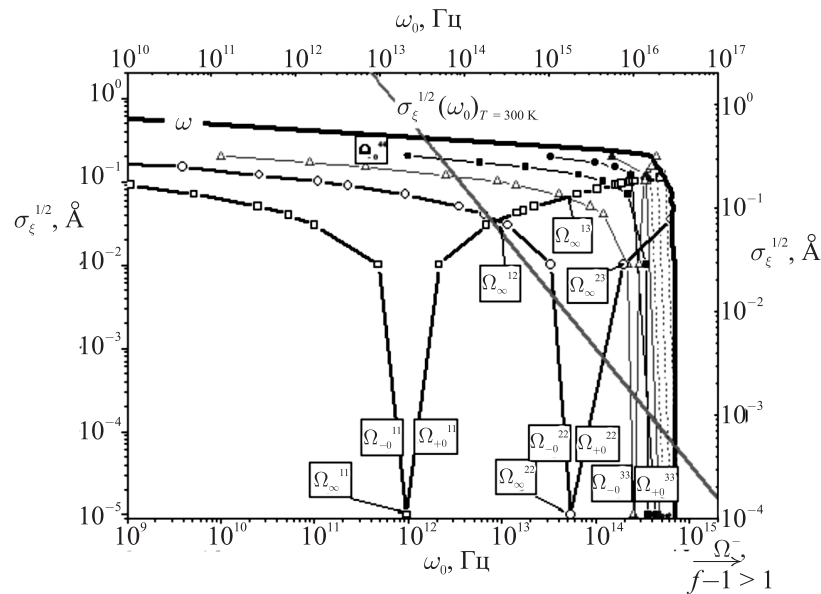


Рис. 4. Получен из рис. 3б (здесь $\sigma_\xi^{1/2} \rightarrow S$) нанесением частот туннельных переходов в стационарных потенциалах при разных значениях амплитуды: Ω_{-0}^{ii} при отрицательных ($-S$) и Ω_{+0}^{ii} при положительных ($+S$) (i — номер туннельного уровня), Ω^{if} — частоты не туннельных межуровневых переходов, $\omega(S)$ — классическая частота колебаний вблизи минимума:

$$\Omega_{+0}^{ii} \rightarrow \omega(S) = \sqrt{\left(\omega\right)^2 \frac{A \exp(2a^2 S^2) - B \exp\left(\frac{a^2 S^2}{2}\right)}{A - B}}, \quad \omega = 6,8 \cdot 10^{14} \text{ Гц},$$

$$A = 2 \left[\exp(-2a(r - r_0)) + \exp(2a(r + r_0 - \Delta r)) \right]; \quad B = \left[\exp(-a(r - r_0)) + \exp(a(r + r_0 - \Delta r)) \right]$$

Мы обнаружили, что для каждого набора параметров (S, Ω_e) можно определить набор частот $\Omega_{\pm m}^{ij}(S, \Omega_e)$ по схеме 1. То есть частоты i -го туннельного перехода $\Omega_{\pm m}^{ij}(S, \Omega_e)$ с различным числом m (принадлежащие различным зонам Бриллюэна) входят в спектр с разной амплитудой. В спектре вероятности туннелирования амплитуда $\Omega_{\pm m}^{ij}(S, \Omega_e)$ определяется контуром, ограниченным частотами $\Omega_{+0}^{ij}(S, \Omega_e)$ и $\Omega_{-0}^{ij}(S, \Omega_e)$ (рис. 4). Положение центра контура находится на частоте $\Omega_{00}^{ij}(S, \Omega_e)$. Ближе к центру контура частоты $\Omega_{\pm m}^{ij}(S, \Omega_e)$ входят с максимальной амплитудой, спадая к границе $\Omega_{\pm 0}^{ij}(S, \Omega_e)$. За пределами контура амплитуда $\Omega_{\pm m}^{ij}(S, \Omega_e)$ пренебрежимо мала: чем меньше S , тем уже контур. Можно записать, что число «видимых» зон зависит от амплитуды (11). На рис. 5 представлен набор $\Omega_{\pm m}^{ii}(S, \Omega_e)$ для частот внешнего воздействия: а) $\Omega_e = 1 \cdot 10^{11}$ Гц; б) $\Omega_e = 1 \cdot 10^{12}$ Гц; в) $\Omega_e = 9 \cdot 10^{12}$ Гц; г) $\Omega_e = 4,5334 \cdot 10^{13}$ Гц.

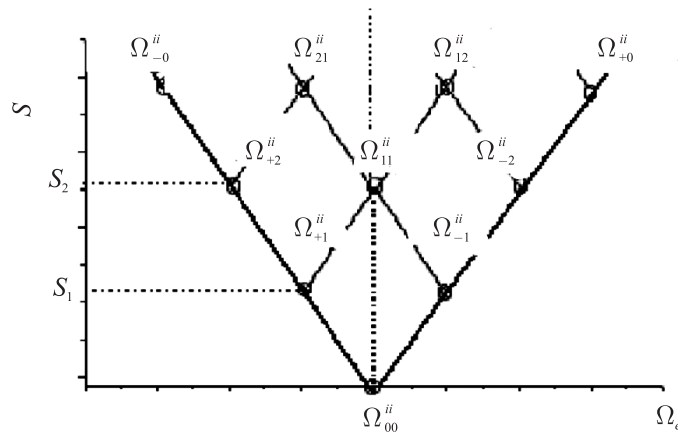


Схема 1

Амплитудно-частотная характеристика отклика строится на основе следующих предположений, вытекающих из численного эксперимента.

П1. При амплитуде гармонического воздействия $S = 0$ значения квазиэнергий совпадают с соответствующими частотами (умноженными на постоянную Планка) туннельных переходов Ω_{00}^{ii} .

П2. При амплитуде гармонического воздействия $0 < S < S_1$ i -е квазиэнергетическое состояние расщепляется на два состояния Ω_{+0}^{ii} и Ω_{-0}^{ii} .

П3. При амплитуде воздействия ($S = S_1$) такой, что квазиэнергетическое состояние $\Omega_{\pm 0}^{ii}$ отстоит от резонансной (ii) частоты Ω_{00}^{ii} на половину частоты внешнего воздействия: $|\Omega_{00}^{ii} - \Omega_{\pm 0}^{ii}| \geq \frac{\Omega_e}{2}$. Линии спектра $\Omega_{\pm 0}^{ii}$ разветвляются на дополнительные линии. Основные линии $\Omega_{\pm 0}^{ii}$ и дополнительные линии $\Omega_{\pm 1}^{ii}$ ($m = 1$).

П4. При амплитуде управляющего гармонического воздействия $S_1 < S < S_2$ (квазиэнергетическое состояние $\Omega_{\pm 0}^{ii}$ отстоит от резонансной (ii) частоты Ω_{00}^{ii} на частоту внешнего воздействия) все линии спектра $\Omega_{\pm m}^{ii}$ ($m = 0, 1$) делятся еще раз.

П5. Число m в отдельности в областях $V_+(r, \xi = +s)$ и $V_-(r, \xi = -s)$ потенциала: $m = \frac{2\Omega_{\pm 0}^{ii}}{\Omega_e}$.

П6. Число центров ветвления обозначим N_c . Обозначим N_{L_c} число видимых в спектре дополнительных линий при параметрах управляющего воздействия S и Ω_e таковых, что $\Omega_{\pm 0}^{ii} = \frac{m\Omega_e}{2}$.

Обозначим N_L число дополнительных линий при S и Ω_e таких, что $\frac{m\Omega_e}{2} < \Omega_{\pm 0}^{ii} < \frac{(m+1)\Omega_e}{2}$. Тогда число линий спектра:

| M | Чет./нечет. | N_C | N_{L_c} | N_L | |
|-------|-------------|-------|-----------|-------|---|
| 1 | Нечет. | 1 | 1 | 2 | 3 |
| 2 | Чет. | 2 | 2 | | |
| 3 | Нечет. | 3 | 3 | 4 | |
| 4 | Чет. | 4 | 4 | | |
| | | | | | |

Нечетное m соответствует центру ветвления в $\frac{(2k+1)\Omega_e}{2}$, четное — $\frac{2k\Omega_e}{2} = k\Omega_e$.

На графике зависимости вероятности перехода протона между минимумами от времени $P(t)$ четное (нечетное) число m соответствует тому, что общий период повторения картины туннелирования через время T_e ($2T_e$). Таким образом, на половину периода внешнего воздействия (в (V_+) или (V_-) потенциале) приходится четное (нечетное) число четверть периодов туннелирования (T_{+0}^{ii} или T_{-0}^{ii}):

$$m = 2k + 1: \frac{\Omega_{\pm 0}^{ii}}{\Omega_e} = \frac{2k + 1}{2} \rightarrow \frac{T_e/2}{T_{\pm 0}^{ii}/4} = 2k + 1; \quad m = 2k: \frac{\Omega_{\pm 0}^{ii}}{\Omega_e} = k \rightarrow \frac{T_e/2}{T_{\pm 0}^{ii}/4} = 2k.$$

Когда амплитуда S управляющего воздействия такова, что $\Omega_{-0}^{ij}(S) \geq \frac{\Omega_e}{2}$, картину туннелирования определяет набор $\Omega_{+m}^{ij}(S)$ и $\Omega_{-m}^{ij}(S)$. При амплитудах S такой, что $\Omega_{-0}^{ij}(S) < \frac{\Omega_e}{2}$ и больше не появляются новые дополнительные линии в области (V_-) потенциала, определяющим четность, является число m в наборе $\Omega_{+m}^{ij}(S)$.

П7. Набор квазиэнергетических состояний для управляющего воздействия с параметрами (S, Ω_e) существует в отдельности для каждого резонанса Ω_{00}^{ij} ($i = j$ и $i \neq j$).

П8. На рис. 4 приведены значения частот туннельных переходов $\Omega_{\pm 0}^{ij}(S)$ соответствующих $\xi = \text{const}$. Если функция $\xi(t)$ зависит от времени, «эффективные» частоты туннелирования:

- a) $\{\Omega_{\pm m}^{ii}(S)\}$, при $\Omega_e \leq \Omega_{+0}^{11}(S)$,
- b) $(\Omega_{00}^{ii})_{\text{eff}}, (\Omega_{00}^{ii})_{\text{eff}}$, при $\Omega_e > \Omega_{+0}^{11}(S)$, $\Omega_e \neq \Omega_{-0}^{11}, \Omega_e \notin (\Omega_{-0}^{ii}, 2\Omega_{-0}^{ii})$,
- c) $(\Omega_{-0}^{ii}), (\Omega_{-0}^{11})$, при $\Omega_e > \Omega_{+0}^{11}(S)$, $\Omega_e = \Omega_{-0}^{11}, \Omega_e \in (\Omega_{-0}^{ii}, 2\Omega_{-0}^{ii})$

отличаются от частоты $\Omega_{+0}^{ii}(S)$ (рис. 2).

П9. При $\Omega_e \gg \omega$ (ω — классическая частота переходов) и $\Omega_e \neq \Omega_{-0}^{11}, \Omega_e \notin (\Omega_{-0}^{ii}, 2\Omega_{-0}^{ii})$ (см. П8) величину расщепления первого туннельного уровня можно записать в виде [4]: $(\Omega_{00}^{ii})_{\text{eff}} = \Omega_{00}^{11} \left(1 - \frac{3S^2}{16D\Omega_e^4} \right) \exp \left[\frac{2S^2}{\Omega_e^4} \right]$, $D = \frac{U_b}{m^2 \omega^4}$, U_b — величина барьера, ω — классическая частота колебаний вблизи минимума, m — масса частицы.

П10. В диссипативной открытой системе существует стремление к равномерному распределению протона между двумя ямами бистабильного потенциала. Иначе говоря, явление релаксации корреляционной функции $P(t)$ к уровню $1/2$. Релаксация сопровождается ростом полной энергии протона $E(t)$. Время релаксации τ ($P(t) = F(T_0) * \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right]$) совпадает со временем достижения энергии протона значения, превышающего барьер. Высота барьера $\approx 15 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ (см. рис. 1). Скорость релаксации τ^{-1} определяет классическую скорость перехода r_{cl} и связана с коэффициентом диффузии D (и температурой).

На примере частоты управляющего воздействия $\Omega_e = 1 * 10^{11}$ Гц рассмотрен случай, когда в наборе Ω_{-m}^{11} (в (V_-) потенциале) число дополнительных линий $m > 1$ (рис. 5а). Для частоты управляющего воздействия $\Omega_e = 9 * 10^{12}$ Гц и $\Omega_e = 4,5334 * 10^{13}$ Гц в наборе Ω_{-m}^{11} нет ни одной дополнительной линии (рис. 5б и в), а в наборе Ω_{+m}^{11} число m зависит от амплитуды воздействия и определяет четность (см. Пб, схема 1) вплоть до той амплитуды, при которой начинает играть роль набор Ω_{-m}^{22} . Для частот $\Omega_e = 9 * 10^{12}$ Гц и $\Omega_e = 4,5334 * 10^{13}$ Гц приведен набор Ω_{-m}^{22} . Заметим, $E(t)$ изменяется в фазе с управляющим воздействием $\xi(t)$ (рис. 6). Будем характеризовать область изменения $P(t)$ двумя параметрами ΔP_+ и ΔP_- , относящимися к (V_+) и (V_-) областям, которые могут изменяться в пределах $(0, 1)$ (рис. 6).

$$\begin{aligned} 1+) \Delta P_+ &= 1, \text{ если } \Omega_e < \Omega_{+0}^{11}(S); S < 0,1 \text{ \AA}; \\ 2+) \Delta P_+ &< 1, \text{ если } \Omega_e > \Omega_{+0}^{11}(S); S < 0,1 \text{ \AA}; \\ 3+) \Delta P_+ &\rightarrow \frac{1}{2}, \text{ если } S > 0,1 \text{ \AA}. \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} 1-) \Delta P_- &= 1, \text{ если } \begin{cases} a) \frac{\Omega_e}{2} \leq \Omega_{-0}^{ii}, i = 1, 2, \dots; \\ б) \Omega_{-0}^{ii}(S) \leq \Omega_e, i \neq 1; \end{cases} \\ 2-) \Delta P_- &< 1, \text{ остальная область значений } (\Omega_e). \end{aligned} \quad (13)$$

Условие (3+)(12) отвечает выходу первого туннельного уровня из-под барьера. При $S > 0,1 \text{ \AA}$ под барьером не остается ни одного уровня. Условие (2+)(12) означает, что период изменения волновой функции первого туннельного уровня медленнее, чем период управляющего воздействия. И в пределе $\Omega_e \gg \omega$ (П9, схема 1) волновая функция остается почти постоянной. На рис. 7 область (2+)(12) почти везде перекрывается с областью (2-)(13). Поведение вероятности перехода протона между ямами в области С имеет вид стационарного туннелирования с увеличенной частотой (см. П9, схема 1). В работе [4] такое поведение в высокочастотном режиме нарушалось при попадании частоты внешнего воздействия в резонанс с междуровневыми переходами Ω^{lf} . Также и в нашем случае в области E существуют узкие полосы резонансов D (П8, схема 1). Поведение вероятности в области $V_-(r, \xi = -s)$ характеризуется участием нескольких туннельных уровней i , так что:

$$\Delta P_- = \Delta P_-^1 + \Delta P_-^2 + \Delta P_-^3 + \dots = \sum_i \Delta P_-^i. \quad (14)$$

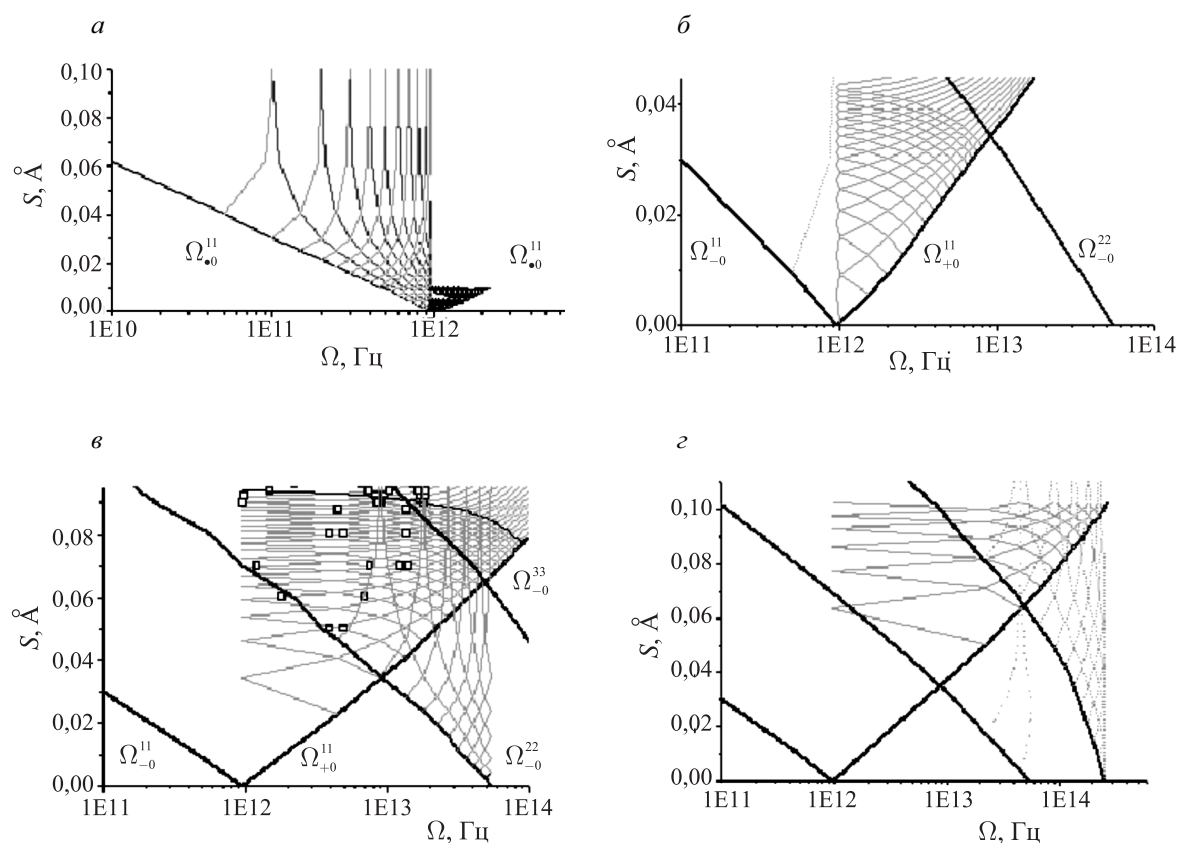


Рис. 5. Набор $\Omega_{\pm m}^{ij}$ в зависимости от амплитуды управляющего воздействия S для различных частот управляющего воздействия: a — $\Omega_e = 1 \cdot 10^{11}$ Гц; $б$ — $\Omega_e = 1 \cdot 10^{12}$ Гц; $в$ — $\Omega_e = 9 \cdot 10^{12}$ Гц; $г$ — $\Omega_e = 4,5334 \cdot 10^{13}$ Гц. На график $в$ нанесены точки, полученные с помощью численного расчета

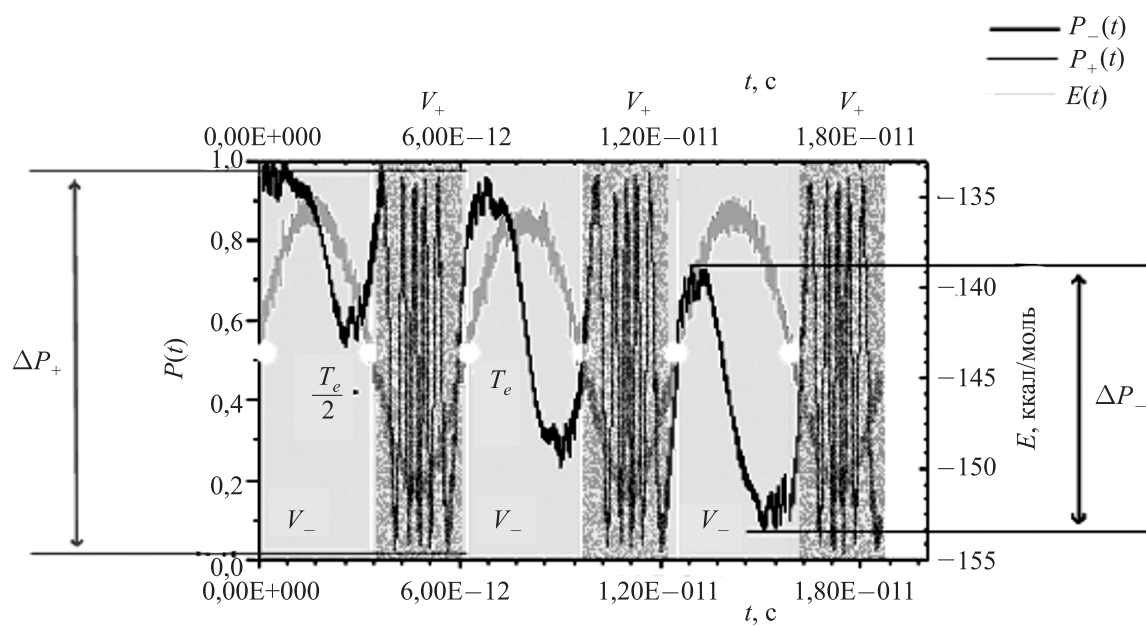


Рис. 6. Схема зависимости вероятности $P(t)$ от времени (9)

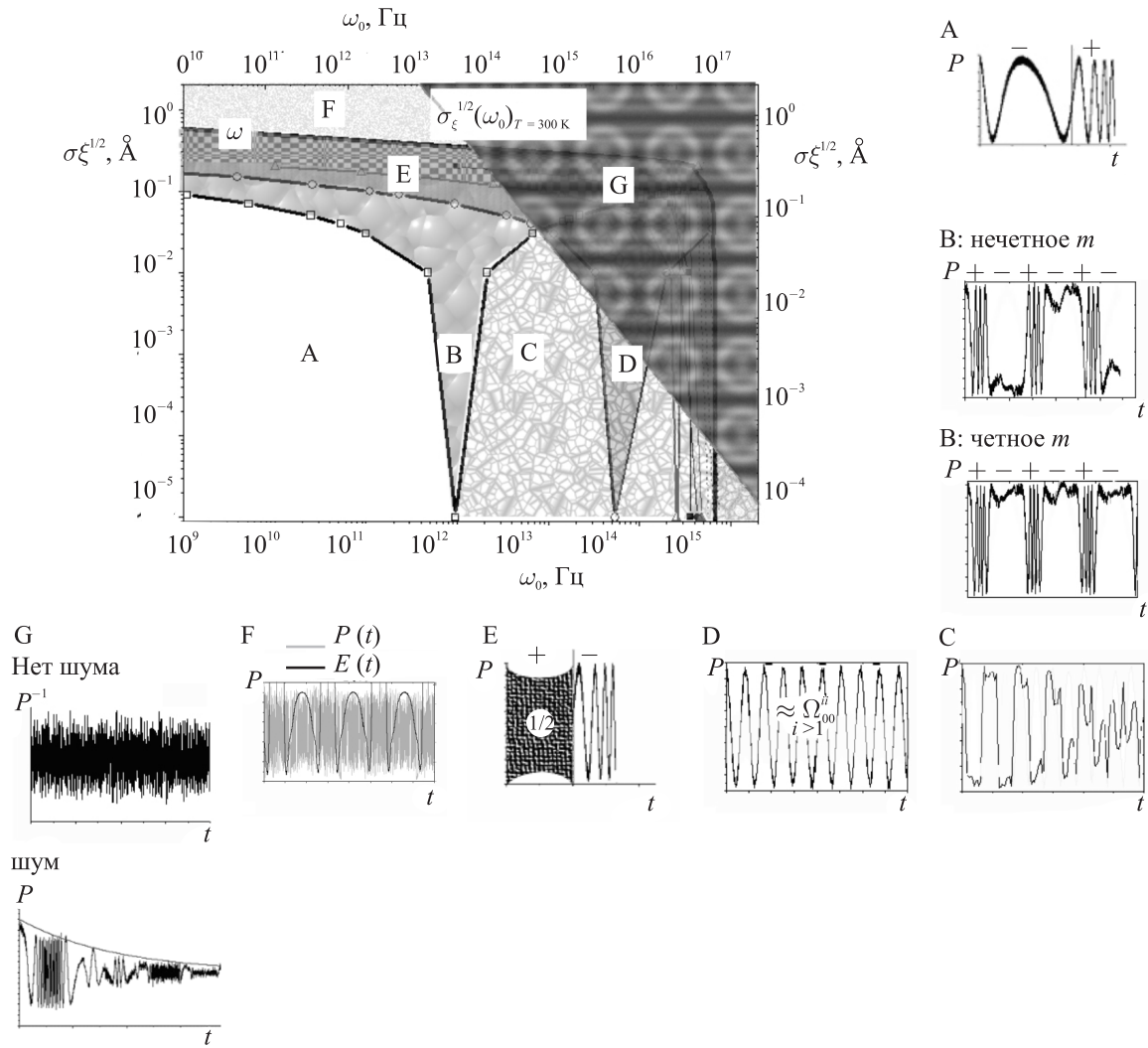


Рис. 7. На амплитудно-частотную характеристику системы (см. рис. 4) наложены области, удовлетворяющие соотношениям (12) и (13)

| | | | |
|---------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|
| (1+)(12) & (1-)(13): A, B | (2+)(12) & (2-)(13): D, C | (2+)(12) & (1-)(13): E | (3+)(12) & (2-)(13): F, G |
|---------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|

Например, второй туннельный уровень $\Omega_{-0}^{22}(S)$ начинает давать вклад при амплитуде $S > S_{12}$, превышающей амплитуду пересечения: $\Omega_{-0}^{22}(S_{12}) = \Omega_{+0}^{11}(S_{12})$. Вклад второго туннельного уровня в (14) становится определяющим (т. е. $\Delta P_{-}^2 = 1$), если частота второго туннельного уровня становится меньше, чем частота воздействия: $\Omega_{-0}^{22}(S) \leq \Omega_e$ (условие (б) в формуле (1-)(13)). Для остальных ΔP_{-}^i то же самое (рис. 7). Пункт (а) в формуле (1-)(13) относится к другому аспекту поведения системы под управляющим воздействием, схожему с условием (2+)(12). В силу существования m дополнительных линий спектра $\Omega_{-m}^{ii}(S)$ (ПЗ, схема 1) в (V_-) области, наиболее медленно изменяется волновая функция соответствующего туннельного уровня для частот, лежащих в диапазоне шириной:

$$\Delta_{\Omega} = \left[\frac{\Omega_e}{2} - \Omega_{-0}^{ii} \right]; \quad \Delta_T = \frac{2\pi}{\Delta_{\Omega}}. \quad (15)$$

Если $\Delta_\Omega \leq 0$, т. е. амплитуда S такова, что $\Omega_{-0}^{ii}(S)$ не достигла еще минимальной точки ветвления $\frac{\Omega_e}{2}$ (см. ПЗ, схема 1), не существует области $\Delta P_-^i < 1$ на графике $P(t)$ и выполняется условие (1–)(13). На рис. 7 условию (1–)(13) соответствуют множества А, В. Область А можно назвать адиабатической областью, т. к. динамику протона определяют набор частот только первого туннельного уровня $\Omega_{-m}^{11}(S)$ и $\Omega_{+m}^{11}(S)$. Поведение системы в адиабатическом внешнем поле нарушается не сильно и волновая функция успевает измениться за период внешнего воздействия (см. рис. 7А). Если $\Delta_\Omega > 0$, волновая функция протона изменяется медленно на участке шириной Δ_Ω (Δ_T) (Пб, схема 1) и в наборе $\Omega_{-m}^{ii}(S)$ $m \leq 1$. Четность определяет, поэтому, только набор $\Omega_{+m}^{11}(S)$.

Динамика протона в области В имеет интересную особенность: чередование областей с высокой частотой туннелирования в низко-барьерном (V_+) потенциале и медленное изменение корреляционной функции в (V_-) потенциале. В зависимости от четности числа m (пункт Пб) в наборе $\Omega_{+m}^{11}(S)$ реализуется картина $P(t)$ на рис. 7В четное m , или рис. 7В нечетное m . Картина изменения вероятности перехода протона между ямами со временем рис. 7В напоминает картину локализации частицы в работе [там же]. Наша модель управляющего воздействия обеспечивает локализацию протона на определенное время Δ_T . Кроме того, в [там же] показано, что частица локализуется в яме, в которой она находилась в начальный момент. В нашем случае возможен вариант, когда частица локализуется на время Δ_T попеременно то в одной яме, то в другой (рис. 7Д нечетное m). Параметр исходного потенциала: $\Delta r = 2,71 \text{ \AA}$. Если амплитуда гармонического сигнала $S > 1,355 \text{ \AA}$ (рис. 7F), то в области (V_+) двухминимумный потенциал превращается в одноминимумный, так что энергия протона сильно возрастает. Из рисунка видно, что процесс выхода протона за барьер при гармоническом воздействии (увеличение энергии) является обратимым и характеризуется периодом внешней периодической силы. В стохастическом потенциале в областях А, В, С, D, Е, F классическая скорость перехода r_{cl} (П10) много меньше квантовой скорости перехода r_q . В области G энергия $E_0(t)$ растет быстро со временем. Основная особенность динамики протона в области G: $r_{cl} \geq r_q$. При этом энергия протона необратимо повышается в независимости от центральной частоты воздействия и приобретает значение выше величины барьера. По-видимому, необратимость устанавливается только в диссипативных шумовых системах. В асимметричном потенциале (асимметрия около 30 ккал/моль) в том случае, если начальная волновая функция отвечает первому (не туннельному) уровню более глубокой ямы (рис. 1), протон остается локализованным в ней. Любое внешнее воздействие (диссипативное или периодическое когерентное) приводит к нарушению локализации. В асимметричном потенциале, находящемся во внешнем нестационарном периодическом или диссипативном поле, переход протона является достаточно быстрым процессом, сравнимым по времени с переходом в соответствующем симметричном потенциале в таком же внешнем поле [21]. Таким образом, влияние асимметрии на динамику протона в нестационарном потенциале уменьшается или сводится к нулю.

III. Заключение

Во многих задачах о переносе частиц в потенциальном поле активного центра стационарный барьер оказывается слишком велик. Так происходит и в активном центре α -химотрипсина, где происходит одноцентровая реакция гидролиза пептидной связи [14], и в ходе мультицентровой реакции при АТФ гидролизе [1]. Влияние шумового окружения приводит к тому, что эф-

эффективный потенциальный барьер уменьшается. А квантовые и классические эффекты имеют одинаковое значение. Шумовое поле в активном центре таково, что позволяет говорить, что система в основном существует в квантовом некогерентном — близкому к классическому — режиме. Рассматривая квантовую динамику частицы в потенциале с барьером, на примере активного центра α -химотрипсина, мы обнаружили, что динамика частицы (протона) на низшей границе амплитуд внешнего поля в симметричном потенциале характеризуется чередованием быстрого изменения корреляционной функции (вероятности обнаружить частицу в одной из потенциальных ям) и медленного. Картина изменения вероятности со временем напоминает картину локализации частицы в работе [4]. В отличие от полной локализации частицы в яме, в которой она находилась в начальный момент [там же], наша модель воздействия показывает локализацию протона на определенное время Δ_T (15) и возможен вариант, когда частица локализуется попеременно то в одной яме, то в другой в зависимости от параметров воздействия. В асимметричном потенциале с первого уровня в глубокой яме туннелирования нет. Классическая скорость в эффективном симметричном потенциале $r_{cl} < 1E7 \text{ c}^{-1}$, в асимметричном потенциале еще меньше. При амплитудах $0,1 < \sqrt{\sigma_\xi} < 1 \text{ \AA}$ в (V_+) области все туннельные уровни лежат выше барьера ($\Delta P_+ < 1$), в (V_-) области набор частот соответствует высшим состояниям $\Omega_{-m}^{jj}(S)$, $j > 1$, область изменения корреляционной функции $\Delta P_- \leq 1$. И в симметричном и асимметричном потенциалах в области частот внешнего поля $\Omega_e \in (10^{12} \div 10^{14}) \text{ c}^{-1}$ классическая скорость отличается от квантовой не более чем на порядок $\tau_{cl} \approx 10^{-12} \text{ c}$. Туннелирование характеризуется релаксацией вероятности оказаться в одной из ям к уровню $1/2$ или установлением равнораспределения протона между ямами — шумовой некогерентный эффект. Такое же положение протона фиксировалось в эксперименте ЯМР — спектроскопии [15] и соответствует установлению квазисимметричной низкобарьерной водородной связи. В естественных условиях переход протона происходит за время, сравнимое с диффузионным $\tau \approx 10^{-9} \text{ c}$.

Список литературы

1. *Dittrich M., Hayashi S., Schulten K.* On the mechanism of ATP hydrolysis in F1-ATPhase // *Biophysical Journal*. 2003. Vol. 85. P. 2253–2266.
2. *Gammaitoni L., Hanggi P., Jung P., Marchesoni F.* Stochastic Resonance // *Reviews of Modern physics*, 1998. Vol. 70, № 1. P. 223–287.
3. *Grauer R., Spatchek K. H., Zolotaryuk A. V.* Chaotic proton dynamics in the hydrogen bond // *Physical Review E*, 1993. Vol. 47, № 1. P. 236–247.
4. *Grifoni M., Hanggi P.* Driven Quantum tunneling // *Physics Reports (Elsevier)*, 1998. Vol. 304. P. 229–354, 1998.
5. *Grishanin B. A., Chikishev A. Yu., Romanovsky Yu. M., Shuvalova E. V.* Quantum-mechanical model of proton transfer in a fluctuating potential field of the active site of α -chymotrypsin. *Stochastic Processes in Physics // Chemistry and Biology. Lecture Notes in Physics* / Eds. Jan A. Freund and T. Poschell. Springer, 2000. Vol. 57. P. 338–349.
6. *Ebeling W., Romanovsky Yu., Schimansky-Geier L.* Stochastic Dynamics of Reacting Biomolecules. World Scientific. Singapore, 2003.
7. *Ebeling W., Kargovsky A. V., Netrebko Alexei V., Romanovsky Y. M.* Fermi resonance — new applications of old effect // *Fluctuation and Noise Letters*. 2003. L183–L193.
8. *Feit M. D., Fleck J. A.* Solution of the Shrodinger equation by a spectral method. Vibrational energy levels of triatomic molecules // *J. Chem. Phys.* 1983. Vol. 78(1). P. 301–307.

9. *Fersht A. R., Blow D. M., Fastrez J.* // Ibid. 1973. Vol. 12. P. 2035–2041.
10. *Hanggi P., Grabert H., Ingold G. L., Weiss U.* Quantum theory of activated events in presence of long-time memory // *Phys. Rev. Lett.* 1985. Vol. 55, P. 761.
11. *Kramers H. A.* Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions // *Physica*. 1940. Vol. 2. P. 284–304.
12. *Per-Olov Löwdin*, Proton Tunneling in DNA and its Biological Implications // *Rev. Mod. Phys.* 1963. Vol. 35. P. 724–732.
13. *Shidlovskaya E. G., Shimansky-Geier L., Romanovsky Yu. M.* Nonlinear processes in 2-dimensional protein cluster model with linear bonds // *Z. Phys. Chem. Leipzig*. 2000. Vol. 214, № 1. P. 65–82.
14. *Антонов В. К.* Химия протеолиза. М.: Наука, 1983.
15. *Голубев Н. С., Гиндин В. А., Лугай С. С., Смирнов С. Н.* Исследование водородных связей в «каталитической триаде» трипсина по спектрам ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{15}N // *Биохимия*. 1994. Т. 59, Вып. 5. С. 613–624.
16. *Карговский А. В., Митрофанов В. В., Романовский Ю. М.* Роль высокочастотных колебаний активных каталитических групп в функционировании молекулярных ножниц. Проблемы регуляции в биологических системах. Биофизические аспекты // Ред. А. Б. Рубин М.–Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2006. С. 59–81.
17. *Климонтович Ю. Л.* Статистическая теория открытых систем. М.: Янус-К, 1991. Т. 2.
18. *Романовский Ю. М., Шувалова Е. В.* Проблема переноса протона в каталитическом центре сериновых протеаз (на примере α -химотрипсина) // *Вестник Московского университета. Серия 3, Физика, Астрономия*. 2002. № 5. С. 38–41.
19. *Чернавский Д. С., Чернавская Н. М.* Белок-машина. Биологические макромолекулярные конструкции. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1999.
20. *Шайтан К. В.* Как электрон движется по белку // *Биология*. 1999 [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [http://www.moldyn.org/omega/moldyn/9903_055\(2\).pdf](http://www.moldyn.org/omega/moldyn/9903_055(2).pdf).
21. *Шувалова Е. В., Романовский Ю. М.* Каталитический центр α -химотрипсина как открытая квантовая система // *Вестник МГУ. Серия 3, Физика, Астрономия*. 2006. № 6. С. 37–42.