

## Роль водородных связей в процессе молекулярной релаксации при электронном транспорте в биологических системах

П. М. Красильников<sup>1,а</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
биологический факультет,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 12

E-mail: <sup>а</sup>krpam@mail.ru

Получено 16 июня 2008 г.,  
после доработки 22 апреля 2009 г.

В молекулярных системах с водородными связями может иметь место механизм релаксации, обусловленный перераспределением протонов между их устойчивыми положениями в двухъямном потенциале на линиях водородных связей. Такое перераспределение происходит в ответ на изменение электронного состояния молекулярной системы, сопровождающееся изменением параметров двухъямного потенциала водородной связи. Особенностью процесса является то, что перераспределение протонов осуществляется благодаря их туннельному переносу вдоль линии связей. На примере реакции рекомбинации  $P^+Q_A^- \rightarrow PQ_A$  в РЦ *Rhodobacter sphaeroides* показано, что данный релаксационный процесс может определять температурную зависимость энергетических параметров этой реакции (разности свободной энергии  $\Delta G$  и/или энергии реорганизации среды  $\lambda$ ).

Ключевые слова: водородные связи, электронный транспорт, протонная релаксация

### Role of hydrogen bonds in molecular relaxation during electron transport processes in biological systems

P. M. Krasilnikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Moscow State University, Biological Faculty, MSU, 1, building 12, GSP-1, Leninskiye Gory, Moscow, 119991, Russia

**Abstract.** — In molecular systems with hydrogen bonds the mechanism of proton relaxation can take place. It is caused by redistribution of protons between two steady positions in double wells potential along the line of the hydrogen bond. This redistribution occurs at change of parameters of the double wells potential of the hydrogen bond which is caused by change of an electronic state of molecular system. The relaxation process is carried out due to a tunnel transfer of protons along the line of bonds. It is shown, that relaxation process can define temperature dependence of power parameters (either of the free energy differences  $\Delta G$  or of the reorganization energy  $\lambda$ ) of charge recombination  $P^+Q_A^- \rightarrow PQ_A$  from RC of *Rhodobacter sphaeroides*.

Key words: hydrogen bonds, electron transport, proton relaxation

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2009, vol. 1, no. 3, pp. 297–320 (Russian).

## Введение

Процессы электронного транспорта, протекающие в биологических макромолекулярных системах, являются фундаментальными физическими процессами. Во многих биохимических реакциях электронный перенос является необходимым звеном в цепи последовательных функциональных превращений биологических систем. Основу элементарного акта процесса переноса электрона составляет туннельный эффект — квантовый прыжок между центрами локализации электрона в молекулярной системе.

Ярким примером биологической молекулярной системы, осуществляющей направленный транспорт электронов, является фотосинтетический реакционный центр (РЦ), представляющий собой интегральный мембранный белково-пигментный комплекс. В РЦ пурпурных бактерий, одним из представителей которых является *Rhodobacter sphaeroides*, электрон переносится по так называемой левой цепи кофакторов, состоящей из димера бактериохлорофилла Р (первичный донор электронов), мономера бактериохлорофилла В<sub>А</sub>, бактериофеофитина Н<sub>А</sub>, первичного хинонного акцептора Q<sub>А</sub> и вторичного хинонного акцептора Q<sub>В</sub>, между хинонами Q<sub>А</sub> и Q<sub>В</sub> расположен атом железа. Структура РЦ *Rb. sphaeroides* определена с помощью рентгено-структурного анализа [7, 9] и представлена в банке данных белковых структур PDB. В изолированных РЦ бактерий *Rhodobacter sphaeroides* световая активация приводит к быстрому, за 150–200 пс, переносу электрона по системе кофакторов на первичный хинонный акцептор Q<sub>А</sub>. Затем, за 150–200 мкс, электрон переходит на вторичный хинонный акцептор Q<sub>В</sub> [11]. В отсутствие внешних доноров электрона и при условии, что перенос на Q<sub>В</sub> блокирован химическим путем или в результате экстракции последнего из структуры РЦ, происходит процесс темнового восстановления окисленного димера P<sup>+</sup> от первичного хинона Q<sub>А</sub> в результате реакции рекомбинации



Реакция (1) на протяжении многих лет и в настоящее время является предметом многочисленных исследований [1–4, 14–16, 19–21, 23]. Особый интерес представляет изучение температурной зависимости скорости этой реакции при вариации энергетических параметров молекулярных центров локализации электрона — димера бактериохлорофилла и первичного хинона. Это обусловлено тем, что детальное изучение температурных и энергетических особенностей скорости электронного переноса дает важный инструмент для исследования механизмов разнообразных релаксационных процессов, возникающих в макромолекулах в ответ на изменение пространственного положения электрона. Таким образом, процесс электронного транспорта можно рассматривать как своеобразный зондирующий сигнал, позволяющий исследовать тонкие детали механизмов функционирования молекулярных машин.

При комнатной температуре скорость реакции (1) составляет примерно 10 с<sup>-1</sup>. При охлаждении образцов скорость данной реакции характеризуется аномальной температурной зависимостью — она увеличивается в 3–4 раза при понижении температуры до криогенных значений. При этом основные изменения скорости процесса происходят в температурном интервале 225–175 К [1, 20, 21]. Для реакции (1) получены детальные данные по температурной зависимости скорости при вариации величины разности свободной энергии ΔG состояний с разделенными и неразделенными зарядами [20, 21]. В этих работах показано, что температурную зависимость скорости реакции рекомбинации (1) невозможно описать в рамках стандартных теорий [15, 19]. Для согласования экспериментальных и расчетных значений необходимо привлекать те или иные дополнительные предположения. Например, одно из возможных предположений состоит в том, что с изменением температуры должно меняться либо значение величины разности свободной энергии ΔG реакции (1), либо значение величины энергии реорганизации среды λ для этой реакции, либо и то и другое вместе. Основываясь на этой гипотезе, в работе [21] с помощью процедуры фитирования экспериментальных данных был получен один из возможных вариантов температурной зависимости энергии реорганизации среды, который должен был бы иметь место для согласования экспериментальных данных с рассчитанными значениями по стандартной теории [15]. Сходные выводы о необходимости привлечения температурной зависимости изменений либо ΔG,

либо  $\lambda$  были сделаны в другой работе [23] при интерпретации температурной зависимости скорости процесса прямой рекомбинации зарядов между Р и вторичным хиноном  $Q_B$ . Авторы этой работы отметили также, что из экспериментальных данных невозможно однозначно определить какой именно параметр —  $\Delta G$  или  $\lambda$  — меняется с температурой. Однозначно можно утверждать только то, что с температурой меняется величина суммы ( $\Delta G + \lambda$ ). Такой же вывод делается и в работе [23].

Очевидно, что наблюдаемый в эксперименте ход температурной зависимости реакции рекомбинации (1) обусловлен какими-то релаксационными процессами в структуре РЦ, сопряженными с переносом электрона. В этой связи в работе [20] обсуждались возможные конформационные перестройки в структуре ближайшего белкового окружения кофакторов. Мы в работах [3, 4, 16] рассматривали несколько иной подход, основанный на учете динамики водородных связей в окружении хинона  $Q_A$ . В работе [16] предложен возможный механизм температурной зависимости энергии реорганизации среды в ходе реакции, обусловленный мягкими модами нормальных колебаний. Этот механизм определяется кинетикой туннелирования протона в двухъямном потенциале вдоль линии водородной связи.

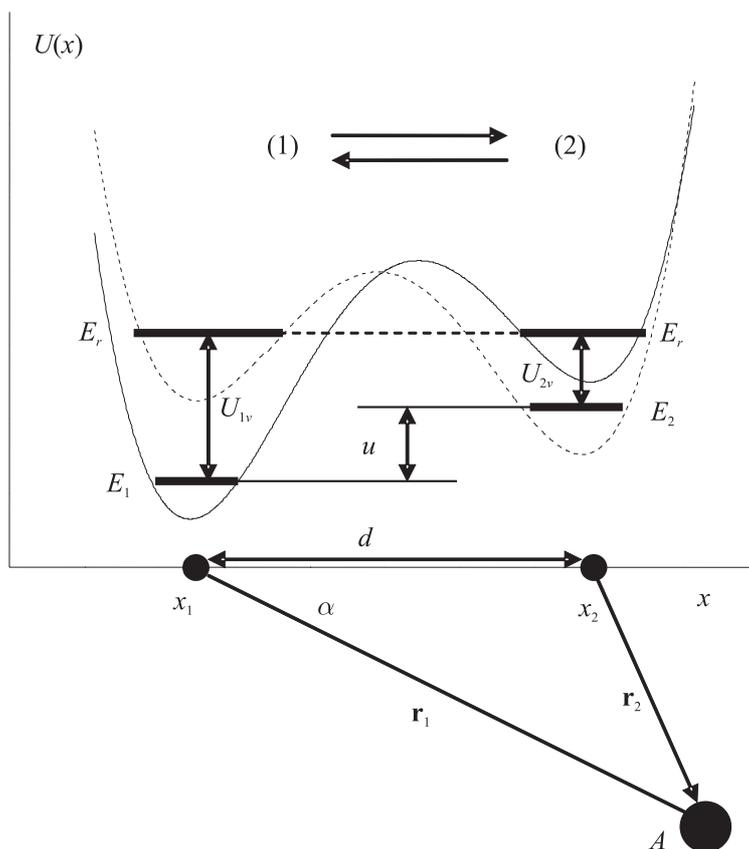
Отметим, что изучение роли водородных связей в ходе различных биологических процессов продолжает оставаться актуальной задачей благодаря их важнейшему вкладу и в структурную, и в функциональную организацию биомолекулярных систем. Роль водородных связей в функционировании фотосинтетических РЦ плодотворно исследовалась, в частности при помощи метода направленного точечного мутагенеза. Было выявлено влияние водородных связей, образуемых фотоактивным димером Р с белковым окружением, на его редокс характеристики и эффективность начального разделения зарядов в РЦ [13, 18, 21, 23], а также на распределение электронной плотности между мономерами специальной пары [22]. Влияние водородных связей на редокс потенциал другой молекулярной системы — железо-серных кластеров — было исследовано в работах [17, 25], при этом была показана возможность изменения длины водородных связей в процессе электронного транспорта.

В настоящей работе мы предпринимаем шаги по дальнейшему развитию предложенного нами ранее в работах [2–4, 16] механизма влияния водородных связей на процесс переноса электрона в фотосинтетических реакционных центрах пурпурных бактерий. Здесь мы подробно анализируем влияние эффекта туннелирования протона в двухъямном потенциале вдоль линии водородной связи на величину электростатического потенциала, создаваемого протоном в заданной точке среды. Туннельный перенос протона вдоль линии водородной связи означает перенос элементарного заряда на расстояние примерно 0,6–0,8 Å. Такое смещение заряда должно отражаться на величине электростатического потенциала, возбуждаемого им в заданной точке молекулярного пространства. Поскольку редокс потенциал системы определяется взаимодействием валентного электрона с зарядами окружения, то изменение электростатического потенциала в области локализации электрона должно приводить к изменению редокс потенциала системы и, следовательно, изменению разности свободной энергии процесса  $\Delta G$ . Мы показываем, что туннельная кинетика протона в двухъямном потенциале вдоль линии водородной связи носит релаксационный характер, причем время релаксации существенным образом зависит от деформации (изгиба) водородной связи, а через нее — от температуры. Из проведенного в работе анализа следует, что данный релаксационный механизм позволяет дать интерпретацию температурной зависимости или  $\Delta G$  реакции (1) или энергии реорганизации  $\lambda$ . Проведено сравнение расчетных и эмпирических данных для энергии реорганизации, представленных для реакции (1) в работе [21].

## **Вариация электростатического потенциала при переносе протона вдоль линии водородной связи**

Рассмотрим молекулярную систему, содержащую водородные связи. Сечение поверхности потенциальной энергии этой системы вдоль линии водородной связи имеет профиль, который может содержать как один, так и два минимума [6, 26]. В последнем случае этот профиль называет-

ся двухъямным, и говорят, что водородная связь имеет двухъямный потенциал. Наличие двухъямного потенциала водородной связи является необходимым условием для переноса протона вдоль этой связи. Этот перенос обусловлен возможностью туннельного и/или активационного перехода протона из одной потенциальной ямы в другую. На рис. 1 схематически представлен двухъямный профиль поверхности потенциальной энергии молекулярной системы вдоль линии водородной связи. Точки минимумов потенциала, отмеченные  $x_1$  и  $x_2$ , соответствуют 1 и 2 устойчивым положениям протона на линии водородной связи.



**Рис. 1.** Схематическое изображение двухъямного профиля, получающегося в результате сечения гиперповерхности потенциальной энергии молекулярной системы вдоль линии водородной связи  $x$ . При локализации протона в первом минимуме ( $x_1$ ) энергия основного состояния равна  $E_1$ , при его локализации во втором минимуме ( $x_2$ ) —  $E_2$ . Расстояние между минимумами потенциала  $d = |x_2 - x_1|$ . Туннелирование протона происходит в промежуточном состоянии с энергией  $E_r$ . Разность энергий равновесных положений протона в  $x_2$  и  $x_1$  обозначена  $u = E_2 - E_1$ . Для достижения состояния с энергией  $E_r$  протону необходимо получить энергию  $U_{1v}$  от термостата при его локализации в первом минимуме и  $U_{2v}$  — при его локализации во втором минимуме потенциала. В нижней части рисунка представлены радиус-векторы  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ , проведенные от центров локализации протона в точках  $x_1$  и  $x_2$  до точки наблюдения  $A$ . Угол, образуемый радиус-вектором  $\mathbf{r}_1$  с линией водородной связи, обозначен  $\alpha$

Переход протона из одной потенциальной ямы в другую означает перенос заряда  $+e$  ( $e$  — элементарный заряд) на расстояние  $d = |x_2 - x_1|$  вдоль линии водородной связи. Такой перенос заряда изменяет величину электростатического потенциала в некоторой точке  $A$ , которая находится на расстоянии  $r_1$  от положения первого минимума и на расстоянии  $r_2$  — от второго (рис. 1). На этом рисунке через  $\alpha$  обозначен угол, образуемый радиус-вектором  $\mathbf{r}_1$  с линией водородной связи. В связи с тем, что заряд протона частично экранирован электронной плотностью ковалентной связи, то для внешнего наблюдателя заряд протона представляется в виде так называемого

парциального заряда  $e_p$ . Парциальный заряд  $e_p$  в большинстве случаев имеет величину, заключенную в интервале  $0,3e \leq e_p \leq 0,5e$ . Если протон локализован в  $j$ -м ( $j = 1, 2$ ) минимуме, то в точке наблюдения он создает электростатический потенциал

$$\varphi_j = \frac{e_p}{\varepsilon r_j}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды (мы используем систему единиц, в которой диэлектрическая проницаемость вакуума  $\varepsilon_0 = 1$ ).

Обозначим  $n_1(t)$  и  $n_2(t)$  заселенности, соответственно, первой и второй потенциальных ям. Эти величины являются функциями времени  $t$  и характеризуют вероятность локализации протона в соответствующем минимуме. Электростатический потенциал, создаваемый зарядом протона в точке  $A$ , выражается следующим образом:

$$\varphi(A, t) = n_1(t) \varphi_1 + n_2(t) \varphi_2. \quad (3)$$

Для получения явного вида функции (3) необходимо найти зависимость от времени величин  $n_1(t)$  и  $n_2(t)$ . На (рис. 1) жирными горизонтальными отрезками показаны энергетические уровни основных состояний  $E_1$  и  $E_2$  при локализации протона в 1-й и 2-й потенциальных ямах соответственно. Энергетическая разность этих состояний обозначена  $u = E_2 - E_1$ . Протон может перейти из одной ямы в другую только при условии, что разность энергий  $u$  будет скомпенсирована в результате взаимодействия протона с окружением. Такая компенсация может осуществиться, например, благодаря взаимодействию протона с колебаниями молекулярной системы. Процесс туннельного перехода протона из одной потенциальной ямы в другую качественно можно представить следующим образом (рис. 1). В начальный момент времени протон, находясь в первой яме и взаимодействуя с колебательными модами молекулы, приобретает дополнительную энергию  $U_{1v}$  и достигает некоторого промежуточного состояния с энергией  $E_r = E_1 + U_{1v}$ , которое является эквиэнергетичным состоянием с энергией  $E_r = E_2 + U_{2v}$  при локализации протона во втором потенциальном минимуме. Такое промежуточное состояние соответствует так называемому условию резонанса энергетических уровней, т. е. является вырожденным. При соблюдении этого условия может произойти туннельный переход протона из первой ямы во вторую. Вероятность туннельного перехода в единицу времени характеризуется параметром  $k_0$ . Величина  $\tau = (k_0)^{-1}$  определяет среднее время жизни протона в каждой потенциальной яме. Если промежуточное состояние сохраняется достаточно долго по сравнению со временем  $\tau$ , то возникнут квантовые осцилляции, когда протон совершает периодические прыжки туда и обратно. Такие осцилляции соответствуют состоянию делокализации протона между двумя положениями. Если же за время жизни протона во второй яме он успеет отдать избыток энергии  $U_{2v}$  термостату, например, благодаря взаимодействиям с колебательными модами системы, то он локализуется в этой яме в состоянии с энергией  $E_2$ .

Заметим, что колебательная энергия  $U_{1v}$ , поглощаемая протоном, не может быть меньше энергии  $u$ , т. е.  $U_{1v} \geq u$ . Поскольку мы не делаем никаких предположений относительно значений величин  $U_{jv}$  ( $j = 1, 2$ ), то процесс поглощения и излучения колебательной энергии при взаимодействии протона с окружением надо рассматривать как многофононный процесс [24]. Это позволяет с достаточно хорошим приближением использовать распределение Больцмана для вычисления вероятностей заселения состояний с соответствующими значениями энергий.

В связи с этим кинетику туннельного переноса протона из одной потенциальной ямы в другую можно описать обычным образом, рассматривая этот процесс аналогично прямой и обратной реакции с константами скоростей  $k_1$  и  $k_2$ , соответственно. Для потенциала, представленного на рис. 1, константа  $k_1$  прямой реакции (1)  $\rightarrow$  (2) и константа  $k_2$  обратной реакции (1)  $\leftarrow$  (2) могут быть представлены в виде

$$k_1 = k_0 \exp(-U_{1v} / k_b T), \quad k_2 = k_0 \exp(-U_{2v} / k_b T), \quad (4)$$

где  $k_0$  — введенный выше параметр, характеризующий скорость туннелирования протона или другими словами, вероятность туннельного перехода протона в единицу времени при условии выполнения энергетического баланса (т. е. в состоянии с энергией  $E_r$ ),  $k_b$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

Заселенности  $n_1(t)$  и  $n_2(t)$  связаны условием нормировки

$$n_1(t) + n_2(t) = 1. \quad (5)$$

Выражения для заселенностей  $n_1(t)$  и  $n_2(t)$  находятся из решения системы уравнений

$$\begin{cases} \dot{n}_1 = -k_1 n_1 + k_2 n_2, \\ \dot{n}_2 = -k_2 n_2 + k_1 n_1, \end{cases} \quad (6)$$

где точка означает дифференцирование по времени. Используя начальные условия  $n_1(0) = n_{01}$ ,  $n_2(0) = n_{02}$ , из системы (6) получим

$$n_1(t) = n_{01} \exp\{-t / \tau\} + (1 + K)^{-1} (1 - \exp\{-t / \tau\}), \quad (7)$$

где  $K = k_1 / k_2 = \exp(-u / k_b T)$  — константа равновесия,  $\tau = (k_1 + k_2)^{-1}$  — время релаксации. Выражение для  $n_2(t)$  легко получается из (5) и (7). Время релаксации  $\tau$ , которое играет важную роль в дальнейшем обсуждении, представим в виде

$$\tau = k_0^{-1} (1 + \exp\{-|u| / k_b T\})^{-1} \exp(u_{ph} / k_b T). \quad (8)$$

Здесь введено обозначение  $u_{ph} = U_{2v}$  — энергия поглощаемых фононов (колебательных квантов), необходимая протону для достижения состояния с энергией  $E_r$ , когда он находится в яме с более высоким энергетическим уровнем. Заметим, что в формулу (8) входит модуль  $|u|$ , в отличие от константы равновесия. Это продиктовано удобством использования формулы (8) для различных форм двухъямного потенциала, так как создание состояния с энергией  $E_r$ , необходимого для осуществления туннельного переноса протона, всегда является активационным процессом — независимо от того, какой потенциальный минимум является более глубоким. Для окончательного определения времени релаксации необходимо вычислить константу  $k_0$ , что мы и сделаем в следующем разделе.

Обратим внимание на тот факт, что профиль поверхности потенциальной энергии вдоль линии водородной связи может измениться при изменении электронного состояния молекулярной системы, под которым мы понимаем акт исчезновения или появления электрона в области локализации, например, на молекуле хинона  $Q_A$  [5]. Эти изменения отражаются как на энергетических параметрах потенциала, так и на его форме. Было показано [там же], что при восстановлении молекулы хинона  $Q_A$  потенциалы водородных связей, образуемых  $Q_A$  с гистидином (His(M219)) и дипептидом (Asn(259)-Ala(M260)), трансформируются из одноямных в двухъямные потенциалы. Энергетическим параметром, характеризующим возможные изменения потенциала водородной связи, является разность  $u$  равновесных значений энергий при локализации протона в разных минимумах потенциала. В дальнейшем, для характеристики возможного изменения профиля потенциала водородной связи, мы будем параметром  $u_1$  обозначать эту разность в исходном состоянии системы, а параметром  $u_2$  — в конечном ее состоянии, т. е. после изменения электронного состояния молекулярной системы. Возможны два варианта соотношения между этими параметрами, определяющие как качественные, так и количественные различия в процессе протонной кинетики: 1)  $u_1 > 0$ ,  $u_2 > 0$ ; 2)  $u_1 > 0$ ,  $u_2 < 0$ . Первый вариант означает, что в начальном состоянии системы первая яма двухъямного потенциала была глубже второй, но и после изменения электронного состояния системы она осталась глубже, хотя, возможно, положения уровней  $E_1$  и  $E_2$  сдвинулись относительно друг друга, т. к. в общем случае  $u_1 \neq u_2$ . Вторым вариантом соответствует тому случаю, когда после изменения электронного состояния системы вторая яма стала более глубокой, хотя в начальном состоянии была, наоборот, менее глубокой. Варианты 3)  $u_1 < 0$ ,  $u_2 < 0$  и 4)  $u_1 < 0$ ,  $u_2 > 0$  отличаются от вариантов, представленных выше, только расположением точки

наблюдения  $A$  относительно водородной связи, которое определяется величиной угла  $\alpha$  (рис. 1): если угол  $\alpha < \pi/2$  — реализуется первый вариант, если угол  $\alpha > \pi/2$  — третий вариант. Аналогичная ситуация со вторым и четвертым вариантами.

Используя (7), запишем теперь выражение для временной эволюции населенности  $n_1(t)$  при изменении электронного состояния системы. Пусть в начальном состоянии разность энергетических уровней в первой и второй ямах характеризуется параметром  $u_1$ , а после изменения электронного состояния системы — параметром  $u_2$ , тогда

$$n_1(t) = (1 + K_1)^{-1} \exp(-t / \tau) + (1 + K_2)^{-1} (1 - \exp\{-t / \tau\}), \quad (9)$$

где  $n_1(0) = (1 + K_1)^{-1}$ ,  $K_1 = \exp[-u_1 / k_b T]$  — константа равновесия в начальном состоянии, а константа равновесия в конечном состоянии  $K_2 = \exp[-u_2 / k_b T]$ .

Электростатический потенциал (3), создаваемый в точке наблюдения зарядом протона, с учетом (5) и (7) можно представить в виде

$$\varphi(A, t) = n_1(t)(\varphi_1 - \varphi_2) + \varphi_2. \quad (10)$$

Пусть в некоторой области с центром в точке  $A$  локализован электрон (например, на молекуле хинона  $Q_A$ ). Энергия, обусловленная взаимодействием этого электрона с протоном водородной связи,

$$E_m = -e\varphi(A, t) \quad (11)$$

является аддитивной частью редокс потенциала, характеризующего электронное состояние системы. Электрон, который переносится по транспортной цепи, находится на данном центре связывания некоторое время — время жизни  $\tau_e$ . В связи с этим значение редокс потенциала  $E_m(\tau_e)$ , которое успевает установиться в результате релаксации окружения за время  $\tau_e$ , может не совпадать с равновесным значением этого потенциала  $E_m(t \rightarrow \infty) = E_{m0}$ . Следовательно, в общем случае  $E_m(\tau_e) \neq E_{m0}$ . Соотношение между этими величинами определяется соотношением между временем релаксации  $\tau$  молекулярного окружения (в данном случае протонной релаксации водородной связи) и временем жизни  $\tau_e$  электрона на данном центре связывания. Этот вопрос мы подробно обсудим ниже.

Если значение электростатического потенциала отсчитывать от начального значения  $\varphi(A, 0)$ , то получим выражение для временной эволюции разности потенциала в точке наблюдения относительно начального значения

$$\Delta\varphi(A, t) = \varphi(A, t) - \varphi(A, 0) = (\varphi_2 - \varphi_1) \left[ (1 + K_1)^{-1} - (1 + K_2)^{-1} \right] \left[ 1 - \exp\{-t / \tau\} \right]. \quad (12)$$

Величина  $w$ , равная

$$w = -e\Delta\varphi(A, t), \quad (13)$$

определяет сдвиг электронных энергетических уровней системы, обусловленный взаимодействием электрона с протоном водородной связи. Это важный параметр, который может играть ключевую роль в процессе тонкой настройки молекулярной системы для организации туннельного перехода электрона с одного центра связывания на другой (с донора на акцептор).

## Туннелирование протона в двухъямном потенциале (вычисление $k_0$ )

Для завершения описания эволюции электростатического потенциала в процессе протонной релаксации водородной связи необходимо вычислить величину параметра  $k_0$ , определяющего вероятность туннельного переноса протона из одной потенциальной ямы в другую в двухъямном по-

тенциале водородной связи. Для вычисления величины  $k_0$  в симметричном модельном потенциале, приближенно соответствующем состоянию водородной связи с энергией  $E_r$ , рассмотрим модельный двухъямный потенциал  $U(x)$ , который определим следующим образом:

$$U(x) = \begin{cases} U_1(x) = \frac{1}{2}m\omega^2(x+l)^2, & x \leq 0, \\ U_2(x) = \frac{1}{2}m\omega^2(x-l)^2, & x \geq 0, \end{cases} \quad (14)$$

где  $m$  — масса протона,  $\omega$  — частота колебаний протона в потенциальной яме,  $\pm l$  — положения минимумов потенциала на линии водородной связи. Из (14) следует, что модельный потенциал  $U(x)$  представляет собой суперпозицию двух полупарабол  $U_1(x)$  и  $U_2(x)$ . Будем полагать, что энергия протона  $E_r$ , локализованного в той или другой яме, удовлетворяет условию  $E_r \ll U(0) = \frac{1}{2}m\omega^2 l^2$ , т. е. много меньше высоты барьера, разделяющего ямы. В силу этого, рассматривая локализацию протона в отдельной яме, будем считать ее параболической. Кроме этого, для простоты предположим, что энергия протона  $E_r = \frac{1}{2}\hbar\omega$ , т. е. равна энергии основного состояния гармонического осциллятора. Для изолированных гармонических потенциальных ям уравнение Шредингера имеет вид

$$\hat{H}_j \psi_j = \varepsilon_0 \psi_j, \quad j = 1, 2, \quad (15)$$

где гамильтониан  $\hat{H}_j = \hat{T} + U_j$ ,  $\hat{T}$  — оператор кинетической энергии,  $\varepsilon_0 = E_r = \frac{1}{2}\hbar\omega$  — энергия основного состояния гармонического осциллятора. Собственные волновые функции операторов  $\hat{H}_j$  для основного состояния имеют вид

$$\psi_1(\xi) = \pi^{-1/4} \exp\left(-\frac{1}{2}(\xi + \delta)^2\right), \quad \psi_2(\xi) = \pi^{-1/4} \exp\left(-\frac{1}{2}(\xi - \delta)^2\right), \quad (16)$$

где  $\xi = x/x_0$  — безразмерная координата,  $\delta = l/x_0$  — безразмерное положение минимума потенциала на оси  $\xi$ ,  $x_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$  — амплитуда нулевых колебаний протона.

Для полной системы объединенных потенциальных ям (14) гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = \hat{T} + U_1 + U_2 = \hat{H}_1 + U_2 = \hat{H}_2 + U_1. \quad (17)$$

Для гамильтониана (17) волновые функции (16) уже не являются собственными, поэтому состояния, соответствующие этим функциям, будут нестационарными, т. е. будут меняться во времени. Для нахождения временной зависимости этих состояний воспользуемся нестационарным уравнением Шредингера с гамильтонианом (17)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi. \quad (18)$$

Волновую функцию  $\psi$  представим в виде линейной комбинации

$$\psi(t) = a_1(t)\psi_1 + a_2(t)\psi_2, \quad (19)$$

волновых функций (16), с учетом временного фазового множителя

$$\psi_1 = \psi_1(\xi, t) = \psi_1(\xi) \exp\left(-i \frac{\varepsilon_0}{\hbar} t\right), \quad \psi_2 = \psi_2(\xi, t) = \psi_2(\xi) \exp\left(-i \frac{\varepsilon_0}{\hbar} t\right). \quad (20)$$

Коэффициенты  $a_j(t)$  являются весовыми множителями, определяющими вероятность  $p_j(t)$  реализации состояния  $\psi_j$  в суперпозиции состояний (19):  $p_j(t) = |a_j(t)|^2$ . Эти коэффициенты связаны условием нормировки

$$|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1. \quad (21)$$

Условию  $a_1 = 1$ ,  $a_2 = 0$ , соответствует состояние, когда протон локализован в первой потенциальной яме, а условию  $a_1 = 0$ ,  $a_2 = 1$  — когда он локализован во второй потенциальной яме. Промежуточные случаи соответствуют состояниям делокализации протона между двумя ямами.

Подставим (19) в (18), затем умножим слева обе части получившегося уравнения (18) на  $\psi_1^*$  и проинтегрируем обе части этого уравнения по всей области изменения пространственной переменной  $\xi$ . Затем сделаем аналогичную процедуру, умножив слева уравнение (18) на  $\psi_2^*$ . Выполнив эти операции, мы получим следующую систему алгебраических уравнений (точка означает дифференцирование по времени)

$$\begin{cases} i\hbar(1+S)(\dot{a}_1 + S\dot{a}_2) = a_1V_{11} + a_2V_{12}, \\ i\hbar(1-S)(S\dot{a}_1 + \dot{a}_2) = a_1V_{21} + a_2V_{22}, \end{cases} \quad (22)$$

где введены обозначения для матричных элементов

$$V_{ij} = \int_0^\infty \psi_i^* (U_2 - U_1) \psi_j d\xi \quad (23)$$

и для интеграла перекрытия волновых функций

$$S = \int_0^\infty \psi_i^* \psi_j d\xi. \quad (24)$$

Обратим внимание, что в выражениях (23) и (24) интегрирование производится в пределах от 0 до  $\infty$ , разность  $U_2 - U_1 = -2\hbar\omega\delta\xi$ . В силу симметричности потенциала (14) имеют место следующие соотношения между матричными элементами:  $V_{11} = V_{22}$ ,  $V_{12} = V_{21}$ . Используя эти равенства, а также начальные условия  $a_1(0) = 1$ ,  $a_2(0) = 0$ , легко найти решения системы уравнений (22). Выпишем выражения, получающиеся для вероятностей  $p_j(t)$ :

$$\begin{cases} p_1(t) = |a_1|^2 = \frac{1}{2}(1 + \cos(\Omega t)), \\ p_2(t) = |a_2|^2 = \frac{1}{2}(1 - \cos(\Omega t)), \end{cases} \quad (25)$$

где  $\Omega$  — частота квантовых осцилляций протона между состояниями  $\psi_1$  и  $\psi_2$  (это так называемая частота Раби),

$$\Omega = \frac{V_{11} - V_{12}}{\hbar(1 - S^2)}. \quad (26)$$

Из выражений (25) видно, что вероятность реализации состояния  $\psi_j$ , соответствующего локализации протона в  $j$ -й яме, периодически, с периодом  $\tau_0 = \pi / \Omega$ , меняется от 1 до 0 и обратно. Следовательно, вероятность перехода протона из одной ямы в другую в единицу времени составляет

$$k_0 = \frac{1}{\tau_0} = \frac{V_{11} - V_{12}}{\pi\hbar(1 - S^2)}. \quad (27)$$

Вычислив интегралы (23) и (24) с функциями (16) и полагая, что интеграл перекрытия волновых функций  $S$  удовлетворяет практически всегда выполняющемуся условию  $S = \exp(-\delta^2) \ll 1$ , окончательный результат представим в виде

$$k_0 \approx \frac{2\nu}{\sqrt{\pi}} \delta \cdot \exp(-\delta^2), \quad (28)$$

где  $\nu = \omega / 2\pi$  — линейная частота колебаний протона в потенциальной яме,  $\delta = l/x_0$  (см. (16)).

Заметим, что такое же выражение для константы  $k_0$  было получено другим методом в работе [24]. Формула (28) для вероятности туннелирования протона является приближенным выражением, так как, во-первых, мы не учитывали возбужденные состояния осциллятора, и, во-вторых, реальный потенциал можно аппроксимировать гармоническим потенциалом только вблизи дна потенциальной ямы. Поэтому значения  $k_0$ , вычисленные по формуле (28), надо рассматривать как оценку по порядку величины данного параметра.

Выражения (28) и (8) полностью определяют время протонной релаксации  $\tau$  в двухъямном потенциале водородной связи. Из этих выражений видно, что величина времени релаксации (8) определяется следующими параметрами водородной связи:  $\nu$ ,  $\delta$ ,  $u$  и  $u_{ph}$ . Ниже мы проведем анализ роли этих параметров в процессе релаксации, а сейчас остановимся более подробно на параметре  $\delta$ .

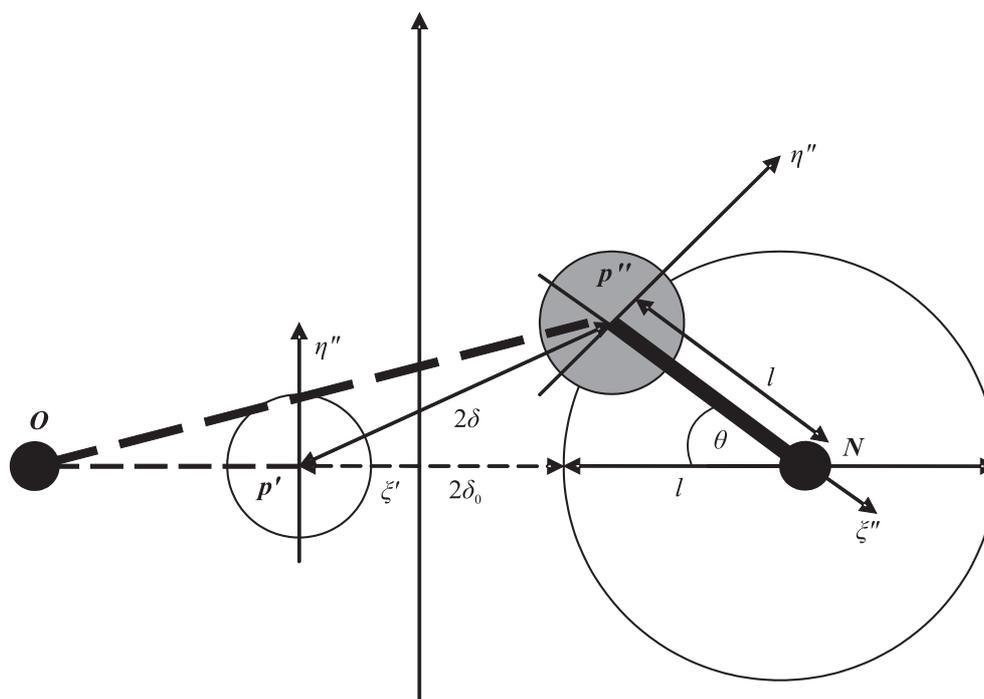
## Деформация водородной связи

Выше мы рассмотрели процесс туннелирования протона вдоль линии водородной связи в двухъямном потенциале. При этом молчаливо полагалось, что протон расположен на отрезке прямой, соединяющей два электроотрицательных атома, образующих водородную связь. Это случай так называемой недеформированной водородной связи. Экспериментальные исследования показывают, что такая связь является наиболее сильной [6]. Между тем, в реальных средах в результате теплового движения атомов или из-за конформационных изменений структуры может произойти переориентация молекул или их фрагментов, что может вызвать относительный сдвиг фрагментов молекул, образующих водородную связь. В результате водородная связь может деформироваться или даже вообще разорваться. Нас интересует деформация изгиба водородной связи, которая соответствует сдвигу протона с прямой, соединяющей два электроотрицательных атома этой связи (рис. 2). При такой деформации меняются параметры водородной связи и, следовательно, меняется вероятность туннелирования протона и время релаксации.

Одним из наиболее очевидных следствий деформации изгиба водородной связи является увеличение расстояния между минимумами двухъямного потенциала. Другими словами, деформация водородной связи увеличивает ширину энергетического барьера, разделяющего потенциальные ямы. На рис. 2 представлена схема деформации изгиба водородной связи, образуемой молекулярными фрагментами  $R_1-O-H-N-R_2$  ( $R_1$  и  $R_2$  не изображены,  $O$ ,  $H$ ,  $N$  — атомы кислорода, водорода и азота соответственно). На этом рисунке введены следующие обозначения: кружки  $p'$ ,  $p''$  символизируют области локализации протона в двухъямном потенциале водородной связи; затемненный кружок  $p''$  обозначает область, в которой протон локализован в данный момент времени;  $l$  — длина ковалентной связи  $H-N$ ;  $2\delta_0$  — расстояние между минимумами потенциала при отсутствии деформации;  $2\delta$  — это же расстояние при деформации водородной связи;  $\theta$  — угол деформации, т. е. угол между направлением ковалентной связи  $H-N$  и прямой  $ON$ , соединяющей атомы кислорода и азота. Из треугольника  $Op''N$  (рис. 2) легко получить выражение для расстояния  $2\delta$  между минимумами потенциала при повороте связи  $H-N$  на угол  $\theta$ . В связи с тем, что в выражение (28) входит только половина этого расстояния, представим выражение для  $\delta$ :

$$\delta(\vartheta) = \left[ \delta_0^2 + (2\delta_0 + l) \cdot l \sin^2(\vartheta/2) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (29)$$

Выражение (29) входит в показатель экспоненты выражения (28), поэтому даже небольшие вариации угла  $\theta$  могут привести к существенному увеличению времени туннелирования протона и, следовательно, увеличению времени релаксации (8).



**Рис. 2.** Схематическое изображение деформированной водородной связи  $O-H-N$ , образуемой электроотрицательными атомами кислорода  $O$  и азота  $N$ . Обозначения:  $l$  — длина ковалентной связи  $H-N$ ,  $2\delta_0$  — расстояние между минимумами потенциала недеформированной водородной связи,  $2\delta$  — расстояние между этими минимумами при деформации водородной связи,  $\theta$  — угол деформации водородной связи. Кружки, обозначенные буквами  $p$ , обозначают две области локализации протона. Зачерненный кружок соответствует области, в которой протон локализован в данный момент времени. Пунктирная прямая  $Op$  символизирует водородную связь. Координатные плоскости  $(\xi', \eta')$  и  $(\xi'', \eta'')$  описывают пространство, в котором совершаются двумерные гармонические осцилляции протона в области локализации (см. текст)

Заметим, что формула (28) получена для одномерного (координата  $x$  или  $\xi$ ) потенциала вдоль линии водородной связи. Этот потенциал является профилем потенциальной поверхности молекулярной системы, получающимся в результате сечения этой поверхности вдоль линии водородной связи (координаты реакции). При анализе деформированной связи мы, вообще говоря, должны рассматривать туннельный процесс в трехмерном пространстве. Предположим, что протон локализован в трехмерной гармонической потенциальной яме с координатами  $(\xi, \eta, \zeta)$  причем вдоль каждой оси совершаются колебания с **одинаковыми** частотами. Тогда трехмерная задача о туннелировании протона легко сводится к задаче одномерного двухъямного потенциала, аналогичной рассмотренной выше. Только теперь сечение поверхности потенциальной энергии молекулярной системы производится вдоль прямой, соединяющей центры локализации, т. е. вдоль прямой  $p'p''$  (рис. 2). На этом рисунке представлен двумерный случай  $(\xi, \eta)$ . Если же частоты колебаний протона в трехмерном потенциале вдоль координатных осей являются **различными**, то процесс туннелирования протона имеет ряд особенностей, на которых из-за недостатка места мы не будем здесь останавливаться.

Обсудим теперь вопрос о возможных механизмах, вызывающих деформацию водородных связей. Очевидным фактором является тепловое движение атомов и молекул. Температура — есть мера интенсивности этого движения атомов. Ее увеличение всегда, за небольшим исключением (например, вода в диапазоне  $0-4$  °C), приводит к тепловому расширению тел. Это является следствием интенсификации колебаний атомов и молекул среды, что можно характеризовать увеличением средних межатомных и межмолекулярных расстояний или длин связей. Чем менее прочной является связь, тем большему удлинению она подвергается. Не конкретизируя пока парамет-

ры связи, можно формально ввести фактор теплового расширения. Например, для водородной связи мы можем написать

$$\delta_0(T) = \delta_0(0)(1 + \alpha_t T), \quad (30)$$

где  $\alpha_t$  — линейный коэффициент теплового расширения,  $T$  — абсолютная температура.

В конденсированных средах колебательными движениями молекул, вызывающими периодические изменения взаимной ориентации молекулярных групп, являются крутильные и либрационные колебания. Этим степеням свободы соответствуют вращательные движения свободных молекул. Учтем, что в среднем на одну степень свободы приходится энергия  $\frac{1}{2}k_b T$ . Тогда, обозначив через  $g$  жесткость водородной связи при деформации изгиба, для среднего за период колебаний угла отклонения либрационного осциллятора от положения равновесия получим

$$\langle \vartheta \rangle \approx \sqrt{\frac{k_b T}{2g}}. \quad (31)$$

Из (30) и (31) следует, что эффективное расстояние (29) между минимумами потенциала при деформации водородной связи (эффективная ширина потенциального барьера) меняется в зависимости от температуры среды. Следовательно, от температуры также зависят константа  $k_0$  (28) и время  $\tau$  протонной релаксации (8).

Как мы уже отметили, деформация водородной связи может вызываться не только тепловым движением молекул среды, но также конформационными перестройками молекулярной структуры. Например, в одной конформации водородная связь не деформирована, а в другой — деформирована на угол  $\theta_C$ . В этом случае возникновение деформированного состояния водородной связи будет определяться активационным процессом перехода структуры из одной конформации в другую. Кинетическая схема, описывающая изменение заселенностей  $N_1$  и  $N_2$  конформационных состояний, соответственно с недеформированной и деформированной на угол  $\theta_C$  водородной связью, аналогична системе (6). Исходя из этого, для средней величины параметра  $\langle \delta(\vartheta_C) \rangle$  можно написать выражение

$$\langle \delta(\vartheta_C, t) \rangle = N_1 \delta_0 + N_2 \delta(\vartheta_C) = \delta(\vartheta_C) - N_1 (\delta(\vartheta_C) - \delta_0), \quad (32)$$

где временная эволюция с характерным временем релаксации  $\tau_r$  заселенности конформационного состояния с недеформированной водородной связью дается выражением, аналогичным (7):

$$N_1(t) = N_{10} \exp(-t / \tau_r) + (1 + K_C)^{-1} (1 - \exp(-t / \tau_r)). \quad (33)$$

Здесь  $K_C$  — константа равновесия процесса конформационного перехода, определяемая разностью свободной энергии  $\Delta G_C$  между соответствующими состояниями

$$K_C = \exp(-\Delta G_C / k_b T). \quad (34)$$

Если при изменении электронного состояния молекулярной системы меняется профиль поверхности потенциальной энергии вдоль конформационной координаты, то выражение (33) преобразуется в выражение, аналогичное (9):

$$N_1(t) = (1 + K_{C1})^{-1} \exp(-t / \tau_r) + (1 + K_{C2})^{-1} (1 - \exp(-t / \tau_r)), \quad (35)$$

где  $K_{C1}$  и  $K_{C2}$  — константы равновесия (34), характеризующие соответствующими разностями свободной энергии  $\Delta G_{C1}$  и  $\Delta G_{C2}$ .

Механизмы деформации водородной связи, обусловленные либрационными колебаниями молекул и конформационными переходами, существенным образом различаются между собой. Первый из них носит универсальный характер, имеет место в любых системах и вызывает любые по величине деформации водородной связи. В противоположность этому, конформационный ме-

ханизм имеет место только при условии существования подходящего конформационного перехода, а деформация водородной связи при этом происходит только на определенную величину — угол деформации  $\theta_c$ . Из-за недостатка места мы не будем проводить здесь подробный анализ конформационного механизма, а ограничимся рассмотрением только либрационного механизма деформации (31) с учетом теплового расширения среды (30).

## Анализ температурной зависимости величин $\tau$ , $\varphi$ и $\Delta\varphi$

Числовые значения времени протонной релаксации  $\tau$ , электростатического потенциала в заданной точке молекулярного пространства  $\varphi$  и изменение значения этого потенциала в процессе релаксации  $\Delta\varphi$  зависят от многих параметров. Обсудим роль этих параметров и вычленим наиболее критические из них.

**Время протонной релаксации  $\tau$ .** Числовое значение времени протонной релаксации  $\tau$ , согласно (8), (28)–(31), определяется параметрами  $\nu$ ,  $l$ ,  $\delta$ ,  $\alpha_b$ ,  $g$ ,  $u$ ,  $u_{ph}$  и  $T$ . Рассмотрим их последовательно.

Частота колебаний  $\nu$  протона в потенциальной яме соответствует частоте его валентных колебаний, и ее значения лежат в интервале  $(1,05-0,75) \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ , что хорошо определено экспериментально [6]. Амплитуда нулевых колебаний протона (см. (16)), следовательно, лежит в пределах  $0,098 \leq x_0 \leq 0,116 \text{ \AA}$ , и мы примем, что  $x_0 \approx 0,107 \text{ \AA}$ .

Длину ковалентной связи можно принять в качестве постоянной величины, равной  $l = 1 \text{ \AA}$ . Расстояние  $d$  между минимумами двухъямного потенциала можно оценить из данных по расстояниям  $R$  между электроотрицательными атомами, образующими водородную связь. Типичные значения  $R$  лежат в пределах от 2,7 до 3,1  $\text{ \AA}$ . Тогда расстояние  $d$  между минимумами потенциала заключено в пределах  $0,7 < d < 1,1 \text{ \AA}$  и, следовательно, параметр  $\delta_0 = 1/2d/x_0$  заключен в интервале  $3,3 < \delta_0 < 5,1$ . Для оценок будем принимать  $\delta_0 = 4$ .

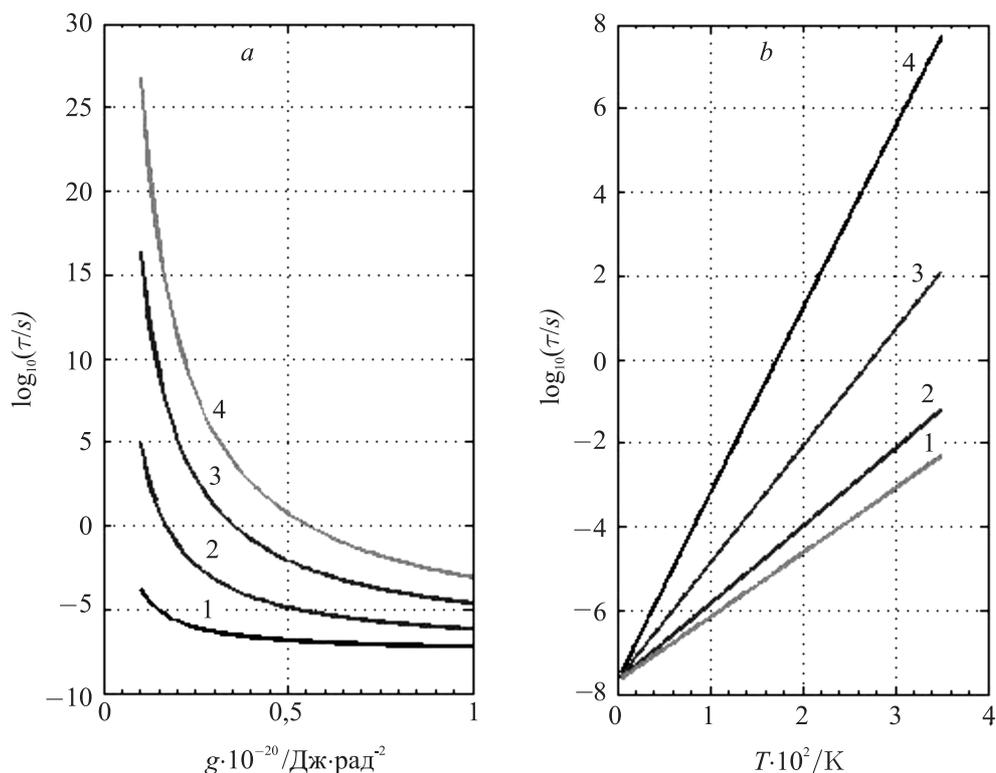
Линейный коэффициент теплового расширения водородной связи равен  $\alpha_t = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  по данным ЯМР высокого разрешения [8]. При изменении температуры от 0 до 300 К длина водородной связи увеличивается всего на 5 %. Однако, учитывая, что параметр  $\delta$  входит в показатель экспоненты (28), имеет смысл учесть этот эффект.

Параметр жесткости на изгиб водородной связи  $g$  является наименее определенной величиной. Числовую оценку по порядку величины этого параметра можно получить из спектроскопических данных о частотах крутильных и деформационных колебаний молекул, образующих водородную связь:  $g = I\omega^2$ , где  $I$  — момент инерции молекулы, частота  $\omega$  равна циклической частоте  $\omega_t$  крутильных или частоте  $\omega_\beta$  деформационных колебаний. Частоты крутильных колебаний лежат в пределах  $(27-9) \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ , а частоты деформационных колебаний  $\omega_\beta < 1,5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$  [6]. Широкие полосы соответствующих колебаний регистрируются во многих средах, например в воде. Используя значение момента инерции молекулы воды, для параметра  $g$  получим оценку  $10^{-21} \leq g \leq 10^{-19} \text{ Дж/рад}^2$  (или  $0,6 \cdot 10^{-2} \leq g \leq 0,6 \text{ эВ/рад}^2$ ).

Величина энергетического зазора  $u$  и энергия поглощаемых фононов  $u_{ph}$  также являются неопределенными величинами. Параметр  $u$  оказывает, однако, минорное влияние на значение времени релаксации. Действительно, согласно (8), при изменении  $u$  от 0 до  $\infty$  время  $\tau$  меняется всего в 2 раза. Поэтому мы отложим обсуждение этого важного параметра до рассмотрения величины электростатического потенциала, где этот параметр играет существенную роль. О величине  $u_{ph}$  сказать что-либо определенное достаточно трудно. Если будет выполнено условие  $u_{ph} \gg k_b T$ , то  $u_{ph}$  может оказаться критическим параметром. В этом случае процесс туннелирования протона будет практически заторможен. Однако, учитывая высокую спектральную плотность нормальных колебаний многоатомной молекулярной системы, можно допустить, что  $u_{ph} \sim k_b T$ . Поскольку мы оцениваем время релаксации только по порядку величины, такое допущение, как это будет видно из дальнейшего, является вполне разумным.

Последним параметром, анонсированным выше, является температура среды  $T$ . Температура является важным общим фактором, позволяющим проводить качественное сравнение расчетных и экспериментальных значений величин и на основании этого делать определенные выводы об адекватности применяемых допущений.

На рис. 3 представлены зависимости  $\log_{10}(\tau/c)$  от величины жесткости на изгиб  $g$  водородной связи ( $a$ ) и от температуры ( $b$ ). На рис. 3а кривые приведены для четырех значений температур: 1 — 30, 2 — 100, 3 — 200, 4 — 300 К. Из графиков видно, что время протонной релаксации  $\tau$  критическим образом зависит от жесткости изгиба водородной связи. Так, например, при температуре среды 300 К (кривая 4) изменение  $g$  на порядок вызывает изменения  $\tau$  на 30 порядков. Даже при температуре 30 К (кривая 1) время протонной релаксации меняется на несколько порядков величины. Таким образом, процесс протонной релаксации очень чувствителен к этому параметру водородной связи. На рис. 3б кривые представлены для четырех значений параметра  $g$ : 1 —  $1 \cdot 10^{-20}$ , 2 —  $0,8 \cdot 10^{-20}$ , 3 —  $0,5 \cdot 10^{-20}$ , 4 —  $0,3 \cdot 10^{-20}$  Дж/рад<sup>2</sup>. Из представленных графиков видно, что при изменении температуры от 5 до 350 К время протонной релаксации также меняется на много порядков. Так, например, при  $g = 0,3 \cdot 10^{-20}$  Дж/рад<sup>2</sup> (кривая 4) время релаксации меняется почти на 15 порядков. Чем больше жесткость связи, тем менее значительны изменения времени протонной релаксации (см. кривую 1 (рис. 3б)). Если жесткость связи будет порядка  $5 \cdot 10^{-20}$  Дж/рад<sup>2</sup>, то процесс релаксации, обусловленный изгибом водородной связи, будет практически заморожен. Основываясь на этих оценках, можно сказать, что наиболее критическим параметром является жесткость изгиба водородной связи  $g$ . Другим критическим параметром является температура среды  $T$ .



**Рис. 3.** Зависимости  $\log_{10}(\tau/c)$  (см. текст) от величины жесткости на изгиб  $g$  водородной связи ( $a$ ) и от температуры ( $b$ ): кривые представлены для четырех значений температур: 1 — 30, 2 — 100, 3 — 200, 4 — 300 К;  $b$  — кривые представлены для четырех значений параметра  $g$ : 1 —  $1 \cdot 10^{-20}$ , 2 —  $0,8 \cdot 10^{-20}$ , 3 —  $0,5 \cdot 10^{-20}$ , 4 —  $0,3 \cdot 10^{-20}$  Дж/рад<sup>2</sup>

**Электростатический потенциал  $\varphi$ .** Обратимся теперь к анализу величины электростатического потенциала (10) и (12). Значение электростатического потенциала в точке наблюдения в первую очередь зависит от величины парциального заряда протона  $e_p$ . Выше мы уже отмечали, что величина парциального заряда протона определяется распределением электронной плотности молекулы при образовании ковалентной связи между электроотрицательным атомом и атомом водорода. Из квантово-химических расчетов следует, что  $e_p$  может составлять от 0,3  $e$  до 0,5  $e$  ( $e$  — элементарный заряд). Для оценочных вычислений мы примем, что  $e_p = 0,4 e$ .

Геометрические параметры  $r_1$ ,  $r_2$  и угол  $\alpha$ , образуемый радиус-вектором  $r_1$  с линией недеформированной водородной связи, можно считать не зависящими от температуры, так как мы полагаем выполненным условие  $|r_{1,2}| \gg d$ , где  $d$  — расстояние между минимумами потенциала водородной связи (рис. 1). Эти параметры задаются структурой молекулярной системы и для данной структуры считаются постоянными. В связи с этим заметим, что водородные связи, входящие в ближайшее окружение центра связывания электрона, а также водородные связи, существующие в водных кластерах вблизи этого центра локализации, являются наиболее вероятными участниками релаксационного процесса. Ближайшим окружением центра локализации электрона будем считать структуру, входящую в сферическую область радиусом 15–20 Å, описанной из центра молекулы, на которой локализован электрон. Примем, что характерные расстояния от центра локализации электрона до протонов водородных связей лежат в пределах  $3 \leq |r| \leq 15$  Å. Угол  $\alpha$  (рис. 1) может быть любым. В связи с этим для числовых оценок можно взять среднее значение  $\langle \cos^2 \alpha \rangle = \frac{1}{2}$ .

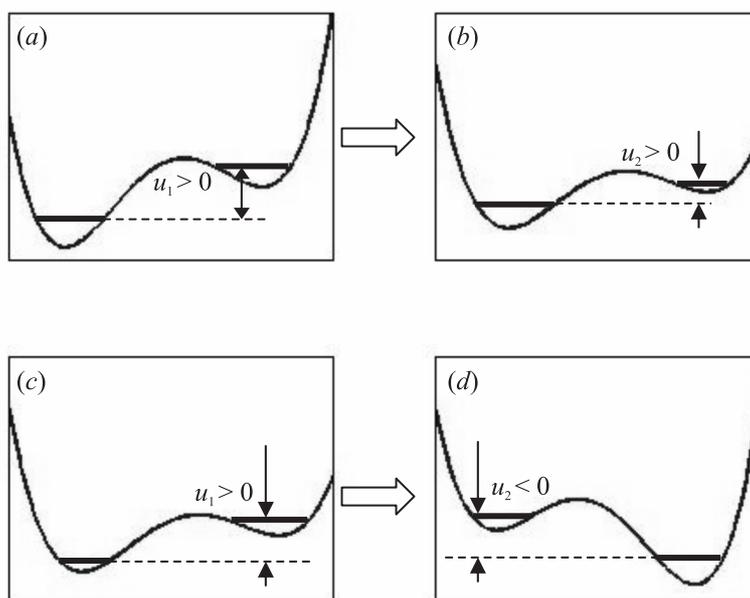
Диэлектрическая проницаемость среды  $\varepsilon$  является весьма важным параметром. При изучении биологических молекулярных систем под диэлектрической проницаемостью обычно понимают статическую диэлектрическую проницаемость. Ее значение полагают равным некоторой средней макроскопической величине, характеризующей конкретную среду. Например, для водных растворов ее принимают равной примерно 80, а для белковых или мембранных сред — 2–5. Между тем следует заметить, что биологические среды — это сильно неоднородные системы. Поэтому локальные значения  $\varepsilon$  могут существенно отличаться для разных областей системы. Кроме того, надо иметь в виду, что диэлектрическая проницаемость биологических сред, обусловленная ориентационным механизмом дипольной поляризации, обладает дисперсией в частотном диапазоне примерно от  $10^7$  до  $10^{12}$  Гц. Следовательно, для процессов, характерные времена протекания которых лежат в нано- или пикосекундном диапазоне, необходимо учитывать инерцию среды при формировании диэлектрического отклика. В силу того, что инерционные свойства среды зависят от температуры, и величина  $\varepsilon$  зависит от температуры. Таким образом,  $\varepsilon = \varepsilon(r, \omega, T)$ . В работе [19] было показано, что часть энергии реорганизации среды  $\lambda_o$  при электронном переносе в химических реакциях, компенсируется за счет релаксационного процесса установления статической диэлектрической проницаемости среды

$$\lambda_o = e^2 \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \left( \frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{2r_{12}} \right), \quad (36)$$

где  $\varepsilon_\infty$  — диэлектрическая проницаемость на больших частотах; которую часто полагают равной  $\varepsilon_\infty = n^2$ ,  $n$  — оптический показатель преломления среды, определяемый электронной поляризуемостью молекул;  $\varepsilon_s$  — статическая диэлектрическая проницаемость;  $r_1$  и  $r_2$  — радиусы двух реагирующих молекул,  $r_{12}$  — расстояние между центрами этих сферических молекул. Подробное обсуждение механизмов поляризации биологических сред выходит за рамки данной работы, т. к. требует специального рассмотрения. Здесь мы будем полагать диэлектрическую проницаемость постоянной величиной и для оценок примем  $\varepsilon = 4$ .

Наименее определенными параметрами, как мы уже отмечали выше, являются параметр  $u$ , характеризующий энергетическую разность состояний локализации протона в первом и втором минимумах двухъямного потенциала водородной связи (рис. 1). На рис. 4 представлены возможные варианты изменения профиля потенциальной поверхности молекулярной системы вдоль линии водородной связи при изменении электронного состояния системы.

Первый вариант соответствует переходу формы профиля (a) в форму (b) (рис. 4). При этом происходит сдвиг энергетических уровней, но уровень первой ямы после изменения электронного состояния системы остается ниже уровня второй ямы, т. е. разность энергий уровней  $u_1 > 0$  и  $u_2 > 0$ . Второй случай соответствует переходу формы профиля (c) в форму (d) (рис. 4). При этом энергетический уровень первой ямы после изменения электронного состояния системы сдвигается вверх относительно уровня второй ямы и располагается выше последнего, т. е. разность энергий уровней  $u_1 > 0$  и  $u_2 < 0$ . Такие изменения потенциала водородной связи приведут к изменению заселенностей ям относительно исходных значений, что описывается формулой (9). Числовые значения параметров  $u_1$  и  $u_2$  принципиально ничем не ограничены. Если  $|u_{1,2}| \gg k_b T$ , то это означает, что практически имеет место одноямный потенциал водородной связи. Заметные вариации электростатического потенциала (10) будут наблюдаться только при условии  $|u_2| < 0,5$  эВ, причем начальные условия, т. е. значения  $|u_1|$ , могут быть любыми.

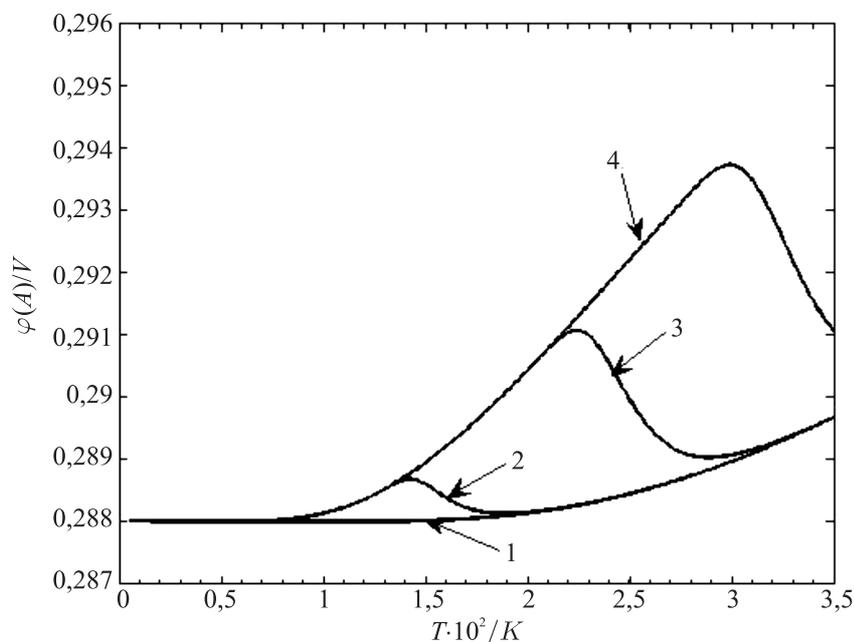


**Рис. 4.** Схема, иллюстрирующая возможные изменения профиля поверхности потенциальной энергии молекулярной системы вдоль линии водородной связи, при изменении электронного состояния системы

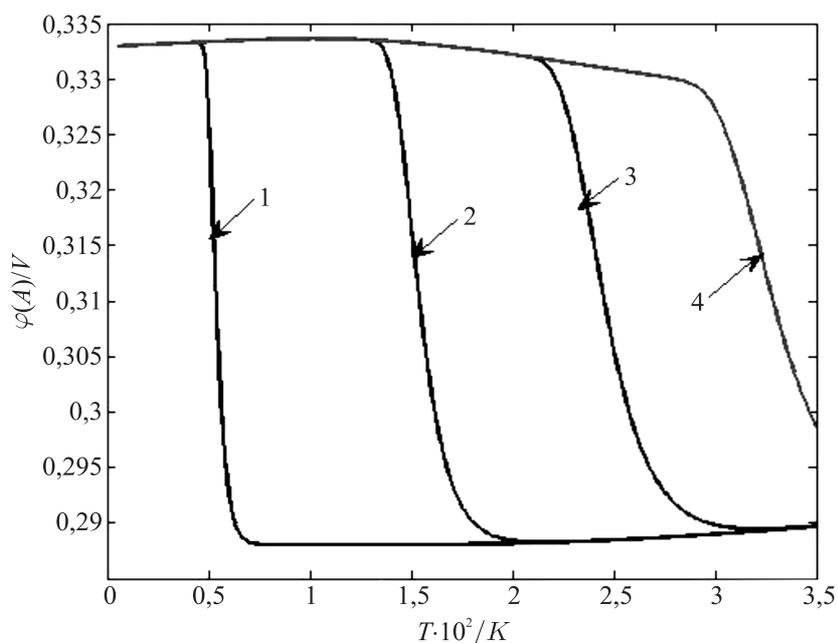
Проиллюстрируем на ряде примеров характер температурной зависимости вариаций электростатического потенциала в точке наблюдения. На рис. 5 приведена иллюстрация температурной зависимости электростатического потенциала  $\varphi(A)$  в точке наблюдения  $A$ , находящейся на расстоянии  $5 \text{ \AA}$  от протона водородной связи (угол  $\alpha = 30^\circ$ ).

На рис. 6 приведена иллюстрация температурной зависимости электростатического потенциала  $\varphi(A)$  в той же точке наблюдения  $A$ , но для второго варианта изменения профиля потенциала вдоль линии водородной связи, соответствующего переходу (c)  $\rightarrow$  (d) (рис. 4):  $u_1 = 0,1 \text{ эВ} \rightarrow u_2 = -0,05 \text{ эВ}$ . Время жизни электрона на центре связывания, ограничивающее временной интервал, в течение которого происходит процесс протонной релаксации,  $\tau_e = 0,1 \text{ с}$ . Различные кривые, также как и на рис. 5, соответствуют различным значениям жесткости изгиба водородной связи  $g$ :  $1 - g = 0,1 \cdot 10^{-20}$ ,  $2 - g = 0,3 \cdot 10^{-20}$ ,  $3 - g = 0,5 \cdot 10^{-20}$ ,  $4 - g = 0,7 \cdot 10^{-20} \text{ Дж/рад}^2$ . В отличие от первого варианта (рис. 5), здесь наблюдается монотонное уменьшение потенциала с ростом температуры, обусловленное увеличением времени протонной релаксации с ростом температуры. Аналогично первому варианту, при низких температурах, когда деформация водородной связи незначительна, кривые, соответствующие различным значениям  $g$ , совпадают, что соответствует быстрой протонной релаксации. При повышении температуры деформация водородной связи увеличивается, и тем значительнее, чем меньше  $g$ . Когда деформация водородной связи достигает критического

уровня, процесс протонной релаксации замедляется. Этому соответствует переход к кривым для малых значений  $g$ . Таким образом, чем более жесткой является водородная связь, тем в более широком температурном диапазоне значение потенциала будет сохранять примерно постоянное значение. Насколько резким будет переход к случаю сильной деформации связи, зависит от соотношения  $u_1$  и  $u_2$ .

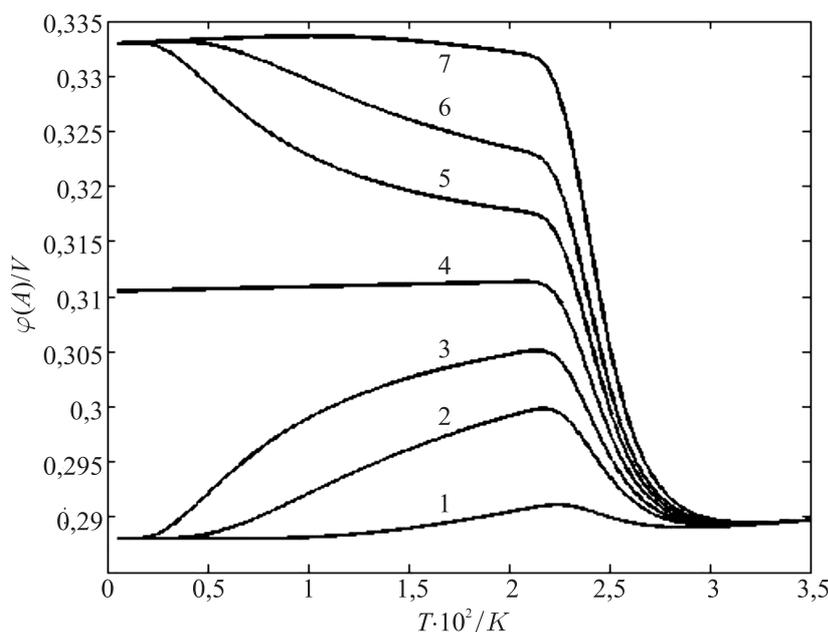


**Рис. 5.** Иллюстрация температурной зависимости электростатического потенциала  $\varphi(A)$  в точке наблюдения  $A$  для первого варианта изменения профиля потенциала водородной связи (рис. 4а, б)



**Рис. 6.** Иллюстрация температурной зависимости электростатического потенциала  $\varphi(A)$  в точке наблюдения  $A$  для второго варианта изменения профиля потенциала вдоль линии водородной связи, соответствующему переходу  $(c) \rightarrow (d)$  (рис. 4)

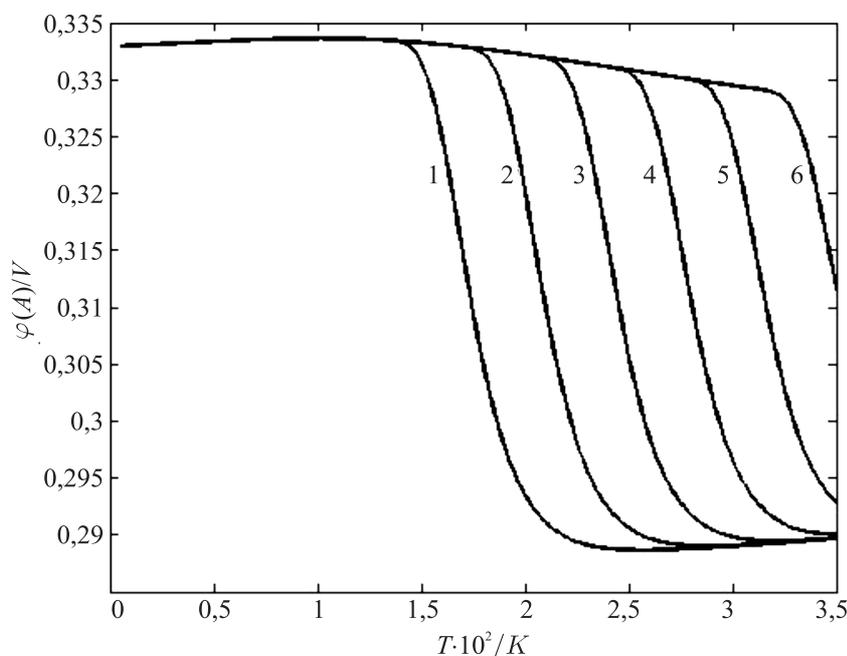
На рис. 7 представлена иллюстрация температурной зависимости потенциала  $\varphi(A)$  в той же точке наблюдения  $A$  при  $g = 0,5 \cdot 10^{-20}$  Дж/рад<sup>2</sup>. Кривые представлены для различных соотношений между величинами  $u_1$  и  $u_2$ . Для всех кривых величина  $u_1$  остается постоянной, равной  $u_1 = 0,1$  эВ, а величина  $u_2$  меняется в интервале от  $-0,05$  до  $+0,05$  эВ: 1 –  $u_2 = 0,05$ , 2 –  $u_2 = 0,02$ , 3 –  $u_2 = 0,05$ , 4 –  $u_2 = 0$ , 5 –  $u_2 = -0,01$ , 6 –  $u_2 = -0,02$ , 7 –  $u_2 = -0,05$  эВ. Из рис. 7 видно, что в области низких температур, до температуры резкого спада, кривые практически симметричны относительно кривой 4. Это есть следствие проявления симметрии соотношения между величинами  $u_1$  и  $u_2$ . После достижения температуры, соответствующей сильной деформации водородной связи (для данной величины  $g$  — это примерно 230 К), ход всех кривых становится одинаковым. Это является результатом замедления процесса протонной релаксации, т. е. значительного возрастания времени релаксации  $\tau$  (см. (рис. 3)).



**Рис. 7.** Иллюстрация температурной зависимости электростатического потенциала  $\varphi(A)$  в точке наблюдения  $A$ , находящейся на расстоянии  $5 \text{ \AA}$  от протона водородной связи (угол  $\alpha = 30^\circ$ ),  $g = 0,5 \cdot 10^{-20}$  Дж/рад<sup>2</sup>. Кривые представлены для различных соотношений между величинами  $u_1$  и  $u_2$ . Для всех кривых величина  $u_1$  остается постоянной, равной  $u_1 = 0,1$  эВ, а величина  $u_2$  меняется в интервале от  $-0,05$  до  $+0,05$  эВ: 1 –  $u_2 = 0,05$  эВ, 2 –  $u_2 = 0,02$  эВ, 3 –  $u_2 = 0,05$  эВ, 4 –  $u_2 = 0$  эВ, 5 –  $u_2 = -0,01$  эВ, 6 –  $u_2 = -0,02$  эВ, 7 –  $u_2 = -0,05$  эВ

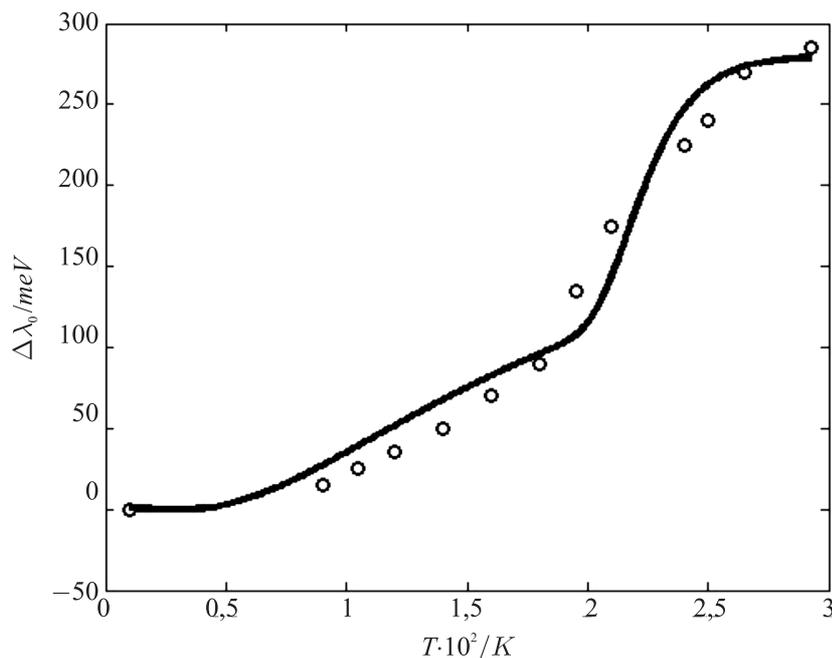
Интересным аспектом температурного хода изменения потенциала  $\varphi(T)$  в процессе протонной релаксации является изменение значения температуры резкого перехода в зависимости от времени жизни электрона на центре связывания  $\tau_e$ . Это время, как мы уже отмечали, ограничивает временной интервал, в течение которого протекает процесс протонной релаксации. В силу того, что характерное время процесса протонной релаксации  $\tau$  само зависит от температуры, причем оно увеличивается с возрастанием температуры (см. рис. 3b), то при достаточно высокой температуре за ограниченный промежуток времени процесс релаксации может не успеть завершиться. На рис. 8 представлена иллюстрация температурной зависимости электростатического потенциала  $\varphi(T)$  при различных временах жизни электрона на центре связывания  $\tau_e$ . Точка наблюдения  $A$  находится на расстоянии  $5 \text{ \AA}$  от протона водородной связи (угол  $\alpha = 30^\circ$ ),  $g = 0,5 \cdot 10^{-20}$  Дж/рад<sup>2</sup>. Кривые представлены для второго варианта изменения профиля потенциала вдоль линии водородной связи, соответствующего переходу  $(c) \rightarrow (d)$  (рис. 4):  $u_1 = 0,1$  эВ  $\rightarrow u_2 = -0,05$  эВ. Кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6 отвечают следующим значениям времени  $\tau_e$ :  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ , 1, 10,  $10^2$  с. Такой

ход кривых обусловлен соотношением между временем жизни электрона на центре связывания  $\tau_e$  и временем протонной релаксации  $\tau$ , которое также зависит от температуры. Например, если температура системы составляет 250 К, то полная релаксация произойдет за время, равное примерно 1 с. Соответственно, если при этой температуре время  $\tau_e < 1$  с, то система не достигнет равновесного состояния в смысле протонной релаксации, и, следовательно, значение электростатического потенциала в точке  $A$  не достигнет своего максимального значения.



**Рис. 8.** Иллюстрация температурной зависимости электростатического потенциала  $\varphi(A)$  при различных временах жизни электрона на центре связывания  $\tau_e$ . Точка наблюдения  $A$  находится на расстоянии  $5 \text{ \AA}$  от протона водородной связи (угол  $\alpha = 30^\circ$ ),  $g = 0,5 \cdot 10^{-20} \text{ Дж/рад}^2$ . Кривые представлены для второго варианта изменения профиля потенциала вдоль линии водородной связи, соответствующему переходу  $(c) \rightarrow (d)$  (рис. 4):  $u_1 = 0,1 \text{ эВ} \rightarrow u_2 = -0,05 \text{ эВ}$ . Время жизни  $\tau_e$  электрона на центре связывания ограничивает временной интервал, в течение которого протекает процесс протонной релаксации. Кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6 соответствуют следующим значениям времени  $\tau_e$ :  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ , 1, 10,  $10^2$  с

**Температурная зависимость разности свободной энергии  $\Delta G$  реакции (1).** Электростатический потенциал  $\varphi(A)$ , создаваемый молекулярным окружением в области локализации электрона, вносит определенный вклад в энергетическое состояние системы, сдвигая электронные энергетические уровни. Это отражается как на величине окислительно-восстановительного потенциала системы, так и на величине разности свободной энергии  $\Delta G$  молекулярных процессов. Одним из таких процессов является реакция рекомбинации  $P^+Q_A^- \rightarrow PQ_A$ , связанная с переносом электрона от первичного хинона на димер бактериохлорофилла в фотосинтетическом РЦ *Rhodobacter sphaeroides*. Характер температурной зависимости этой реакции, как было отмечено во введении, невозможно объяснить на основании традиционных теоретических представлений. Для получения согласия между экспериментальными и расчетными значениями необходимо привлекать дополнительные предположения: либо энергия реорганизации  $\lambda$ , сопровождающая этот процесс, либо разность свободной энергии  $\Delta G$  этого процесса, сами зависят от температуры. Авторы работ, посвященных исследованию этого вопроса, например [21, 23], отмечают, что из экспериментальных данных невозможно однозначно определить, какой именно параметр меняется —  $\lambda$  или  $\Delta G$ .



**Рис. 9.** Кривая фитирования функцией (13) экспериментальных данных по температурной зависимости энергии реорганизации среды [Ortega], которая получается при следующих значениях параметров:  $|\mathbf{r}_1| = 3.5 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0 \text{ рад}$ ,  $\varepsilon = 3.5$ ,  $\nu = 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ,  $\tau_e = 0.05 \text{ с}$ ,  $g = 0.5 \cdot 10^{-20} \text{ Дж/рад}^2$ ,  $u_1 = 0.5 \text{ эВ}$ ,  $u_2 = -0.018 \text{ эВ}$

Обратимся к формуле (13), которая описывает изменение энергии  $w$  электростатического взаимодействия электрона, локализованного в точке  $A$ , с парциальным зарядом протона водородной связи. Используя формулы (12), (28)–(31) и значения соответствующих параметров, можно рассчитать сдвиг электронного энергетического уровня системы, обусловленного этим взаимодействием. Сдвиг электронного энергетического уровня означает изменение редокс (среднеточечного) потенциала системы, т. е. изменение  $\Delta G$  реакции. Так как  $\Delta\varphi(A)$  зависит от температуры, то и  $\Delta G$  зависит от температуры. На рис. 9 представлена кривая изменения  $\Delta G$  от температуры при следующих значениях параметров:  $|\mathbf{r}_1| = 3.5 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0 \text{ рад}$ ,  $\varepsilon = 3.5$ ,  $\nu = 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ,  $\tau_e = 0.05 \text{ с}$ ,  $g = 0.5 \cdot 10^{-20} \text{ Дж/рад}^2$ ,  $u_1 = 0.5 \text{ эВ}$ ,  $u_2 = -0.018 \text{ эВ}$ . При этом учтено, что хинон  $Q_A$  образует две водородные связи, который мы считаем практически одинаковыми [5]. На этом рисунке кружками указаны значения энергии реорганизации, полученные на основании анализа экспериментальных данных по скорости реакции рекомбинации [21]. В связи с этим ось ординат на рис. 9 обозначена  $\Delta\lambda_0$  (см. ниже). Как видно из рисунка, наблюдается хорошее качественное соответствие расчетных и экспериментальных значений.

## Обсуждение результатов

Выше мы рассмотрели один из возможных механизмов релаксации молекулярной системы, который обусловлен перераспределением протонов между двумя устойчивыми положениями в двухъямном потенциале водородной связи. Это перераспределение происходит при изменении параметров двухъямного потенциала, которое вызывается изменением электронного состояния молекулярной системы. Особенностью процесса перераспределения является то, что он осуществляется благодаря туннельному переносу протонов вдоль линии связей и его эффективность существенно зависит от деформации изгиба водородной связи, т. к. изгиб водородной связи приводит к увеличению эффективного расстояния между минимумами двухъямного потенциала.

При повышении температуры деформация изгиба водородных связей увеличивается из-за интенсификации теплового движения атомов среды. Благодаря этому резко уменьшается эффективность процесса перераспределения протонов. Следовательно, при повышении температуры данный релаксационный процесс замедляется, поскольку в отличие от активационного он обусловлен туннельным переносом протона вдоль линии водородной связи.

Перераспределение протонов на линиях водородных связей приводит к изменению создаваемого ими электростатического потенциала в области локализации электрона. Большую роль здесь играют протоны водородных связей, непосредственно образуемых структурным центром локализации электрона с окружением. Так, в РЦ *Rhodobacter sphaeroides* первичный хинон  $Q_A$  образует две водородные связи с белковым окружением [5]. Расстояние от атома кислорода хинона до протона, локализованного в дальнем потенциальном минимуме, составляет 1,9 Å для водородной связи, образуемой хиноном с гистидином (His(M219)), и 2,05 Å — в водородной связи с дипептидом (Asn(259)-Ala(M260)) [12]. Более удаленные водородные связи, например, в водных кластерах [10], расположенных вблизи центра локализации электрона, также могут вносить определенный вклад. Величина вариации электростатического потенциала зависит от ориентации водородной связи относительно центра локализации электрона. Наибольший эффект будет от водородной связи радиальной ориентации, т. к. в этом случае один из минимумов двухъямного потенциала водородной связи располагается ближе к данному центру на величину, равную расстоянию между минимумами этого потенциала.

Наиболее важным фактором, определяющим величину эффекта, является изменение формы профиля потенциала водородной связи при изменении электронного состояния системы, т. е. изменения профиля, вызываемые появлением или исчезновением электрона в области локализации. При появлении электрона в области локализации (восстановление акцептора) наиболее вероятным изменением формы профиля потенциала водородной связи будет углубление ближайшего к центру локализации минимума двухъямного потенциала (рис. 4). Такой вариант изменения профиля был рассмотрен при исследовании температурной зависимости энергии реорганизации, представленной на рис. 9. Вместе с тем нельзя исключать и другие варианты, упомянутые выше. В зависимости от реализуемого варианта равновесное значение редокс потенциала системы будет либо выше, либо ниже начального значения. От этого также зависит ход температурной кривой  $\varphi(T)$ . Как видно из рис. 5, ход этой кривой может быть немонотонным с сохранением общей слабой тенденции к возрастанию потенциала с ростом температуры. Другой вариант приводит к ходу температурной кривой, представленной на рис. 6, где наблюдается достаточно резкий спад при сохранении практически постоянной величины потенциала вне области температуры резкого перехода.

Изменение электростатического потенциала в области локализации электрона, обусловленное перераспределением протонов в двухъямном потенциале водородных связей, вызывает сдвиг электронного энергетического уровня системы. С одной стороны, такой сдвиг энергетического уровня можно трактовать как изменение редокс потенциала системы, т. е. как изменение свободной энергии данного электронного состояния. С другой стороны, его можно отнести к энергии реорганизации среды, обусловленной высокочастотными колебательными модами. Действительно, частота колебаний протона, локализованного в одном из минимумов двухъямного потенциала водородной связи, составляет примерно  $10^{14} \text{ с}^{-1}$  ( $\sim 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ). При изменении электронного состояния системы происходит туннельный перенос протона в новое равновесное положение. Следовательно, описанный выше процесс релаксации заселенности состояний протона в двухъямном потенциале водородных связей можно рассматривать как релаксационный процесс реорганизации протонной подсистемы полной ядерной системы молекулярной структуры. В силу высокой частоты осцилляций протона и большого смещения его равновесного положения ( $\sim 0,6\text{--}0,8 \text{ Å}$ ) энергия реорганизации может иметь существенную величину. Если при изменении электронного состояния системы заселенности двухъямного потенциала меняются по схеме  $(n_1(0)=1, n_2(0)=0) \Rightarrow (n_1(\infty)=0, n_2(\infty)=1)$ , то энергия реорганизации может превысить 13 эВ. Однако если гипер-

поверхность потенциальной энергии молекулярной системы меняется не столь кардинальным образом, то энергия реорганизации будет существенно меньше.

Температурная зависимость энергии реорганизации, представленная на рис. 9, соответствует температурной зависимости изменения электростатического потенциала в области локализации электрона, представленной на рис. 6. Из рис. 6 следует, что абсолютная величина энергии электростатического взаимодействия протонов водородных связей с избыточным электроном  $w = |-e\varphi(T)|$  уменьшается с ростом температуры. Это означает, что понижается редокс потенциал системы (повышается ее электронный энергетический уровень). Вследствие этого возрастает величина разности свободной энергии  $-\Delta G$  реакции рекомбинации (1).

Если верна интерпретация энергии реорганизации, описанная выше, то при этом будет возрастать и энергия реорганизации  $\lambda$ , т. к. увеличивается среднее расстояние между равновесными положениями протонов на линиях водородных связей. Могут ли обе эти величины одновременно возрастать? В данном случае, видимо, корректно говорить только об увеличении  $\Delta G$ , т. к. она прямо связана с электростатическим взаимодействием, а энергию реорганизации полагать постоянной величиной, принимая, что деформация водородной связи сказывается только на величине времени релаксации. Хотя, стоит заметить, что, как отмечают авторы [21, 23], достоверно можно говорить только об изменении суммы  $(\Delta G + \lambda)$ . Тем не менее, на рис. 9 для оси ординат мы ввели обозначение энергии реорганизации, следуя тому, что эмпирические значения [21] соответствуют этой величине.

Существует некоторая неопределенность и неоднозначность в интерпретации самой энергии реорганизации. Например, авторы работы [там же], с одной стороны, отмечают следующее. Если допустить, что взаимодействие, которое стабилизирует состояние с разделенными зарядами, увеличивается с понижением температуры, то тогда должно иметь место уменьшение  $\lambda$  и увеличение  $-\Delta G$ . С другой стороны, эти же авторы говорят, что данные их экспериментов можно фитировать с помощью стандартной теории, если использовать только одну нормальную моду  $1\ 600\ \text{см}^{-1}$  при допущении, что  $\lambda$  уменьшается на несколько сотен мэВ с повышением температуры. Напомним, что экспериментальные точки, представленные на рис. 9, полученные в работе [там же], соответствуют двухмодовому приближению теории [15], где энергия реорганизации увеличивается с ростом температуры.

Механизм протонной релаксации водородных связей, представленный в данной работе, соответствует взаимодействию, которое усиливает стабилизацию электрона на центре связывания с понижением температуры. Если допустить, что данная релаксация связана с реорганизацией среды, то энергия реорганизации должна уменьшаться с понижением температуры (рис. 9). Это обусловлено тем, что рассмотренный процесс релаксации включает в себя туннельный перенос протона вдоль линии водородной связи, а не только активационный, как это обычно подразумевается для релаксационных процессов.

При получении кривой, представленной на рис. 9, мы рассмотрели две водородные связи, полагая их идентичными. В действительности, водородные связи, образуемые молекулой хинона  $Q_A$  с окружением, являются не совсем одинаковыми [12]. Другие водородные связи, имеющие место в молекулярной системе, также могут сильно различаться между собой. Учет этого обстоятельства приведет к тому, что будет иметь место распределение времен протонной релаксации в различных водородных связях. Это, в свою очередь, приведет к некоторой коррекции температурного хода кривой электростатического потенциала (3), т. к. в этом случае он будет представляться в виде суммы  $\Phi(A, t) = \sum_j \varphi_j(A, t)$ , где  $\varphi_j(A, t)$  — потенциал (3) для  $j$ -й водородной связи. Такие водородные связи и их параметры должны быть определены из структуры конкретной молекулярной системы. Если эти связи будут иметь двухъямный профиль потенциальной энергии вдоль линии связи, то будет иметь место механизм релаксации, приводящий к равновесному значению электростатический потенциал в данной области молекулярного пространства, который представлен в данной работе.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований: проект 07-04-00212.

## Список литературы

1. Горбач В. В., Лукашев Е. П., Нокс П. П., Комаров А. И., Кононенко А. А., Верхотуров В. Н., Петров Э. Г., Рубин А. Б. Кинетика ион-радикальной рекомбинации между бактериохлорофиллом и первичным хинонным акцептором в фотосинтетических реакционных центрах // Изв. АН СССР. Сер. Биол. 1986. Т. 31. С. 11–23.
2. Красильников П. М., Нокс П. П., Лукашев Е. П., Пащенко В. З., Чурбанова И. Ю., Шайтан К. В., Рубин А. Б. Ускорение реакции рекомбинации фотоокисленного бактериохлорофилла и восстановленного первичного хинона в реакционных центрах *Rb. Sphaeroides* при  $T \gg 300$  К // ДАН. 2000. Т. 375, № 6. С. 828–830.
3. Красильников П. М., Нокс П. П., Пащенко В. З., Ренгер Г., Рубин А. Б. Влияние релаксационных процессов на температурную зависимость скорости восстановления фотоокисленного бактериохлорофилла от первичного хинона в реакционных центрах *Rhodobacter sphaeroides* // Биофизика. 2002. Т. 47, № 3. С. 474–481.
4. Красильников П. М., Баитовый Д., Нокс П. П., Пащенко В. З. Система водородных связей реакционных центров *Rhodobacter sphaeroides* как регуляторный фактор температурной зависимости скорости рекомбинации фотоокисленного бактериохлорофилла и первичного хинонного акцептора // Биофизика. 2004. Т. 49, № 5. С. 822–828.
5. Красильников П. М., Мамонов П. А. Влияние водородных связей на энергетическое состояние макромолекул в процессе электронного транспорта // Биофизика. 2006. Т. 51, № 2. С. 267–273.
6. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. 462 с.
7. Allen J. P., Feher G., Yeates T. O., Komiyama H., Rees D. C. Structure of the reaction center from *Rhodobacter sphaeroides* R-26 // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1987. Vol. 84, P. 5730–5734 & P. 6162–6166; 1988. Vol. 85. P. 8487–8491.
8. Cordier F., Grzesiek S. Temperature — dependence of protein hydrogen bond properties as studied by high-resolution NMR // J. Mol. Biol. 2002. Vol. 715. P. 739–752.
9. Deisenhofer J., Epp O., Miki K., Huber R., Michel H. X-ray structure analysis of a membrane protein complex. Electron density map at 3 Å resolution and a model of the chromophores of the photosynthetic reaction center from *Rhodospseudomonas viridis* // J. Mol. Biol. 1984, Vol. 180, P. 385–389.
10. Ermler U., Fritzsche G., Michel H. Crystal structure of the reaction centre from *Rhodobacter sphaeroides* to 2.65 Å: Cofactors and Protein-Cofactor Interactions // Structure. 1994. Vol. 2. P. 925–936.
11. Feher G., Allen J. P., Okamura M. Y., Rees D. C. Structure and function of bacterial photosynthetic reaction centers // Nature. 1989. Vol. 339. P. 111–116.
12. Flores M., Isaacson R., Abresch E., Calvo R., Lubitz W., Feher G. Protein — cofactor interactions in bacterial reaction centers from *Rhodobacter sphaeroides* R-26: II. Geometry of the hydrogen bonds to the primary Quinone  $Q_A^-$  by  $^1\text{H}$  and  $^2\text{H}$  ENDOR spectroscopy // Biophys. J. 2007. Vol. 92. P. 671–682.
13. Haffa A. L. M., Lin S., Katilius E., Williams J. C., Taguchi A. K. W., Allen J. P., Woodbury N. W. The dependence of the initial electron-transfer rate on driving force in *Rhodobacter sphaeroides* reaction centers // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. P. 7376–7384.
14. Hales B. J. Temperature dependence of the rate of electron transport as a monitor of protein motion // Biophys. J. 1976. Vol. 16. P. 471–480.
15. Jortner J. Dynamics of electron transfer in bacterial photosynthesis // Biochim. Biophys. Acta. 1980. Vol. 594. P. 193–230.
16. Krasilnikov P. M., Mamonov P. A., Knox P. P., Paschenko V. Z., Rubin A. B. The influence of hydrogen bonds on electron transfer rate in photosynthetic RCs // Biochim. Biophys. Acta. 2007. Vol. 1767. P. 541–549.

17. *Lin I.-J., Gebel E. B., Machonkin T. E., Westler W. M., Markley J. L.* Changes in hydrogen-bond strengths explain reduction potentials in 10 rubredoxin variants // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2005. Vol. 102. P. 14581–14586.
18. *Lin X., Murchison H. A., Nagarajan V., Parson W. W., Allen J. P., Williams J. C.* Specific alteration of the oxidation potential of the electron donor in reaction centers from *Rhodobacter sphaeroides* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1994. Vol. 91. P. 10265–10269.
19. *Marcus R. A., Sutin N.* Electron transfers in chemistry and biology // *Biochim. Biophys. Acta.* 1985. Vol. 811. P. 265–322.
20. *McMahon B. H., Muller J. D., Wright C. A., Nienhaus G. U.* Electron transfer and protein dynamics in the photosynthetic reaction center // *Biophys. J.* 1998. Vol. 74. P. 2567–2587.
21. *Ortega J. M., Mathis P., Williams J. C., Allen J. P.* Temperature dependence of the reorganization energy for charge recombination in the reaction center from *Rhodobacter sphaeroides* // *Biochemistry.* 1996. Vol. 35. P. 3354–3361.
22. *Rautter J., Landzian F., Schulz C., Fetsch A., Kuhn M., Lin X., Williams J. C., Allen J. P., Lubitz W.* ENDOR studies of the primary donor cation radical in mutant reaction centers of *Rhodobacter sphaeroides* with altered hydrogen-bond interaction // *Biochemistry.* 1995. Vol. 34. P. 8130–8143.
23. *Schmid R., Labahn A.* Temperature and free energy dependence of the direct charge recombination rate from the secondary quinone in bacterial reaction centers from *Rhodobacter sphaeroides* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. P. 2928–2936.
24. *Sussmann J. P.* Phonon induced tunneling of ions in solids // *Phys. Kondens. Materie.* 1964. Vol. 2. P. 146–160.
25. *Yang X., Niu S., Ichiye T., Wang L.-S.* Direct measurement of the hydrogen-bonding effect on the intrinsic redox potentials of [4Fe-4S] cubane complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 15790–15794.
26. *Zundel G.* Proton polarizability of hydrogen bonds and proton transfer processes, their role in electrochemistry and biology. Institute fur Physikalische Chemie der Universitat Munchen, 1997. 250 p.