

## **ПРОТЯЖЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В БЕЛКАХ**

**Н. К. Балабаев, В. Д. Лахно, А. М. Молчанов**

**Научно-исследовательский вычислительный центр АН СССР, Пущино**

**Б. П. Атанасов (НРБ)**

**Развит новый подход к проблеме электронных состояний в белковых макромолекулах. На основе модели "dielectric cavity" для белковой глобулы рассмотрены протяженные электронные состояния, в**

Формирование которых основной вклад вносит поле поляризации белковой макромолекулы. В растворах белков размер таких протяженных состояний может быть сравним с размером белковой глобулы. Обсуждается возможная роль таких состояний в процессах переноса заряда в биомакромолекулах. Вычислены электронные энергии для основного и первого возбужденного самосогласованных состояний. Найдены характерные значения предсказываемых энергий полос поглощения и люминесценции:  $\approx 1000$  нм для полосы поглощения для основного состояния и  $\approx 2000$  нм для люминесценции для возбужденного состояния. Обсуждаются различные способы экспериментального наблюдения таких состояний.

### 1. Введение.

Проблема электронного переноса на большие расстояния является одной из центральных проблем молекулярной биологии. В настоящее время факт переноса электрона на большие расстояния в биологических системах является достаточно хорошо установленным. Теоретические исследования в этой области были стимулированы работой /1/, в которой измерялась температурная зависимость скорости электронного переноса от цитохрома с к хлорофиллу. Одним из возможных механизмов такого переноса согласно господствующей в настоящее время точке зрения является многотуннельный перенос с однозначно идентифицируемыми экспериментально интермедиатами /2/. Теоретические основы электронного переноса применительно к биологическим системам заложены в работах Ферстера /3, 4/, Маркуса /5/, Джортнера /6/, Хопфилда /7, 8/, теоретической основой которых, в свою очередь, являются представления о безызлучательном переносе электрона в конденсированных средах, развитые впервые в работах Пекара /9/, Хуана и Риса /10/. Центральным моментом, играющим важную роль для дальнейшего развития представлений о переносе электрона в биологических системах, является то обстоятельство, что исходным для теории безызлучательного переноса электрона было представление о полярных состояниях в конденсированных системах. Именно "полярный" гамильтониан является исходным в работах /9, 10/. Поэтому результаты современного развития теории полярона в конденсированных системах могут быть использованы для расширения представлений об электронных состояниях и электронном переносе в биологических системах.

В наиболее общем виде представление о поляроне может быть получено на основании картины, в которой электрон, помещенный в полярную среду, переходит в автолокализованное состояние, в котором он не образует химических связей с атомами среды. Такое состояние можно представить как захват электрона поляризационной потенциальной ямой, образованной индуцированной электроном поляризацией окружающих его молекул среды /9/. На основании этих представлений были получены новые результаты /11,12/, согласно которым существует не одно, а целый набор дискретных поляронных состояний, каждому из которых соответствует своя потенциальная яма, самосогласованная с состоянием электрона, захваченного этой потенциальной ямой. Одним из принципиально важных выводов этих работ является тот факт, что уже первое возбужденное самосогласованное поляронное состояние оказывается состоянием большого радиуса, в область возбуждения которого включены (в случае воды, амиака и других полярных жидкостей)  $\approx 10^3 + 10^4$  и более молекул среды. Эти результаты также приводят к необходимости критически проанализировать проблему переноса электрона на большие расстояния, а именно, изучить возможную роль и следствия, вытекающие из возможности образования таких состояний большого радиуса в биологических системах. Ниже наше рассмотрение будет ограничено исследованием таких состояний в белковых макромолекулах. Будет показано, что введение представлений о состояниях большого радиуса электрона приводит к многочисленным новым результатам. Сам факт существования таких состояний приводит к выводу о возможности появления новых типов поглощения и люминесценции в растворах глобулярных белков. В случае сферически симметричных белков с акцептором электрона, расположенным в центре глобулы, из условия образования возбужденного поляронного состояния большого радиуса вытекает изотропность бинарных химических реакций при фотовозбуждении.

В настоящей статье мы хотим согласовать представления физики поляронов в конденсированных средах с представлениями о поляронных свойствах белковых макромолекул. Будут сформулированы простейшие математические модели поляронных состояний в белках и обсуждены некоторые следствия, вытекающие из этих моделей.

## 2. Континуальная модель.

Для введения представлений об электронных состояниях большого

радиуса в белковых макромолекулах в глобулярных состояниях необходимо подробно обсудить обоснование континуальных представлений этих объектов. Для дальнейшего важно обсудить иерархию возникающих здесь континуальных моделей. Представление о белковых макромолекулах, принимающих в растворах сферическую форму, как о включенных в раствор микроФазах, было введено в /13/ на основании гидрофобных свойств белка. В свою очередь, развитие электростатических моделей белковых глобул /14, 15/ привело к их иерархии. На рис.1 показана простейшая электростатическая модель белковой глобулы - модель диэлектрической полости. В модели диэлектрической полости принимается  $\epsilon_1 < \epsilon_0$ , что соответствует ситуации низкого значения статической диэлектрической проницаемости белковой среды по сравнению с сильно полярной средой растворителя. Подчеркнем, что в рамках такой простейшей модели белка удается качественно объяснить многочисленные эксперименты по переносу белков и электрофорезу /16/. Модель трехслойной глобулы, изображенная на рис.2, соответствует учету вкладов в диэлектрическую проницаемость в области  $R_1 < r < R_2$  полярных аминокислотных остатков, проникновения молекул воды в поверхностный слой, неровностей поверхности и т.п. Будем предполагать область  $r < R_1$  непроницаемой для молекул растворителя. В этой модели  $\epsilon_1 < \epsilon_2 < \epsilon_0$ . Физические величины диэлектрических проницаемостей могут быть взяты из опыта:  $\epsilon_1 \approx 4$  соответствует диэлектрической проницаемости

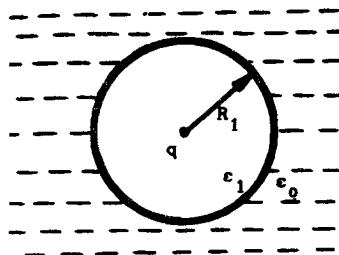


Рис. 1. Двухслойная модель белковой глобулы.

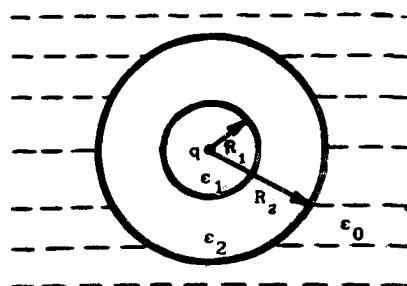


Рис. 2. Трехслойная модель белковой глобулы.

NN-диметилацетамида-мономерного аналога пептидного остова белка (плотная непроницаемая для молекул растворителя область  $r < R_1$ );  $\epsilon_0 = 80$  - соответствует диэлектрической проницаемости воды как рас-

творителя. Слою ( $r_1, r_2$ ) приписывается некоторое среднее значение  $\epsilon_2 \approx 40$ , которое, вообще говоря, будет являться параметром модели. Имеется большое число разнообразных моделей, в которых задается зависимость диэлектрической проницаемости внутри глобулы от координаты точки (типа  $\epsilon = |r^2| / 17$  и др.), а также различные нелокальные континуальные модели диэлектрической полости /18/.

Для обоснования математической модели электронных состояний полярного типа в белковой глобуле наиболее важным параметром, оправдывающим континуальный подход, является отношение  $\langle r \rangle / \bar{a}$ , где  $\bar{a}$  - среднее расстояние между соседними атомами в белке,  $\langle r \rangle$  - эффективный радиус полярона. В оценке  $\bar{a}$  имеется важное отличие белковой макромолекулы от случая ионных кристаллов, для которых условие  $\langle r \rangle / \bar{a} \gg 1$  является критерием континуальности модели. В ионном кристалле поляризация обусловлена небольшим смещением ионов из равновесных положений, то есть  $\bar{a} \approx a$ , где  $a$  - постоянная решетки, в то время, как в белковой макромолекуле имеется дополнительное усреднение, которое возникает, если время жизни рассматриваемого состояния много больше характерного времени колебания крутильных степеней свободы и смещений полярных групп макромолекулы (обычно меньше  $10^{-12}$  с). Эта ситуация проиллюстрирована на рис.3, полученного по результатам молекулярно-динамического вычислительного эксперимента. Таким образом, в случае белковой глобулы для рассматриваемых ниже долгоживущих состояний условия континуальности модели полярной среды выполняются намного лучше, чем для ионных кристаллов.

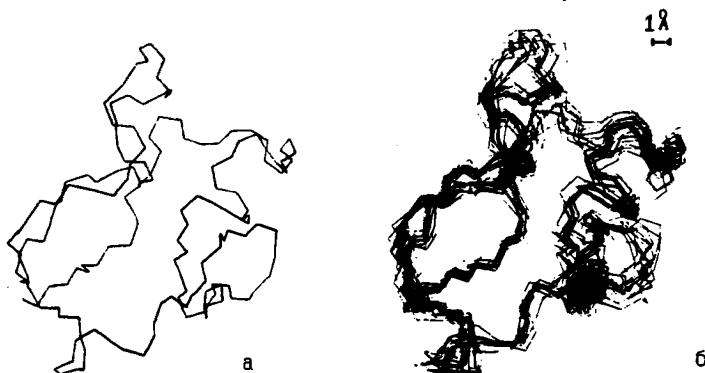


Рис.3. Проекция на плоскость мгновенной конфигурации основной цепи  $(-N-C^\alpha-C-)^{54}$  молекулы белка ферредоксина (а) и наложение проекций для 10 последовательных конфигураций той же молекулы (б), взятых через интервал времени  $\Delta t=0,6$  пс.

### 3. Модель полярона для бесконечной изотропной среды (по Пекару /9/)

При поляронном описании состояния электрона в полярной среде исходят из того, что создаваемое избыточным электроном среднее кулоновское поле вызывает локальную поляризацию среды. Электрическое поле поляризации в свою очередь оказывает воздействие на электрон /9/. Существенно, что электрон взаимодействует только с инерционной частью индуцируемой им поляризации:

$$\vec{P}(\vec{r}) = \vec{P}_0(\vec{r}) - \vec{P}_{\infty}(\vec{r}) \quad (1)$$

где:

$$\vec{P}_0 = \frac{\epsilon_0^{-1}}{4\pi\epsilon_0} \vec{B}, \quad \vec{P}_{\infty} = \frac{\epsilon_{\infty}^{-1}}{4\pi\epsilon_{\infty}} \vec{B}$$

- удельные дипольные моменты статической и высокочастотной поляризации;  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_{\infty}$  статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости, соответственно;  $\vec{B}$  - индукция, созданная электроном.

Таким образом:

$$\vec{P}(r) = \frac{\vec{B}(r)}{4\pi\tilde{\epsilon}}, \quad (2)$$

$\tilde{\epsilon}^{-1} = \epsilon_{\infty}^{-1} - \epsilon_0^{-1}$  - эффективная диэлектрическая проницаемость. Вектор электрической индукции, обусловленный распределенным зарядом электрона с плотностью  $e|\Psi(\vec{r})|^2$ , равен:

$$\vec{B}(\vec{r}) = e \int |\Psi(\vec{r}')|^2 \frac{\vec{r}-\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|^3} d\vec{r}', \quad (3)$$

где  $\Psi(\vec{r})$  - волновая функция, которая определяется из решения уравнения Шредингера:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}) + e\Pi(\vec{r})\Psi(\vec{r}) + W\Psi(\vec{r}) = 0, \quad (4)$$

$W$  - энергия электрона. Потенциал  $\Pi(\vec{r})$ , создаваемый индуцированной электроном поляризацией:  $\nabla\Pi(\vec{r}) = 4\pi\vec{P}(\vec{r})$ , согласно (2) и (3) определяется уравнением Пуассона:

$$\Delta\Pi(\vec{r}) + 4\pi\tilde{\epsilon}^{-1}e|\Psi(\vec{r})|^2 = 0 \quad (5)$$

Система нелинейных дифференциальных уравнений (4), (5) полностью определяет состояние электрона в безграничной полярной среде. В /9/ для отыскания основного состояния задачи (4), (5) был использован вариационный подход. В работе /11/ уравнения (4), (5) были проинтегрированы численно и найдены решения, отвечающие

возбужденным самосогласованным состояниям полярона, отличные от основного. Изложенный в этом параграфе подход ниже используется для описания поляронных состояний в белковой глобуле.

#### 4. Уравнение для полярона в белковой глобуле

Математическая модель поляронных состояний в белковой глобуле, описываемой моделью диэлектрической полости, основана на следующих предположениях:

- 1) Рассматривается нейтральная глобула с равным нулю эффективным поверхностным зарядом на границах слоев белковой глобулы;
- 2) Состояния электрона в белковой глобуле рассматриваются как состояния связанного потенциалом акцептора полярона;
- 3) Для каждого слоя глобулы принята изотропная модель континуальной полярной среды и соответствующие условия гладкости для волновой функции электрона и потенциала как внутри каждого слоя, так и на его границе;
- 4) Все остальные предположения совпадают с принятыми при описании поляронных состояний в полярных средах /9/.

Для сферически-симметричного случая, использование положений 1)-4) приводит к следующим уравнениям для полярона в белковой глобуле:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \right) \Psi(r) + e(\Pi(r) + \Phi(r)) \Psi(r) + W\Psi(r) = 0 \quad (6)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \Pi(r) + \frac{4\pi e}{\tilde{\epsilon}_1} \Psi^2(r) = 0 \quad (7)$$

$$R_{i-1} < r < R_i, \quad i=1, 2, \dots; \quad R_0 \equiv 0, \quad (8)$$

где  $\Phi(r)$  - потенциал акцептора:

$$\Phi(r) = \begin{cases} q/\epsilon_1 r + c_1, & r < R_1 \\ q/\epsilon_2 r, & r > R_1 \end{cases} \quad (9)$$

для двухслойной модели глобулы ( $\epsilon_2 = \epsilon_0$ ), и:

$$\Phi(r) = \begin{cases} q/\epsilon_1 r + c'_1, & r < R_1 \\ q/\epsilon_2 r + c'_2, & R_1 < r < R_2 \\ q/\epsilon_3 r, & r > R_2 \end{cases} \quad (10)$$

для трехслойной модели глобулы ( $\epsilon_3 = \epsilon_0$ ).  $\Pi(r)$  - потенциал поляризации, индуцируемой электроном,  $\mu$  - эффективная масса

электрона,  $\tilde{\epsilon}_i^{-1} = \epsilon_i^{-1} - \epsilon_\infty^{-1}$  - эффективные диэлектрические постоянные i-го слоя,  $\epsilon_\infty$  - высокочастотная диэлектрическая постоянная, принятая одинаковой для всех слоев.

Естественные краевые условия для уравнений (6), (7) вытекают из условия ограниченности и непрерывности волновой функции и непрерывности потенциала на границах слоев глобулы:

$$\text{для } \Psi'(0) + \frac{\hbar^2}{\tilde{\epsilon}_i k^2} \Psi(0) = \Pi'(0) = 0, \quad \Psi(\omega) = \Pi(\omega) = 0 \\ \Psi(R_1-0) = \Psi(R_1+0), \quad \Psi'(R_1-0) = \Psi'(R_1+0) \quad (11) \\ \Pi(R_1-0) = \Pi(R_1+0), \quad \tilde{\epsilon}_i \Pi'(R_1-0) = \tilde{\epsilon}_{i+1} \Pi'(R_1+0)$$

Уравнение (6) является уравнением Шредингера для электрона в потенциале  $-(\Pi+\Phi)$ , который определяется самосогласованным образом уравнением (7). Таким образом, нелинейная система дифференциальных уравнений (6)-(7) с граничными условиями (11) описывает связанные поляронные состояния в белковой глобуле. Ее решение определяет волновую функцию электронного состояния  $\Psi$ , электронную энергию  $W$  и полную энергию состояния  $I_F$ , которая определяется функционалом:

$$I_F[\Psi, \Pi] = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int (\nabla\Psi)^2 d\vec{r} - e \int \Psi^2 (\Pi + \Phi) d\vec{r} + \sum_i \frac{\tilde{\epsilon}_i}{8\pi} \int (\nabla\Pi)^2 d\vec{r} \quad (12)$$

В последнем члене функционала (12) интегрирование ведется по областям  $\Omega_i$ , соответствующим слоям модели диэлектрической полости. Отметим, что уравнения (6), (7) могут быть получены независимой вариацией функционала (12) по волновой функции  $\Psi(r)$  и потенциалу  $\Pi(r)$  с учетом нормировки волновой функции:  $\int \Psi^2(\vec{r}) d\vec{r} = 1$ .

## 5. Решения поляронных уравнений. Основное состояние.

Система уравнений (6)-(7) может быть численно проинтегрирована. Алгоритм нахождения решения (6)-(7) подробно изложен в Приложении. В случае однородной полярной среды (все  $\epsilon_i = \epsilon_0$ ) получается задача об F-центре в ионном кристалле, которая была решена в [12]. Как показано в Приложении, система уравнений (6)-(7) имеет дискретный набор решений, которые представляют самосогласованные состояния электрона и поляризации глобулы и ее окружения. На рис. 4а показано решение без узлов, отвечающее основному состоянию (нулевая мода), на рис. 4б решение с узлом, отвечающее возбужденному самосогласованному состоянию (1-я мода).

В этом параграфе мы обсудим только результаты, отвечающие основному состоянию.

В таблице 1 для случаев двухслойной и трехслойной моделей диэлектрической полости приводятся следующие величины, отвечающие основному самосогласованному состоянию: электронная ( $W_{1S}$ ) и полная ( $I_{1S}$ ) энергии, электронные уровни (несамосогласованные) в  $2S$  ( $W_{2S}$ ) и в  $2P$  ( $W_{2P}$ ) состояниях и полные энергии, которые им соответствуют ( $I_{2S}, I_{2P}$ ), а также соответствующие радиусы состояний ( $\langle r \rangle_{1S}, \langle r \rangle_{2P}, \langle r \rangle_{2S}$ ) как для двухслойной, так и для трехслойной моделей.

Из таблицы следует, что для более реальной трехслойной модели радиус полярона в основном состоянии  $\langle r \rangle_{1S} = 2,3\text{\AA}$ , то есть, лежит вне рамок приближения континуальной модели. Соответственно, величина  $\Delta W_{1S, 2P} = |W_{2P} - W_{1S}| \approx 1,2\text{эВ}$  дает приближенную оценку энергии перехода, которому соответствовала бы полоса поглощения, обладающая наибольшей интенсивностью. Положение этих полос, исходящее из оценки 1,2 эВ (~1000 нм) находится как раз в области переходов с переносом заряда металлоконденсирующих белков /19/.

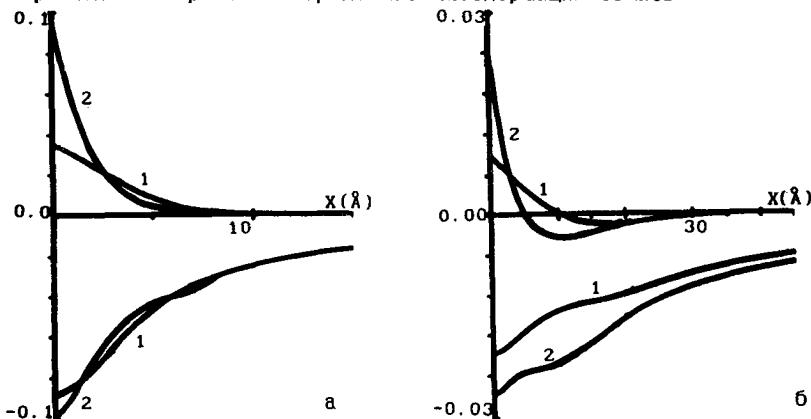


Рис. 4. Решение задачи (6)-(7) для двухслойной (1) и трехслойной (2) моделей белковой глобулы: а - нулевая мода; б - первая мода; в верхней части рисунка приведены функции  $\Psi(X)$ :  $\int 4\pi X^2 \Psi^2 dX = 1$ ; в нижней части - функции  $\Pi(X) \frac{\hbar^2}{\mu e^3} (\approx 0,09 \Lambda(X))$ .

#### 6. Возбужденное состояние полярона в белковой глобуле.

В таблице 1 для случаев двухслойной и трехслойной моделей

дизэлектрической полости также приводятся величины электронных энергий ( $W$ ), полных энергий ( $I$ ) и радиусов  $\langle r \rangle$  в возбужденном самосогласованном состоянии ( $2S$ ) и в несамосогласованных состояниях  $1S$  и  $2P$ , отвечающих потенциальной полярной яме  $2S$  (рис. 4б). Прежде всего отметим, что, как для двухслойной, так и для трехслойной моделей, радиус возбужденного самосогласованного состояния ( $19,5 \text{ \AA}$  и  $12,2 \text{ \AA}$ , соответственно)

Таблица 1  
Характеристики полярных состояний в белковой глобуле.

Физическая величина <sup>1)</sup>	Двухслойная модель <sup>2)</sup>		Трехслойная модель <sup>3)</sup>	
	0-мода	1-мода	0-мода	1-мода
$W_{1S}$	-1,316	-0,401	-2,200	-1,035
$W_{2S}$	-0,529	-0,256	-0,697	-0,424
$W_{2P}$	-0,695	-0,283	-0,806	-0,413
$I_{1S}$	-0,508	-0,238	-1,243	-0,779
$I_{2S}$	0,280	-0,093	0,255	-0,169
$I_{2P}$	0,114	-0,120	0,146	-0,158
$\langle r \rangle_{1S}$	3,7	8,3	2,3	3,1
$\langle r \rangle_{2S}$	10,0	19,5	7,6	12,2
$\langle r \rangle_{2P}$	6,8	16,0	5,7	11,0

<sup>1)</sup> Значения энергий  $W_{1S}$ ,  $W_{2S}$ ,  $W_{2P}$  и  $I_{1S}$ ,  $I_{2S}$ ,  $I_{2P}$  даны в эВ, а средних радиусов  $\langle r \rangle_{1S}$ ,  $\langle r \rangle_{2S}$ ,  $\langle r \rangle_{2P}$  - в  $\text{\AA}$ .

<sup>2)</sup>  $\epsilon_1 = 20$ ,  $\epsilon_2 = 80$ ,  $\epsilon_\infty = 2$ ,  $R_1 = 15\text{\AA}$ ,  $\mu = m_0$ ,  $Z = 1$ .

<sup>3)</sup>  $\epsilon_1 = 4$ ,  $\epsilon_2 = 40$ ,  $\epsilon_3 = 80$ ,  $\epsilon_\infty = 2$ ,  $R_1 = 7\text{\AA}$ ,  $R_2 = 15\text{\AA}$ ,  $\mu = m_0$ ,  $Z = 1$ .

намного превышают среднее расстояние между соседними атомами  $\bar{a}$  в среде, то есть континуальное приближение в этом случае выполняется с большой точностью. Из нашего расчета следует, что энергия электрона в самосогласованном  $2S$  и в несамосогласованном  $2P$  состояниях близки между собой. В случае трехслойной модели  $2P$  состояние лежит по энергии выше  $2S$ . Поскольку дипольный переход в  $1S$  состояние разрешен только из  $2P$  состояния, то для трехслойной модели можно ожидать большого времени жизни возбужденного самосогласованного  $2S$  состояния.

Из таблицы следует также приближенная оценка для предполагаемой возможной полосы люминесценции для трехслойной модели:  $\Delta\lambda_{2P,1S} = 0,61\text{ эВ}$  ( $\sim 2000$  нм), то есть лежит в дальнем инфракрасном диапазоне. Было бы интересно экспериментально наблюдать такую полосу, идентификацию которой, как поляронной, можно было бы осуществить на основании предварительной оценки качественного влияния pH, ионной силы и температуры на свойства "поляронных" полос.

## 7. Модель диэлектрической полости и теория электронного переноса.

Из сказанного выше следует, что электростатическая модель белковой глобулы также может быть последовательным образом использована для описания различных процессов, связанных с фотовозбуждением, и процессов переноса электронов. Так, например, вероятность туннелирования  $\omega$  электрона из возбужденного самосогласованного состояния 2S белковой молекулы с донора на акцептор определяется выражением /6, 8, 20, 21/:

$$\omega = L^2 \exp\left(-\frac{E_r}{\bar{\omega}}\right) (\pi/E_r T)^{1/2} \exp\left(-\frac{(E_r - J)^2}{4E_r T}\right) \quad (13)$$

$$E_r = 1/8\pi\tilde{\epsilon} \int |\vec{B}_{2S} - \vec{B}_{\text{акц}}|^2 d\vec{r},$$

где  $L$  - матричный элемент туннелирования;  $\vec{B}$  - определяется формулой (3),  $J$  - теплота реакции,  $\bar{\omega}$  - усредненная частота поляризационных колебаний в молекуле,  $E_r$  - энергия реорганизации среды. Величины  $L$  и  $B_{\text{акц}}$  могут быть вычислены только если задана модель акцептора.

Из (13), в частности следует, что в рассматриваемой здесь электростатической модели вероятность туннелирования, пропорциональная скорости химической реакции, зависит от вида электронных состояний посредством туннельного матричного элемента  $L$  и индукций  $\vec{B}_{2S}$ ,  $B_{\text{акц}}$ . В рассматриваемом здесь случае протяженных электронных состояний можно ожидать зависимости константы скорости химической реакции от pH раствора и пространственного распределения заряженных аминокислотных групп через посредство зависимости индукции  $\vec{B}_{2S}[\Psi]$  (формула (3)) от волновой функции полярона, которая охватывает наиболее поляризуемые части молекулы белка в слое ( $R_1$ ,  $R_2$ ) нашей модели (рис. 5).

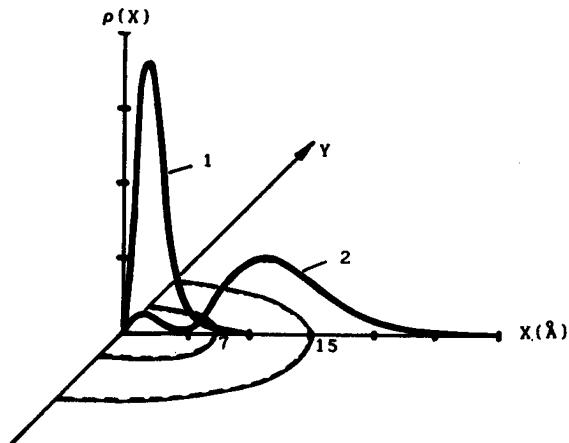


Рис. 5. Распределение электронной плотности в белковой глобуле (трехслойная модель, описанная в разделе 2);  $\rho(X)=4\pi X^2 \Psi^2(X)$ ; 1 - нулевая мода; 2 - первая мода.

#### 8. Дискуссия.

Введенные в настоящей работе представления о протяженных состояниях большого радиуса позволяют совершенно по-новому взглянуть на проблему переноса электрона на большие расстояния. Согласно результатам разделов 4 и 5 для модели диэлектрической полости, радиус первого возбужденного самосогласованного состояния сравним с размером глобулы. То есть в формировании такого состояния принимает участие вся глобула. Если акцептор находится в близости от глобулы и протяженное самосогласованное состояние близко по энергии к какому-либо из электронных состояний акцептора, то в этом случае представление об электроне, принадлежащем глобуле или акцептору по отдельности, теряет смысл. В случае, когда акцептор расположен на большом расстоянии от глобулы, принципиальную важность играет величина туннельного матричного элемента  $L$ , фигурирующего в формуле для переноса электрона (13). Для состояний большого радиуса его величина может

на несколько порядков превышать значения  $L$  для состояний малого радиуса.

Каждому возбужденному самосогласованному состоянию могут быть сопоставлены конфигурационные координаты. При последовательном описании электронного переноса необходимо учитывать, что в процессе переноса возможно осуществление перехода в промежуточные самосогласованные состояния акцептора с последующим переходом в основное состояние. Таким образом, становится возможной сложная картина электронного переноса с ветвлением координаты химической реакции (рис. 6). При этом в простейшем случае, изображенном на рис. 6, переход из состояния В в С может быть как излучательным, так и безызлучательным, а в более общих случаях возможны каскадные излучательные и безызлучательные процессы.

Наличие возбужденных самосогласованных состояний может приводить к интересным особенностям в линиях ЭПР и ЯМР, ИК поглощения и др., которые могут быть использованы для идентификации таких состояний. Обсуждение этих вопросов, однако, выходит за рамки настоящей работы.

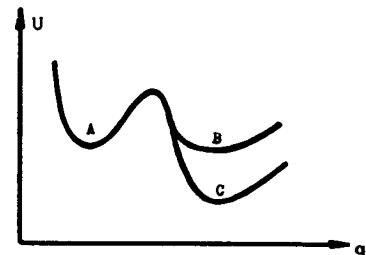


Рис. 6. Простейшая схема ветвления конфигурационной координаты  $q$  электронного переноса.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Нахождение полярных состояний в глобуле

1°. Будем искать сферически симметричные решения дифференциальных уравнений (6)-(7) с граничными условиями (11) для моделей глобулы, представленных на рис. 1 и 2. Для этого перейдем к новым переменным:

$$r = \frac{\hbar}{(2\mu|W|)^{1/2}} X, \quad \Psi(r) = \frac{|W|}{e\hbar} \left(\frac{\mu\tilde{\epsilon}_0}{2\pi}\right)^{1/2} Y(X), \quad (\Pi 1)$$

$$\Pi(r) = \frac{|W|}{e} Z(X)$$

Из условия нормировки волновой функции найдем:

$$|W| = \frac{2\mu e^4}{\hbar^2} \frac{1}{\tilde{\epsilon}_0^2 \Gamma^2}, \quad \text{где } \Gamma = \int_0^\infty Y^2(X) X^2 dX$$

Соотношения (П1) тогда можно переписать в виде:

$$r = \frac{\hbar^2}{2\mu e^2} \tilde{\epsilon}_0 \Gamma X, \quad \Psi(r) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \mu^{3/2} e^3 \hbar^{-3} \frac{Y(X)}{\Gamma^2 \tilde{\epsilon}_0^{3/2}}, \quad (\Pi 1')$$

$$\Pi(r) = \frac{2\mu e^3}{\hbar^2} \frac{Z(X)}{\Gamma^2 \tilde{\epsilon}_0^2}$$

Введем также обозначение  $\hat{\Phi}(X)$ :  $\Phi(r) = \frac{|W|}{e} \hat{\Phi}(X)$ .

В результате подстановки (П1) в (6)-(7) прийдем к уравнениям, которым должны удовлетворять сферически симметричные решения:

$$\frac{d^2 Y(X)}{dX^2} + \frac{2}{X} \frac{dY(X)}{dX} + Y(X)(Z(X) + \hat{\Phi}(X) - 1) = 0 \quad (\Pi 2)$$

$$\frac{d^2 Z(X)}{dX^2} + \frac{2}{X} \frac{dZ(X)}{dX} + \alpha(X) Y^2(X) = 0$$

Для двухслойной модели глобулы (рис. 1):

$$\hat{\Phi}(X) = \begin{cases} \frac{N}{X} \frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} + \frac{N}{X_R} \left(1 - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_1}\right), & X < X_R \\ \frac{N}{X_R}, & X \geq X_R \end{cases}$$

где  $X_R$  - безразмерный радиус глобулы:  $R = \frac{\hbar^2}{2\mu e^2} \tilde{\epsilon}_0 \Gamma X_R$

Введенный новый параметр  $N$  пропорционален заряду  $q = Ze$ :

$$N = \left(\frac{2\mu}{|W|}\right)^{1/2} \frac{eq}{\hbar \epsilon_0} = \Gamma Z \frac{\tilde{\epsilon}_0}{\epsilon_0}$$

Кусочно-постоянная функция  $\alpha(X)$  терпит разрыв на поверхности

глобулы:

$$\varepsilon(x) = \begin{cases} \tilde{\varepsilon}_0 / \tilde{\varepsilon}_1 & , \quad x < x_R \\ 1 & , \quad x \geq x_R \end{cases}$$

Аналогично для трехслойной модели глобулы (рис. 2):

$$\hat{\phi}(x) = \begin{cases} \frac{N}{X} \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1} + \frac{N}{X_{R_1}} \left( \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_2} - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1} \right) + \frac{N}{X_{R_2}} \left( 1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_2} \right) & , \quad x < x_{R_1} \\ \frac{N}{X} \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_2} + \frac{N}{X_{R_2}} \left( 1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_2} \right) & , \quad x_{R_1} \leq x \leq x_{R_2} \\ \frac{N}{X} & , \quad x > x_{R_2} \end{cases}$$

$$\varepsilon(x) = \begin{cases} \tilde{\varepsilon} / \tilde{\varepsilon}_1 & , \quad x < x_{R_1} \\ \tilde{\varepsilon} / \tilde{\varepsilon}_2 & , \quad x_{R_1} \leq x < x_{R_2} \\ 1 & , \quad x \geq x_{R_2} \end{cases}$$

Решения уравнений (П2) должны удовлетворять условиям на бесконечности, вытекающим из (11), быть ограниченными в нуле, и удовлетворять соответствующим внутренним граничным условиям в точках разрыва кусочно-постоянной функции  $\varepsilon(x)$ .

Краевые условия для уравнений (П2) имеют вид:

$$2Y'(0) + N \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1} Y(0) = Y(\infty) = 0, \quad Z'(0) = Z(\infty) = 0 \quad (\text{П3})$$

Для внутренних граничных условий выполняются соотношения:

$$Y(x_{R_1}^-) = Y(x_{R_1}^+), \quad Y'(x_{R_1}^-) = Y'(x_{R_1}^+) \quad (\text{П3'})$$

$$Z(x_{R_1}^-) = Z(x_{R_1}^+), \quad \tilde{\varepsilon}_1 Z'(x_{R_1}^-) = \tilde{\varepsilon}_{i+1} Z'(x_{R_1}^+)$$

Здесь  $i=1$  для модели двухслойной глобулы ( $R_1=R$ ,  $\tilde{\varepsilon}_2=\tilde{\varepsilon}_0$ ) и  $i=1$  и 2 для трехслойной глобулы ( $\tilde{\varepsilon}_3=\tilde{\varepsilon}_0$ ).

2°. Решения задачи (П2) с краевыми условиями (П3) и внутренними граничными условиями (П3') находились аналогично тому, как это было сделано в задаче о поляроне в однородной полярной среде /11/ и в задаче об F-центре /12/. Более того, для нахождения поляронных состояний в глобуле использовались решения, полученные для F-центра.

Процедура нахождения решений наиболее прозрачна для задачи о поляроне в однородной полярной среде, поэтому здесь мы опишем

алгоритм именно для этого случая. Затем будет указано, как был осуществлен переход к интересующим нас задачам.

2.1. Уравнения для полярона в однородной среде могут рассматриваться как частный случай уравнений (П2), когда  $\epsilon_1 = \epsilon_0$  и  $N=0$ . Математическая формулировка сводится к нахождению решений краевой задачи:

$$\begin{aligned} Y''(X) + \frac{2}{X} Y'(X) + Z(X)Y(X) - Y(X) &= 0 \\ Z''(X) + \frac{2}{X} Z'(X) + Y^2(X) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{П4})$$

$$Y'(0) = Z'(0) = 0; \quad Y(\infty) = Z(\infty) = 0$$

В работе /11/ показано, что данная краевая задача имеет ряд решений, устроенных следующим образом:  $Z_n(X)$  ( $n=0, 1, 2, \dots$ , где  $n$  — номер решения) монотонно стремится к нулю при  $X \rightarrow \infty$ , а  $Y_n(X)$   $n$  раз пересекает ось  $X$  и затем стремится к нулю при  $X \rightarrow \infty$ .

Перейдем к новым переменным:

$$\xi = XY, \quad \eta = XZ$$

В этих переменных (П4) принимает вид:

$$\xi'' + \xi(\eta/X - 1) = 0 \quad (\text{П5})$$

$$\eta'' + \xi^2/X = 0$$

$$\xi(0) = \eta(0) = 0; \quad \xi(\infty) = \eta'(\infty) = 0 \quad (\text{П6})$$

2.2. Решения системы (П5), удовлетворяющие только левому краевому условию (П6), в окрестности точки  $X=0$  можно представить в виде степенных рядов:

$$\xi(X) = a_1 X + a_2 X^2 + a_3 X^3 + \dots$$

$$\eta(X) = b_1 X + b_2 X^2 + b_3 X^3 + \dots$$

Подставляя эти ряды в (П5) найдем, что все коэффициенты  $a_1$  и  $b_1$  выражаются через значения  $a_1 = a$  и  $b_1 = b$ . Ограничевшись несколькими первыми членами ряда можно найти в точке  $X_0$ , недалеко отстоящей от точки  $X=0$  с заданной точностью значения  $\xi(X_0; a, b)$  и  $\eta(X_0; a, b)$  и их производных, отвечающих конкретным значениям параметров  $a$  и  $b$ .

2.3. Для системы дифференциальных уравнений (П5) определим задачу Коши на отрезке  $[X_0, X_k]$ . Для этого при  $X = X_0$  ( $X_0$  — мало) вычисляются  $\xi(X_0; a, b)$ ,  $\xi'(X_0; a, b)$ ;  $\eta(X_0; a, b)$  и  $\eta'(X_0; a, b)$  при заданных значениях параметров  $a$  и  $b$ . Затем решение задачи Коши находятся численно на ЭВМ по стандартному методу Рунге-Кутта.

Обратим внимание, что из второго уравнения системы (П5)

следует выпуклость функции  $\eta(x)$ :  $\eta''(x) < 0$  для всех  $x \geq 0$ . Это свойство  $\eta(x)$  является центральным при построении алгоритма решения краевой задачи. Если удастся так подобрать значения параметров  $a$  и  $b$ , чтобы решение  $\eta(x)$  стремилось к некоторой постоянной при  $x \rightarrow \infty$ , то в этом случае и  $\xi(x)$  будет стремиться к нулю. То есть, будет найдено одно из решений краевой задачи (П5) – (П6).

2.4. Выбрав некоторый отрезок  $[x_0, x_k]$  и задавая различные значения параметров  $a$  и  $b$ , будем решать соответствующие им задачи Коши. На рис. 7 показаны несколько таких решений. Выберем теперь  $x_k$ , отвечающее максимуму одного из таких решений, для которого  $a=a^*$  и  $b=b^*$  ( $a^*$  и  $b^*$  – конкретные числа). Определим функцию:

$$F(a, b) = \eta'(x_k; a, b)$$

Будем решать задачу Коши на новом отрезке  $[x_0, x_k]$ . Задавая значения  $a$  и  $b$  и решая соответствующую задачу Коши, мы тем самым вычисляем и значения функции  $F(a, b)$ . Уравнение

$$F(a, b) = 0 \quad (\text{П7})$$

неявно определяет некоторую зависимость между параметрами  $a$  и  $b$ . При этом в силу выбора  $x_k$  одна точка на этой зависимости известна заранее, а именно:  $F(a^*, b^*) = 0$ .

Зависимость (П7) в заданной области изменения параметров  $a$  и  $b$  можно найти, воспользовавшись комплексом программ CURVE /22/. На рис. 8 приведена полученная таким образом зависимость.

Решения задачи Коши для различных параметров  $a$  и  $b$ , взятых последовательно вдоль этой кривой, приведены на рис. 9. Анализ поведения кривых  $\xi(x)$  позволяет выдвинуть гипотезу о существовании ряда решений краевой задачи (П5) – (П6). Причем решения можно упорядочить следующим образом:  $\xi_n(x)$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ )  $n$  раз пересекает ось  $x$ , после чего экспоненциально стремится к нулю;  $\eta_n(x)$  монотонно растет, приближаясь к своему экстремальному значению  $\eta_n(\infty)$ .

2.5. Определим теперь систему двух функций от трех переменных:

$$\begin{aligned} F_1(a, b, x_k) &= \xi'(x_k; a, b) \\ F_2(a, b, x_k) &= \eta'(x_k; a, b) \end{aligned} \quad (\text{П8})$$

Такое определение означает, что для того, чтобы вычислить значения функций  $F_1$  и  $F_2$ , решается задача Коши на отрезке  $[x_0, x_k]$  с начальными условиями, соответствующими значениям параметров  $a$  и

б. Значения  $\xi'$  и  $\eta'$  в конце отрезка интегрирования определяют значения функций. Система уравнений

$$\begin{aligned} F_1(a, b, X_k) &= 0 \\ F_2(a, b, X_k) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{П9})$$

определяет некоторую кривую в пространстве переменных  $a$ ,  $b$  и  $X_k$ . Мы нашли куски различных ветвей этой кривой. Для этого из расчетов, описанных выше, выбирались начальные приближения к соответствующей ветви кривой, после чего следовало обращение к программе CURVE. Программа CURVE находила в заданном интервале изменения переменных  $a$ ,  $b$  и  $X_k$  точки на соответствующей ветви кривой (П9).

При  $X_k \rightarrow \infty$  условия (П9) равносильны правым граничным условиям (П6). Реально в задаче о поляроне достаточно было продвинуться до  $X_k = 10$  для нулевой моды ( $n=0$ ),  $X_k = 15$  для первой моды ( $n=1$ ) и  $X_k = 20$  для второй моды ( $n=2$ ), чтобы получить решения краевой задачи (П5)-(П6) с несколькими верными знаками.

На рис.10 показаны два из найденных описанным способом решения краевой задачи.

Рис.7. Функции  $\eta(X)$  для различных начальных данных, определяемых параметрами  $a$  и  $b$ :  
 1 -  $a=1.2$ ,  $b=2.0$ ; 2 -  $a=1.1$ ,  $b=2.0$ ; 3 -  $a=1.02$ ,  $b=1.94$ ; 4 -  $a=1.0$ ,  $b=2.0$

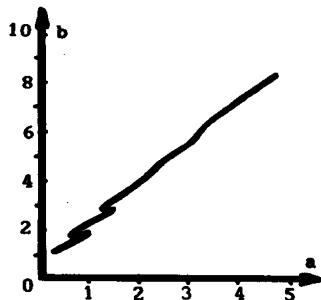
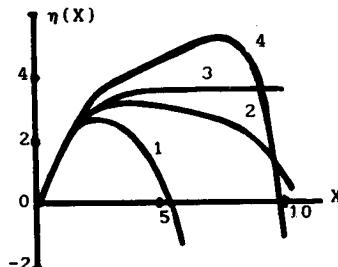


Рис.8. Зависимость между параметрами  $a$  и  $b$ , вытекающая из уравнения (П6) при  $X_k = 10$

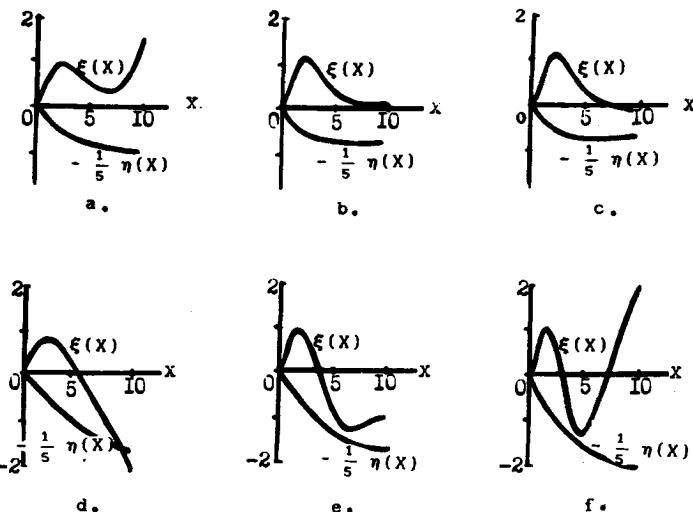


Рис.9. Решения задачи Коши для различных значений а и б, взятых на кривой (П9) (рис.8): (а)  $a=0.733$ ,  $b=1.664$ ; (б)  $a=1.003$ ,  $b=1.921$ ; (в)  $a=1.025$ ,  $b=1.942$ ; (г)  $a=0.623$ ,  $b=1.662$ ; (д)  $a=0.900$ ,  $b=2.074$ ; (е)  $a=1.338$ ,  $b=2.727$ .

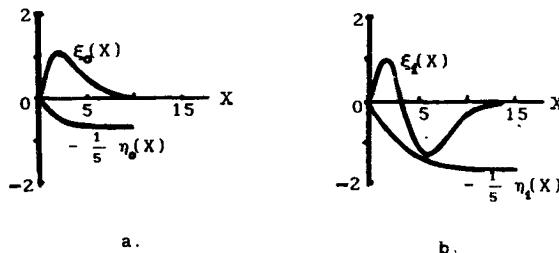


Рис.10. Решения краевой задачи (П5)-(П6): (а)  $a=1.021$ ,  $b=1.938$ ; (б)  $a=1.091$ ,  $b=2.320$ .

3°. Задача об F-центре отличается от задачи о поляронах в однородной полярной среде дополнительными слагаемыми  $NY/X$  в первом из уравнений (П3), где  $N$  - параметр задачи. Решения для разных  $N$  искались на соответствующих кривых, проходящих через полярные решения. Запишем систему уравнений:

$$\begin{aligned} F_1(N, a, b) &= \xi'(X_k; N, a, b) = 0 \\ F_2(N, a, b) &= \eta'(X_k; N, a, b) = 0 \end{aligned} \quad (\text{П10})$$

В качестве начальных точек, лежащих на кривой (П10), выбирались известные значения при  $N=0$  для полярных состояний. Самы зависимости находились комплексом программ CURVE. Для уточнения решения при заданном  $N$  вводились в рассмотрение новые функции:

$$F_1(a, b, X_k) = \xi'(X_k; N, a, b)$$

$$F_2(a, b, X_k) = \eta'(X_k; N, a, b)$$

И снова выполнялись действия, аналогичные проделанным в случае полярона для системы (П9).

4°. Рассмотренные выше задачи о поляроне и об  $F$ -центре в однородной полярной среде позволяют понять, как можно находить сферически симметричные полярные состояния в различных моделях белковой глобулы. Проанализируем только случай двухслойной модели глобулы (рис.1). Нахождение решений для многослойных моделей глобулы отличается только техническими деталями.

В исходной модели (раздел 4) физическими параметрами являются величины  $\{\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_\infty, R, Z\}$ . В краевой задаче (П2)-(П3) вместо  $R$  и  $Z$  фигурируют  $X_R$  и  $N$ , связанные с ними соотношениями:

$$\begin{aligned} X_R &= R \frac{2\mu e^2}{\tilde{\epsilon}_0 h^2} \Gamma^{-1} \\ N &= Z \frac{\tilde{\epsilon}_0}{\epsilon_0} \Gamma \end{aligned} \quad (\text{П11})$$

Поскольку величина  $\Gamma = \int_0^\infty Y^2(X)X^2 dX$  заранее неизвестна, то тем самым, неизвестны и значения параметров  $X_R$  и  $N$ , входящие в уравнения и отвечающие заданным радиусу глобулы  $R$  и величине заряда  $Z$ . Правда, известно их произведение:

$$N X_R = \frac{2\mu e^2}{h^2} \frac{R Z}{\tilde{\epsilon}_0} = \text{const} \quad (\text{П12})$$

В правую часть (П12) входят только мировые постоянные и параметры модели. Выведенная зависимость (П12) позволяет предложить следующую схему нахождения решений:

1-й шаг. Перейдем к переменным  $\xi=YX$ ,  $\eta=ZX$ . Представляя  $\xi(X)$  и  $\eta(X)$  в виде разложений в ряды

$$\xi(X) = a_1 X + a_2 X^2 + \dots$$

$$\eta(X) = b_1 X + b_2 X^2 + \dots$$

и, подставляя их в (П2), найдем двухпараметрическое семейство решений дифференциальных уравнений (П2) в окрестности точки  $X=0$ , удовлетворяющее левому краевому условию (П3). Параметры  $a_1$  и  $b_1$  равны  $Y(0)=Y_0$  и  $Z(0)=Z_0$ , соответственно.

2-й шаг. Будем исходить из известных решений для F-центра. Пусть  $Y_0^*$ ,  $Z_0^*$ ,  $N^*$  - значения параметров системы, определяющие какую-либо моду F-центра. В соответствии с (П12)  $X_R^* = \text{const}/N^*$ . Определим систему уравнений:

$$\begin{aligned} F_1(Y_0, Z_0, \varepsilon_1) &= \xi'(X_k; Y_0, Z_0, \varepsilon_1) = 0 \\ F_2(Y_0, Z_0, \varepsilon_1) &= \eta'(X_k; Y_0, Z_0, \varepsilon_1) = 0 \end{aligned} \quad (\text{П13})$$

Положим  $\varepsilon_1 = 80$  и  $N = N^*$ . Тогда точка  $(Y_0, Z_0, \varepsilon_1) = (Y_0^*, Z_0^*, \varepsilon_0)$  принадлежит кривой (П13) в силу выбора начальных значений параметров. Можно воспользоваться программой CURVE для восстановления ветви кривой, проходящей через эту точку. Таким образом, удается продвинуться от  $\varepsilon_1 = 80$  до значения  $\varepsilon_1 = 20$ , определенного в двухслойной модели глобулы.

3-й шаг. Определим систему уравнений:

$$\begin{aligned} G_1(Y_0, Z_0, N) &= \xi'(X_k; Y_0, Z_0, N) = 0 \\ G_2(Y_0, Z_0, N) &= \eta'(X_k; Y_0, Z_0, N) = 0 \end{aligned} \quad (\text{П14})$$

Исходя из решения, полученного на предыдущем шаге при  $\varepsilon_0 = 80$ ,  $\varepsilon_1 = 20$  и соответствующих значениях параметров  $Y_0$ ,  $Z_0$ ,  $N$ , восстанавливаем ветвь кривой (П14) по программе CURVE. В каждой найденной на кривой точке вычисляем  $\Gamma = \int_0^\infty Y^2 X^2 dX$ , а затем:

$$R = X_R \Gamma \frac{\hbar^2 \varepsilon_0}{2\mu e^2} \quad \text{и} \quad Z = \frac{N}{\Gamma} \frac{\tilde{\varepsilon}_0}{\varepsilon_0}.$$

Движение по кривой осуществляется до тех пор, пока не будут достигнуты параметры модели  $R=15\text{\AA}$  и  $Z=1$  (в силу соотношения (П12) это произойдет одновременно). Таким образом, будет найдено решение краевой задачи для рассматриваемой модели глобулы.

4-й шаг. При необходимости решение может быть уточнено, сделав  $X_k$  параметром и продвинувшись по нему к большим значениям. Примеры решений для поляронных состояний в глобуле приведены на рис. 4.

5°. Для нахождения спектральных характеристик электрона в потенциальном поле самосогласованных поляронных состояний решалось линейное уравнение Шредингера с потенциалом  $U(X) = -Z_n(X)$

+  $\hat{\phi}(x)$ , где  $Z_n(x)$  - n-е решение краевой задачи (П2)-(П3). При этом, однако, возникают трудности, связанные с тем, что функция  $Z_n(x)$  определена только на дискретной последовательности неравноотстоящих точек. Стандартный прием, обычно используемый в таких случаях, - применение интерполяционных формул. Мы поступали иначе. А именно, к линейному уравнению Шредингера

$$\zeta'' - \frac{1(1+1)}{x^2} \zeta + \zeta\left(\frac{\eta}{x} + \hat{\phi}\right) - \lambda\zeta = 0 \quad (\text{П15})$$

дописывались уравнения для поляронных состояний

$$\begin{aligned} \xi'' + \xi\left(\eta/x + \hat{\phi}\right) - \xi &= 0 \\ \eta'' + \alpha(x)\xi^2/x &= 0 \end{aligned} \quad (\text{П16})$$

и уравнения (П15) и (П16) рассматривались как единая система дифференциальных уравнений. Переменная  $\zeta$  не входит в уравнения (П16), поэтому  $\eta(x)$ , входящая в (П15), воспроизводится каждый раз одной и той же (отвечающей поляронной моде и в согласованных с (П15) точках), не зависящей от значений и начальных данных для  $\zeta(x)$ . При заданных  $l$  (орбитальный момент) и  $n$  (число нулей)  $\lambda$  находилась методом деления пополам. Результаты расчетов представлены в Табл. 1.

В заключение авторы выражают благодарность Л. В. Луневской и Н. В. Луневской за помощь, оказанную авторам при оформлении рукописи.

#### Литература

1. De Vault, Chance B. Photosynthesis using a pulsed laser. 1. Temperature dependance of cytochrome oxidation rate in chromatium - Evidence for tunnelling. - Biofys.J., 1966, v.6, p.825-847.
2. Tunnelling in biological systems (Ed. Chance B.) - N.Y.; Acad. press, 1979, 386p.
3. Forster T. - Naturwissenschaften, 1946, v.33, p.166.
4. Forster T. - Discuss. Faraday Soc., 1959, v.27, p.7.
5. Marcus R.A. Chemical and electrochemical electron transfer theory. - Ann.Rev.Phys.Chem., 1964, v.15, p.155.
6. Jortner J. Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules. - J.Chem.Phys., 1976, v.64, No12, p.4860-4867.
7. Hopfield J.J. Electron transfer between biological molecules by thermally activated tunnelling. - Proc.Nat.Acad.Sci.

USA, 1974, v. 71, №9, p. 3640-3644.

8. Hopfield J.J. Photo-induced charge transfer. A critical test of the mechanism and range of biological electron transfer processes. - Biophys.J., 1977, v. 18, p. 311-321.

9. Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов. - Гостехиздат, 1951.

10. Хуан Кунь, Рис А. Теория оптических и безызлучательных переходов в F-центрах. - Проблемы физики полупроводников, ИЛ, М., 1957.

11. Балабаев Н.К., Лахно В.Д. Солитонные решения в теории полярона. - ТМФ, 1980, т. 45, № 1, с. 139.

12. Лахно В.Д., Балабаев Н.К. Самосогласованные решения в континуальной модели F-центра и проблема релаксированного возбужденного состояния. - Оптика и спектроскопия, 1983, т. 55, вып. 22, с. 308.

13. Бреслер С.Е., Талмуд Д.Л. О природе глобулярных белков. - ДАН СССР, 1944, т. 43, № 7, с. 326-330.

14. Tenford C., Kirkwood J.G. Theory of protein titration curves I, II. General equations for unpenetrable spheres. - J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 5333-5339.

15. Mattew J.B. Electrostatic effects in proteins. - Ann. Rev. Biophys. Chem., 1985, v. 14, p. 387-417.

16. Тенфорд. Физическая химия полимеров. - Химия, М., 1965, 772с.

17. Rogers K. The modelling of electrostatic interactions in the function of globular proteins. - Progress in biophysics and molecular biology, 1986, v. 48, №1, p. 37-66.

18. Kornyshev A.A., Dogonadze R., Ulsirup J. - In: The Chemical Physics of Solvation, PT.A., Amsterdam; Elsevier, 1985, p. 70-116.

19. Ленинджер А. Биохимия, - Мир, 1974.

20. Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф., Жданов В.П. Туннелирование электрона в химии. - Наука, 1985.

21. Петров Э.Г. Физика переноса заряда в биосистемах. - Киев, Наукова Думка, 1984.

22. Балабаев Н.К., Луневская Л.В. Движение по кривой в n-мерном пространстве. Алгоритмы и программы на Фортране. - Пущино, ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1978.