

Академия наук СССР  
Научный центр биологических исследований  
Научно-исследовательский вычислительный центр

Препринт

Н. К. Балабаев, В. Д. Лахно, А. М. Молчанов (СССР)  
и Б. П. Атанасов (НРБ)

ПРОТЯЖЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В БЕЛКАХ

Пущино - 1989

Академия наук СССР  
Научный центр биологических исследований  
Научно-исследовательский вычислительный центр

Препринт

Н. К. Балабаев, В. Д. Лахно, А. М. Молчанов (СССР)  
и Б. П. Атанасов (НРБ)

ПРОТЯЖЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В БЕЛКАХ

Пущино - 1989

УДК 537.3+538.9+539.21

Развит новый подход к проблеме электронных состояний в белковых макромолекулах. На основе модели "dielectric cavity" для белковой глобулы рассмотрены протяженные электронные состояния, в формировании 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 поляронных 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 полярных 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 полярное 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 полярного 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 полярных свойствах белковых макромолекул. Будут сформулированы простейшие математические модели полярных 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 NN-диметилацетамида - мономерного аналога пептидного остова

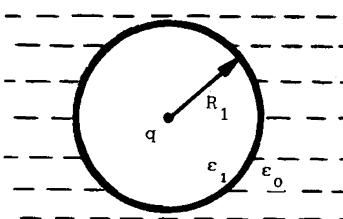


Рис.1. Двухслойная модель белковой глобулы.

белка (плотная непроницаемая для молекул растворителя область  $r < R_1$ );  $\epsilon_0 = 80$  – соответствует диэлектрической проницаемости воды как растворителя. 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  $\epsilon = |\vec{r}|^{-1/2}$  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 крутых 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.

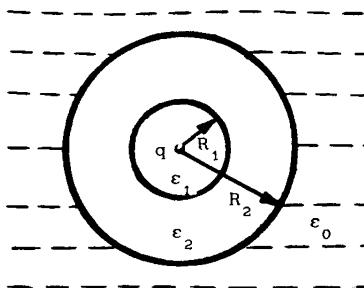


Рис. 2. Трехслойная модель белковой глобулы.

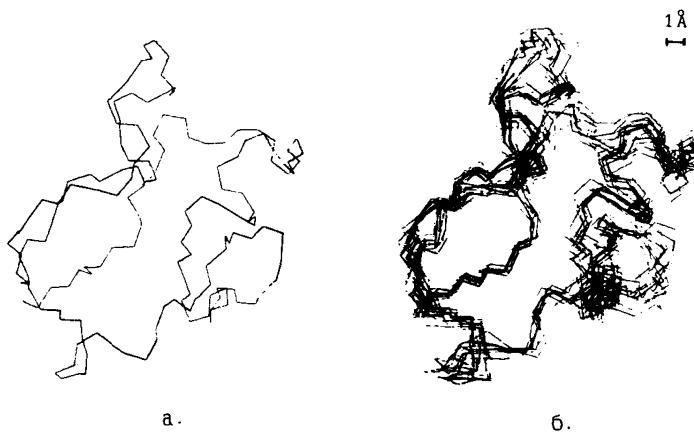


Рис.3. Проекция на плоскость мгновенной конфигурации основной цепи  $(-\text{N}-\text{C}^{\alpha}-\text{C}-)^{54}$  молекулы белка ферредоксина (а) и наложение проекций для 10 последовательных конфигураций той же молекулы (б), взятых через интервал времени  $\Delta t = 0,6$  пс.

### 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 среднев 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, создаваемая 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:

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

$W$  - 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

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,  $\tilde{\epsilon}_i^{-1} = \epsilon_{\infty}^{-1} - \epsilon_i^{-1}$  - 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:

$$\begin{aligned} \Psi'(0) + \frac{\mu q e}{\epsilon_1 h^2} = \Pi'(0) = 0, \quad \Psi(\infty) = \Pi(\infty) = 0 \\ \Psi(R_1 - 0) = \Psi(R_1 + 0), \quad \Psi'(R_1 - 0) = \Psi'(R_1 + 0) \\ \Pi(R_1 - 0) = \Pi(R_1 + 0), \quad \tilde{\epsilon}_1 \Pi'(R_1 - 0) = \tilde{\epsilon}_{i+1} \Pi'(R_1 + 0) \end{aligned} \quad (11)$$

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 полярные состояния в белковой глобуле. Ее решение определяет волновую функцию электронного состояния  $\Psi$ , электронную энергию  $W$  и полную энергию состояния  $I_F$ , которая определяется функционалом:

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:  $\int \Psi^2(r) dr = 1$ .

## 5. Решения полярных 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 металлокондукторов /19/.

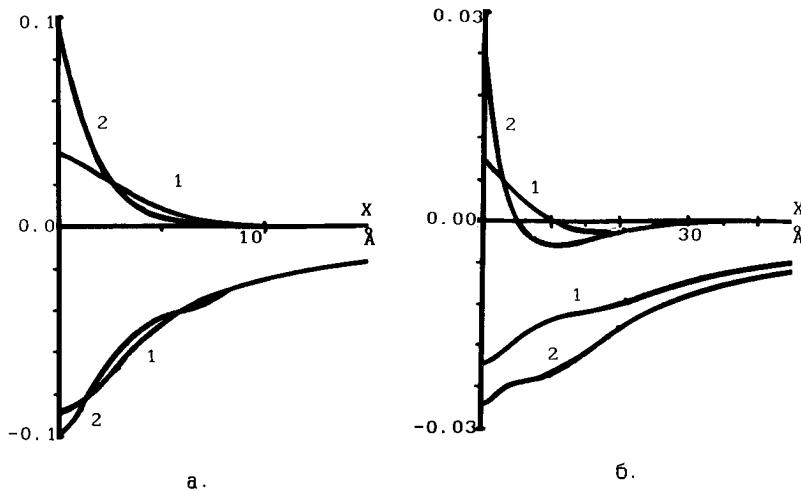


Рис. 4. Решение задачи (6)-(7) для двухслойной (1) и трехслойной (2) моделей белковой глобулы: а - нулевая мода; б - первая мода; в верхней части рисунка приведены функции  $\Psi(X)$ :  $\int 4\pi X^2 \Psi^2 dX = 1$ ; в нижней части - функции  $\Pi(X)$   $\frac{\hbar^2}{\mu e^3}$  ( $\approx 0,09 \Pi(X)$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

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

В таблице 1 для случаев двухслойной и трехслойной моделей диэлектрической 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 поляронной 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 поляронных 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 Å.

<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 в среде, то есть континуальное приближение в этом случае выполняется с большой точностью. Из нашего расчета следует, что энергия электрона в самосогласованном 2S и 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:  $\Delta w_{2P,1S} = 0,61\text{эВ}$  (~2000 нм), то есть лежит в дальнем

инфракрасном диапазоне. Было бы интересно экспериментально наблюдать такую полосу идентификацию которой, как полярной, можно было бы осуществить на основании предварительной оценки качественного влияния pH, ионной силы и температуры на свойства "полярных" 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/:

$$\omega = L^2 \exp\left(-\frac{E_r}{\bar{\omega}}\right) (\pi/E_r T)^{1/2} \exp\left(-(\bar{E}_r - J)^2/4E_r T\right) \\ E_r = 1/8\pi\epsilon_0 \int |\vec{B}_{2S} - \vec{B}_{\text{акц}}|^2 dr, \quad (13)$$

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 индукций  $\vec{B}_{2S}[\Psi]$  (формула (3)) от волновой функции полярона, которая охватывает наиболее поляризуемые части молекулы белка в слое ( $R_1$ ,  $R_2$ ) нашей модели (рис.5).

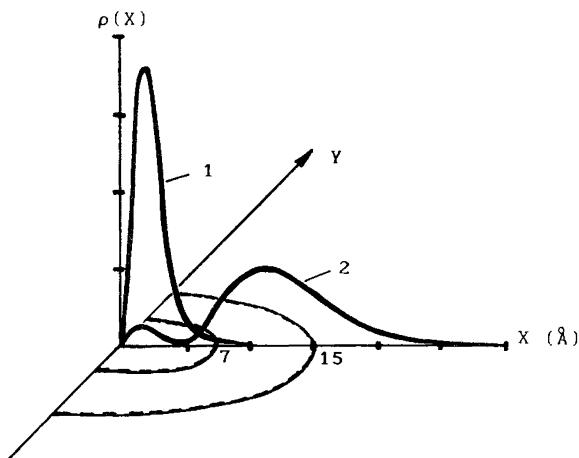


Рис. 5. Распределение электронной плотности в белковой глобуле (трехслойная модель, описанная в разделе 2);  $\rho(X)=4\pi X^2 \Psi^2(X)$ ; 1 - нулевая мода; 2 - первая мода.

#### 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 безизлучательным, а в более общих случаях возможны каскадные излучательные и безизлучательные 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.

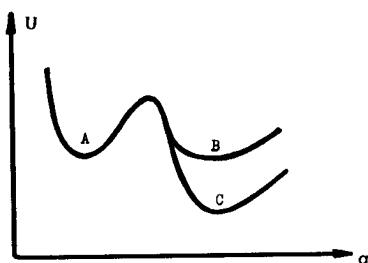


Рис. 6. Простейшая схема ветвления конфигурационной координаты  $q$  электронного переноса.

## 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:

$$r = \frac{\hbar}{(2\mu|W|)^{1/2}} X, \quad \Psi(r) = \frac{|W|}{e\hbar} \left(\frac{\mu\tilde{\epsilon}_0}{2\pi}\right)^{1/2} Y(X), \quad (\text{П1})$$

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

Из условия нормировки волновой функции найдем:

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

Соотношения (П1) тогда можно переписать в виде:

$$r = \frac{\hbar^2}{2\mu e^2} \tilde{\epsilon}_0 \Gamma X, \quad \Psi(r) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \mu^{3/2} e^3 \hbar^{-3} \frac{Y(X)}{\Gamma^2 \tilde{\epsilon}_0^{3/2}}, \quad (\text{П1'})$$

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

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:

$$\frac{d^2 Y(X)}{dX^2} + \frac{2}{X} \frac{dY(X)}{dX} + Y(X)(Z(X) + \hat{\Phi}(X) - 1) = 0 \quad (\text{П2})$$

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

Для двухслойной модели глобулы (рис.1):

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

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:

$$\alpha(X) = \begin{cases} \tilde{\epsilon}_0 / \tilde{\epsilon}_1 , & X < X_R \\ 1 , & X \geq X_R \end{cases}$$

Аналогично для трехслойной модели глобулы (рис.2):

$$\hat{\phi}(X) = \begin{cases} \frac{N}{X} \frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} + \frac{N}{X_{R_1}} \left( \frac{\epsilon_0}{\epsilon_2} - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} \right) + \frac{N}{X_{R_2}} (1 - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_2}) , & X < X_{R_1} \\ \frac{N}{X} \frac{\epsilon_0}{\epsilon_2} + \frac{N}{X_{R_2}} (1 - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_2}) , & X_{R_1} \leq X \leq X_{R_2} \\ \frac{N}{X} , & X > X_{R_2} \end{cases}$$

$$\alpha(X) = \begin{cases} \tilde{\epsilon} / \tilde{\epsilon}_1 , & X < X_{R_1} \\ \tilde{\epsilon} / \tilde{\epsilon}_2 , & X_{R_1} \leq X < X_{R_2} \\ 1 , & X \geq X_{R_2} \end{cases}$$

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  $\alpha(X)$ .

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:

$$\begin{aligned} Y(X_{R_i} - 0) &= Y(X_{R_i} + 0), & Y'(X_{R_i} - 0) &= Y'(X_{R_i} + 0) \\ Z(X_{R_i} - 0) &= Z(X_{R_i} + 0), & \tilde{\varepsilon}_i Z'(X_{R_i} - 0) &= \tilde{\varepsilon}_{i+1} Z'(X_{R_i} + 0). \end{aligned} \quad (\text{П3'})$$

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  $\varepsilon_1=\varepsilon_0$  и  $N=0$ . Математическая формулировка сводится к нахождению решений краевой задачи:

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

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

$\gamma_n(x)$  n раз пересекает ось x и затем стремится к нулю при  $x \rightarrow \infty$ .

Перейдем к новым переменным:

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

В этих переменных (П4) принимает вид:

$$\begin{aligned}\xi'' + \xi(\eta/X - 1) &= 0 \\ \eta'' + \xi^2/X &= 0\end{aligned}\tag{П5}$$

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

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

$$\begin{aligned}\xi(x) &= a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots \\ \eta(x) &= b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3 + \dots\end{aligned}$$

Подставляя эти ряды в (П5) найдем, что все коэффициенты  $a_i$  и  $b_i$  выражаются через значения  $a_1 \equiv a$  и  $b_1 \equiv b$ . Ограничившись несколкими 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:

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

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:

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

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  $b$ . 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 -  
 $a=1.0$ ,  $b=2.0$

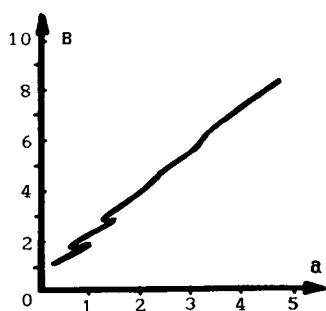
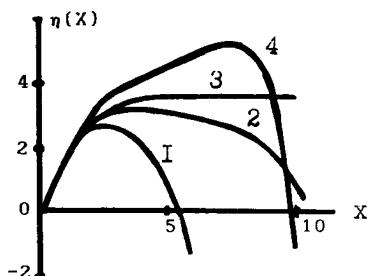
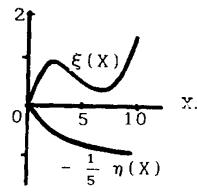
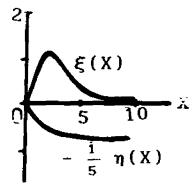


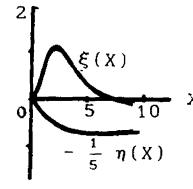
Рис.8. Зависимость между параметрами  $a$  и  $b$ , вытекающая из уравнения (П6) при  $X_k=10$



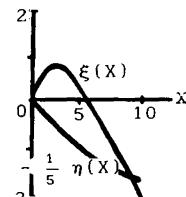
а.



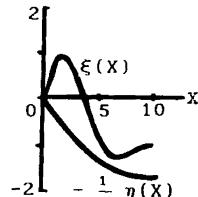
б.



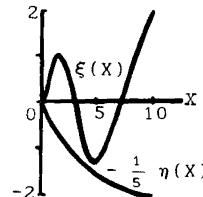
в.



г.

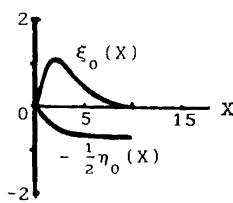


д.

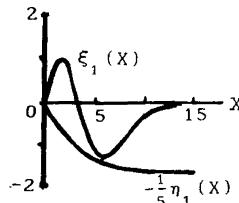


е.

Рис. 9. Решения задачи Коши для различных значений  $a$  и  $b$ , 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)  $a=1.338$ ,  $b=2.727$ .



а.



б.

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 поляроне 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 поляронные 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 поляронных состояний. Сами зависимости находились комплексом программ CURVE. Для уточнения решения при заданном N вводились в рассмотрение новые функции:

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

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 поляронные 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:

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

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 глыбулы  $R$  и величине заряда  $Z$ . Правда, известно их произведение:

$$N x_R = \frac{2\mu e^2}{h^2} \frac{RZ}{\epsilon_0} = \text{const} \quad (\text{П12})$$

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

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

$$\begin{aligned}\xi(x) &= a_1 x + a_2 x^2 + \dots \\ \eta(x) &= b_1 x + b_2 x^2 + \dots\end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned}F_1(Y_0, Z_0, \epsilon_1) &\equiv \xi'(x_k; Y_0, Z_0, \epsilon_1) = 0 \\ F_2(Y_0, Z_0, \epsilon_1) &\equiv \eta'(x_k; Y_0, Z_0, \epsilon_1) = 0\end{aligned} \quad (\text{П13})$$

Положим  $\epsilon_1 = 80$  и  $N = N^*$ . Тогда точка  $(Y_0, Z_0, \epsilon_1) = (Y_0^*, Z_0^*, \epsilon_0)$  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  $\epsilon_1 = 80$  до значения  $\epsilon_1 = 20$ , определенного в двухслойной модели глыбулы.

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  $\epsilon_0 = 80$ ,  $\epsilon_1 = 20$  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:

$$R = X_R \Gamma \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{2\mu e^2} \quad \text{и} \quad Z = \frac{N}{\Gamma} \frac{\tilde{\epsilon}_0}{\epsilon_0} .$$

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 поларонных состояний в глобуле приведены на рис. 4.

5°. Для нахождения спектральных характеристик электрона в потенциальном поле самосогласованных поларонных 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 полярных состояний

$$\begin{aligned}\xi'' + \xi(\eta/X + \hat{\Phi}) - \xi &= 0 \\ \eta'' + \alpha(X)\xi^2/X &= 0\end{aligned}\tag{П16}$$

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 полярной 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.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

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, №12, 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 1,11. 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., Ulsigup 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.

## С О Д Е Р Ж А Н И Е

1. Введение .....	3
2. Континуальная модель .....	5
3. Модель полярона для бесконечной изотропной среды (по Пекару /9/) .....	7
4. Уравнение для полярона в белковой глобуле .....	9
5. Решение поляронных уравнений. Основное состояние ...	11
6. Возбужденное состояние полярона в белковой глобуле .	12
7. Модель диэлектрической полости и теория электронного переноса .....	14
8. Дискуссия .....	15
Приложение. Нахождение поляронных состояний в глобуле .....	17
Литература .....	28

ТИ3316. 9.08.89 г. Тираж 150 экз. Заказ 2030Р. Уч.-изд.  
л. I, 7. Изд. № 253. Отпечатано с оригинала-макета на  
ротапринте в Отделе научно-технической информации  
Научного центра биологических исследований АН СССР  
в Пущине

