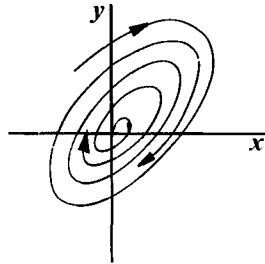


Под редакцией А. Б. Рубина

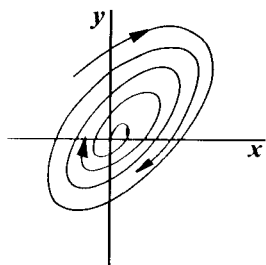
Сборник задач по биофизике



учебное пособие

Под редакцией А. Б. Рубина

Сборник задач по биофизике



учебное пособие



УНИВЕРСИТЕТ
книжный дом

Москва

УДК 577.1:612.08

ББК 28.070

С23

Авторский коллектив:

Раздел 1 — Г. Ю. Ризниченко, П. В. Фурсова, Л. Д. Терлова;

Раздел 2 — О. Г. Лунева, А. А. Черкашин, А. О. Шумарина, П. А. Мамонов;

Раздел 3 — П. М. Красильников;

Раздел 4 — А. А. Бульчев, А. А. Черкашин, А. В. Локтюшкин;

Раздел 5 — С. И. Погосян, О. Г. Лунева;

Раздел 6 — Д. В. Зленко.

С23 Сборник задач по биофизике : учебное пособие / Под ред. А. Б. Рубина. — М. : КДУ, 2011. — 184 с. : табл., ил.

ISBN 978-5-98-227-724-4

Сборник содержит задачи по темам курса биофизики: кинетика и термодинамика биологических процессов, мембранный транспорт, трансформация энергии в биомембранах, электронные свойства биополимеров. В пособие включены задачи различной сложности. В начале каждой главы приводятся основные теоретические сведения и формулы, необходимые для решения задач. В конце книги содержатся справочные материалы, а также ответы и пояснения к наиболее сложным задачам.

Для студентов биологических специальностей вузов.

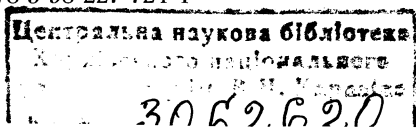
УДК 577.1:612.08

ББК 28.070

ISBN 978-5-98-227-724-4

© Коллектив авторов, 2011

© Издательство «КДУ», 2011



Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
-------------------	---

РАЗДЕЛ 1

КИНЕТИКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Качественные методы исследования динамических моделей.....	7
Стационарное состояние. Устойчивость.....	9
Решение системы линейных дифференциальных уравнений	13
Построение фазовых и кинетических портретов системы двух линейных дифференциальных уравнений.....	17
Исследование устойчивости стационарных состояний нелинейных систем второго порядка.....	20
Типы динамического поведения биологических систем.....	22
Триггерные системы.....	22
Колебательные системы	25
Кинетика ферментативных процессов	28
Реакция первого порядка.....	28
Реакция Михаэлиса – Ментен.....	29
Задачи	31

РАЗДЕЛ 2

ТЕРМОДИНАМИКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Основные понятия и законы термодинамики	38
Химическое равновесие.....	46
Термодинамика систем вдали от равновесия.....	50
Задачи	56

РАЗДЕЛ 3

МОЛЕКУЛЯРНАЯ БИОФИЗИКА

Введение.....	64
Некоторые способы «правдоподобных рассуждений».....	65
Некоторые понятия квантовой механики.....	69

Задачи	79
Задачи на тему «Потенциальная ступенька и возможный механизм действия катализатора»	79
Задачи на тему «Потенциальная яма и механизм электронного переноса»	81
Задачи на тему «Влияние формы барьера на его проницаемость»	87
Задачи на разные темы	88

РАЗДЕЛ 4

БИОФИЗИКА МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

Диффузия ионов и неэлектролитов	91
Ионные равновесия	96
Трансмембранные потоки ионов	103
Кабельные свойства волокон	108
Электрохимические градиенты и преобразование энергии	110
Задачи	113

РАЗДЕЛ 5

БИОФИЗИКА ФОТОБИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Характеристики светового излучения	120
Электронно-возбужденные состояния молекул	121
Поглощение света биосистемами	123
Люминесценция	124
Время жизни возбужденных состояний	125
Задачи	127

РАЗДЕЛ 6

СЕДИМЕНТАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ И ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ

Введение	131
Задачи	134
ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА	136
ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ	138

ПРИЛОЖЕНИЯ

Важнейшие физические постоянные	168
---------------------------------------	-----

Единицы измерения физических величин	169
Перевод некоторых единиц в единицы системы СИ.....	172
Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц и их наименований	173
Единицы энергии	174
Физические характеристики некоторых растворителей	174
Растворимость газов в воде. Коэффициенты Бунзена (α)	175
Термодинамические характеристики некоторых веществ и ионов.....	176
Изменение стандартной свободной энергии ΔG° при $pH = 7$ и $T = 25^\circ C$ для некоторых реакций гидролиза фосфатных соединений	177
Константы диссоциации слабых кислот и слабых оснований при $25^\circ C$	177
Радиусы гидратированных ионов (r) и энергии гидратации некоторых ионов	178
Подвижности (u) и коэффициенты диффузии (D) ионов в воде при $25^\circ C$	179
Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы E° компонентов дыхательной цепи	180
Параметры α -спиралей и β -структур полипептидных цепей и белков....	180
Спектральные характеристики органических соединений ($20^\circ C$)	181

Предисловие

Биофизика представляет собой типичную пограничную науку, основанную на идеях и представлениях биологии, физики, физической химии с активным использованием математического аппарата. Это сочетание представляет определенные трудности в усвоении основного материала курса «Биофизика», требующего достаточных знаний смежных наук. Традиционно решению этой проблемы служит проведение практических занятий и семинаров, в которых разъясняются основные теоретические положения биофизики. Многолетняя практика преподавания курса биофизики показывает со всей очевидностью, что такой подход необходимо дополнить решением задач по соответствующим разделам биофизики, что необходимо для успешного усвоения курса.

В последние годы в связи с развитием биофизики возросла сложность необходимого материала и соответствующих ему задач. Известно, что у студентов-биологов бывает недостаточно навыков в использовании современных представлений физики, физической химии и математики для решения сложных биофизических задач. Настоящий задачник включает задания по традиционным разделам биофизики, и его можно также рассматривать как руководство по решению задач. Разделы задачника содержат развернутые теоретические введения с примерами решения задач. Кроме того, в разделе с ответами содержатся решения наиболее сложных задач. Сборник будет полезен при проведении семинаров по курсу биофизики, поскольку умение решать задачи отражает уровень усвоения материала и необходим для развития «биофизического мышления».

Раздел 1

КИНЕТИКА

БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Качественные методы исследования динамических моделей

Как можно описать динамику биологических систем? В каждый момент времени биологическая система обладает набором некоторых характеристик. Например, наблюдая за популяцией какого-то вида, можно регистрировать ее численность, площадь занимаемой территории, количество доступного питания, температуру окружающей среды и т. д. Протекание химической реакции можно характеризовать концентрациями участвующих веществ, давлением, температурой, уровнем кислотности среды. Совокупность значений всех характеристик, которые исследователь выбрал для описания системы, является состоянием системы в каждый момент времени. При создании модели в указанной совокупности выделяют переменные и параметры. Переменные — это те величины, изменения которых в первую очередь интересует исследователя, параметры — условия «внешней среды». Именно для выбранных переменных составляют уравнения, отражающие закономерности изменения системы во времени. Например, при создании модели роста культуры микроорганизмов в качестве переменной обычно выступает ее численность, а в качестве параметра — скорость размножения. Возможно, существенной окажется температура, при которой происходит рост, тогда этот показатель также включается в модель в качестве параметра. А если, например, уровень аэрации всегда является достаточным и не оказывает никакого влияния на ростовые процессы, тогда его вообще не включают в модель. Как правило, параметры остаются неизменными во время эксперимента, однако стоит отметить, что это не всегда так.

Описывать динамику биологической системы (т. е. изменение ее состояния во времени) можно как дискретными, так и непрерыв-

ными моделями. В дискретных моделях предполагается, что время представляет собой дискретную величину. Это соответствует регистрации значений переменных через определенные фиксированные интервалы времени (например, раз в час или раз в год). В непрерывных моделях биологическая переменная является непрерывной функцией времени, обозначаемой, например, $x(t)$.

Часто большое значение имеют *начальные условия* модели — состояние исследуемой характеристики в начальный момент времени, т. е. при $t = 0$.

При изучении непрерывного изменения некоторой характеристики $x(t)$ нам может быть известна информация о скорости ее изменения dx/dt . Эта информация в общем случае может быть записана в виде дифференциального уравнения:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, t). \quad (1.1)$$

Такая формальная запись означает, что скорость изменения некоторой исследуемой характеристики dx/dt является функцией времени и величины этой характеристики $f(x, t)$.

Если правая часть дифференциального уравнения вида $dx/dt = f(x, t)$ явно не зависит от времени, т. е. справедливо:

$$\frac{dx}{dt} = f(x),$$

то такое уравнение называется *автономным* (система, описываемая таким уравнением, называется *автономной*). Состояние автономных систем в каждый момент времени характеризуется одной-единственной величиной — значением переменной x в данный момент времени t .

Зададимся вопросом: пусть дано дифференциальное уравнение для $x(t)$, можно ли найти все функции $x(t)$, удовлетворяющие этому уравнению? Или: если известно начальное значение некоторой переменной (например, начальный размер популяции, концентрация вещества, электропроводность среды и т. п.) и имеется информация о характере изменения этой переменной, то можно ли предсказать, каким будет ее значение во все последующие моменты времени? Ответ на поставленный вопрос звучит следующим образом: если заданы начальные условия $x = x_0$ при $t = 0$ и для уравнения выполнены

условия теоремы Коши (функция $f(x,t)$, заданная в некоторой области, и ее частная производная df/dt непрерывны в этой области), то имеется единственное решение уравнения, удовлетворяющее заданным начальным условиям. (Напомним, что любая непрерывная функция, которая удовлетворяет дифференциальному уравнению, называется решением этого уравнения.) Это означает, что мы можем однозначно предсказывать поведение биологической системы, если известны характеристики ее начального состояния и уравнение модели удовлетворяет условиям теоремы Коши.

Стационарное состояние. Устойчивость

Будем рассматривать автономное дифференциальное уравнение

$$\frac{dx}{dt} = f(x). \quad (1.2)$$

В стационарном состоянии значения переменных в системе не меняются со временем, т. е. скорость изменения значений переменных dx/dt равна 0: $dx/dt = 0$. Если левая часть уравнения (1.2) равна нулю, то и правая тоже равна нулю: $f(x) = 0$. Корни этого алгебраического уравнения $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n$ являются *стационарными состояниями* дифференциального уравнения (1.2).

Пример 1.1. Найдите стационарные состояния уравнения

$$\frac{dx}{dt} - \eta x^4 = \gamma x^2.$$

Решение: Перенесем слагаемое, не содержащее производную, в правую часть равенства: $\frac{dx}{dt} = \gamma x^2 + \eta x^4$. По определению в стационарном состоянии \bar{x} выполняется равенство: $\frac{d\bar{x}}{dt} = 0$. Значит, должно выполняться равенство $0 = \frac{d\bar{x}}{dt} = \gamma \bar{x}^2 + \eta \bar{x}^4$. Решаем уравнение:

$$\gamma \bar{x}^2 + \eta \bar{x}^4 = 0,$$

$$\bar{x}^2 \cdot (\gamma + \eta \bar{x}^2) = 0,$$

$$\bar{x}^2 = 0 \text{ или } \gamma + \eta \bar{x}^2 = 0,$$

$$\bar{x}_1 = 0 \text{ или } \bar{x}^2 = -\frac{\gamma}{\eta},$$

$$\bar{x}_{2,3} = \pm \sqrt{-\frac{\gamma}{\eta}}.$$

Итак, уравнение имеет три стационарных состояния: $\bar{x}_1 = 0$,

$$\bar{x}_{2,3} = \pm \sqrt{-\frac{\gamma}{\eta}}.$$

Биологические системы постоянно испытывают различные внешние воздействия и многочисленные флуктуации. При этом они (биологические системы) обладают гомеостазом, т. е. устойчивы. На математическом языке это означает, что переменные при малых отклонениях возвращаются к своим стационарным значениям. Будет ли отражать такой характер поведения биологической системы ее математическая модель? Устойчивы ли стационарные состояния модели?

Стационарное состояние является *устойчивым*, если при достаточно малом отклонении от положения равновесия система никогда не уйдет далеко от особой точки. Устойчивое состояние соответствует устойчивому режиму функционирования системы.

Состояние равновесия \bar{x} уравнения $\frac{dx}{dt} = f(x)$ устойчиво по Ляпунову, если для любого $\varepsilon > 0$ всегда можно найти такое $\delta > 0$, что если $|x(t_0) - \bar{x}| < \delta$, то $|x(t) - \bar{x}| < \varepsilon$ для всех $t_0 \leq t < \infty$.

Существует аналитический метод исследования устойчивости стационарного состояния — метод Ляпунова. Для его обоснования напомним *формулу Тейлора*.

Говоря нестрого, формула Тейлора показывает поведение функции в окрестности некоторой точки. Пусть функция $f(x)$ имеет в точке x_0 производные всех порядков до n -го включительно. Тогда для $f(x)$ справедлива формула Тейлора:

$$f(x) = f(x_0) + \frac{f'(x_0)}{1!} \cdot (x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!} \cdot (x - x_0)^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} \cdot (x - x_0)^n + o((x - x_0)^n).$$

Отбросив остаточный член $o((x - x_0)^n)$, который представляет из себя бесконечно малую более высокого порядка, чем $(x - x_0)^n$, получим приближенную формулу Тейлора:

$$f(x) \approx f(x_0) + \frac{f'(x_0)}{1!} \cdot (x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!} \cdot (x - x_0)^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} \cdot (x - x_0)^n.$$

Правая часть приближенной формулы называется *многочленом Тейлора* функции $f(x)$, его обозначают как $T_n(x)$.

Пример 1.2. Разложите функцию $f(x) = e^{-x}$ в ряд Тейлора в окрестности точки $x_0 = 2$ до 4-го порядка.

Решение: Запишем ряд Тейлора до 4-го порядка в общем виде:

$$f(x) = f(x_0) + \frac{f'(x_0)}{1!} \cdot (x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!} \cdot (x - x_0)^2 + \frac{f'''(x_0)}{3!} \cdot (x - x_0)^3 + \frac{f^{(IV)}(x_0)}{4!} \cdot (x - x_0)^4 + o((x - x_0)^4).$$

Найдем производные заданной функции в точке $x_0 = 2$:

$$f'(x_0) = (e^{-x})' \Big|_{x=2} = -e^{-x} \Big|_{x=2} = -e^{-2},$$

$$f''(x_0) = (e^{-x})'' \Big|_{x=2} = (-e^{-x})' \Big|_{x=2} = e^{-x} \Big|_{x=2} = e^{-2},$$

$$f'''(x_0) = (e^{-x})''' \Big|_{x=2} = (e^{-x})'' \Big|_{x=2} = -e^{-x} \Big|_{x=2} = -e^{-2}$$

$$f^{(IV)}(x_0) = (e^{-x})^{(IV)} \Big|_{x=2} = (-e^{-x})' \Big|_{x=2} = e^{-x} \Big|_{x=2} = e^{-2}$$

Подставим полученные значения в исходную формулу:

$$f(x) = e^{-2} - e^{-2} \cdot (x - 2) + \frac{e^{-2}}{2} \cdot (x - 2)^2 - \frac{e^{-2}}{6} \cdot (x - 2)^3 + \frac{e^{-2}}{24} \cdot (x - 2)^4 + o((x - x_0)^4).$$

Аналитический метод исследования устойчивости стационарного состояния (*метод Ляпунова*) состоит в следующем. Пусть

\bar{x} — стационарное состояние уравнения $\frac{dx}{dt} = f(x)$. Зададим небольшое отклонение переменной x от ее стационарного значения: $x =$

$= \bar{x} + \xi$, где $\xi/\bar{x} \ll 1$. Подставим выражение для точки x в исходное уравнение:

$\frac{d(\bar{x} + \xi)}{dt} = f(\bar{x} + \xi)$. Левая часть уравнения примет вид:

$\frac{d(\bar{x} + \xi)}{dt} = \frac{d\bar{x}}{dt} + \frac{d\xi}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$, поскольку в стационарном состоянии скорость изменения значения переменной равна нулю: $\frac{d\bar{x}}{dt} = 0$. Правую

часть разложим в ряд Тейлора в окрестности стационарного состояния, учитывая, что $f(\bar{x}) = 0$, оставим только линейный член в правой

части уравнения:

$$\frac{d\xi}{dt} = f'(\bar{x}) \cdot \xi.$$

Получили *линеаризованное уравнение* или *уравнение первого приближения*. Величина $f(\bar{x})$ есть некоторая постоянная величина, обозначим ее a : $a = f'(\bar{x})$. Общее решение линеаризованного уравнения имеет вид: $\xi(t) = \text{const} \cdot \exp(at)$. Это выражение описывает закон, по которому будет изменяться во времени заданное нами отклонение от стационарного состояния ξ . Отклонение будет со временем затухать, т. е. $\xi \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$, если показатель степени в экспоненте будет отрицательным, т. е. $a = f'(\bar{x}) < 0$. По определению стационарное состояние \bar{x} будет *устойчивым*. Если же $a = f'(\bar{x}) > 0$, то с увеличением времени отклонение будет только увеличиваться, стационарное состояние — *неустойчивое*. В случае когда $a = f'(\bar{x}) = 0$, уравнение первого приближения ответа на вопрос об устойчивости стационарного состояния дать не может. Необходимо рассматривать члены более высокого порядка в разложении в ряд Тейлора.

Кроме аналитического метода исследования устойчивости стационарного состояния существует и графический.

Пример 1.3. Пусть $\frac{dx}{dt} = f(x)$. Найти стационарные состояния уравнения и определить их тип устойчивости с помощью графика функции $f(x) = x^4 - 6x^3 + 5x^2$.

Решение: Найдем особые точки:

$$f(\bar{x}) = \bar{x}^4 - 6\bar{x}^3 + 5\bar{x}^2 = 0,$$

$$\bar{x}^2 \cdot (\bar{x}^2 - 6\bar{x} + 5) = 0,$$

$$\bar{x} = 0 \text{ или } \bar{x}^2 - 6\bar{x} + 5 = 0,$$

$$(\bar{x} - 1)(\bar{x} - 5) = 0,$$

$$\bar{x} = 1 \text{ или } \bar{x} = 5.$$

Строим график функции $f(x)$ (рис. 1.1).

Определим по графику, устойчиво ли каждое из найденных стационарных состояний. Зададим небольшое отклонение изображающей точки от особой точки $\bar{x}_1 = 0$ влево: $\bar{x}_1 - \xi$. В точке с координатой $x = \bar{x}_1 - \xi$ функция $f(x)$ принимает положительное значение: $f(\bar{x}_1 - \xi) > 0$ или $\frac{d(\bar{x}_1 - \xi)}{dt} > 0$. Последнее неравенство означает, что со

временем координата x должна увеличиваться, т. е. изображающая точка должна возвратиться к точке $\bar{x}_1 = 0$. Теперь зададим небольшое отклонение изображающей точки от особой точки $\bar{x}_1 = 0$ вправо: $\bar{x}_1 + \xi$. В этой области функция $f(x)$ сохраняет положительное значение, следовательно, со временем координата x также увеличивается,

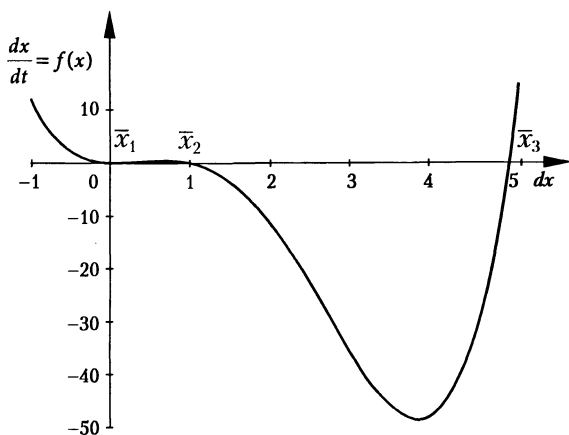


Рис. 1.1. График функции $f(x)$ к примеру 1.3

т. е. изображающая точка будет отдаляться от точки $\bar{x}_1 = 0$. Таким образом, малое отклонение $\bar{x}_1 + \xi$ выводит систему из стационарного состояния, следовательно, по определению особая точка $\bar{x}_1 = 0$ неустойчива. Аналогичные рассуждения приводят к тому, что любое отклонение от особой точки $\bar{x}_2 = 1$ со временем затухает, стационарное состояние $\bar{x}_2 = 1$ устойчиво. Отклонение изображающей точки в любом направлении от стационарного состояния $\bar{x}_3 = 5$ приводит к ее удалению от точки $\bar{x}_3 = 5$, это неустойчивое стационарное состояние.

Решение системы линейных дифференциальных уравнений

Перейдем к изучению систем уравнений, сначала линейных. В общем виде систему линейных дифференциальных уравнений можно представить в виде:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = ax + by, \\ \frac{dy}{dt} = cx + dy. \end{cases} \quad (1.3)$$

Анализ системы уравнений начинается с нахождения стационарных состояний. У систем вида (1.3) особая точка единственна, ее

координаты — $(0,0)$. Исключение составляет вырожденный случай, когда уравнения можно представить в виде:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = ax + by, \\ \frac{dy}{dt} = kax + kby. \end{cases} \quad (1.3^*)$$

В этом случае все пары (\bar{x}, \bar{y}) , удовлетворяющие соотношению $\bar{y} = -\frac{a\bar{x}}{b}$, являются стационарными точками системы (1.3*). В частности, точка $(0,0)$ также является стационарной для системы (1.3*). На фазовой плоскости в данном случае имеем прямую с коэффициентом наклона $-\frac{a}{b}$, проходящую через начало координат, каждая точка которой является особой точкой системы (1.3*) (см. табл. 1.1, п. 6).

Основной вопрос, на который должен отвечать результат исследования системы уравнений: устойчиво ли стационарное состояние системы, и какой характер имеет это решение (монотонный или немонотонный).

Общее решение системы двух линейных уравнений имеет вид:

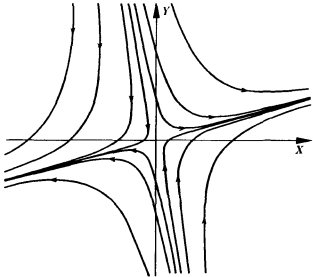
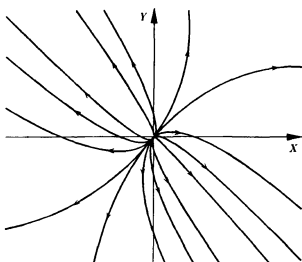
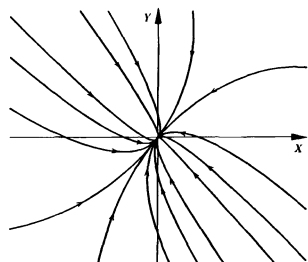
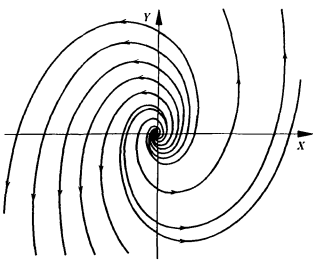
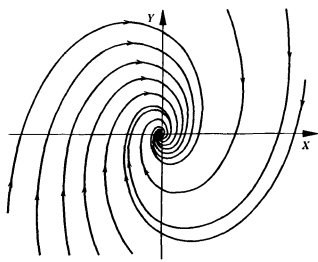
$$\begin{cases} \bar{x}(t) = C_{11}e^{\lambda_1 t} + C_{12}e^{\lambda_2 t}, \\ \bar{y}(t) = C_{21}e^{\lambda_1 t} + C_{22}e^{\lambda_2 t}. \end{cases}$$

Характеристические числа $\lambda_{1,2}$ могут быть выражены через коэффициенты линейных уравнений следующим образом:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[(a+d) \pm \sqrt{(a+d)^2 - 4(ad-bc)} \right].$$

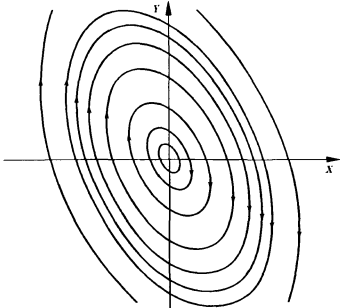
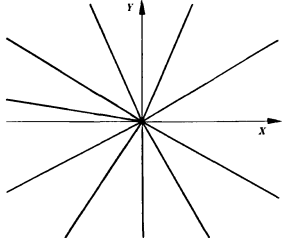
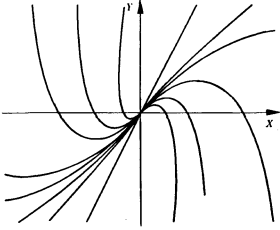
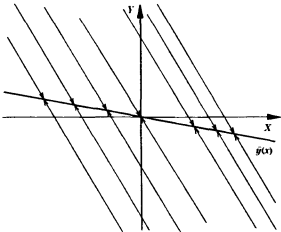
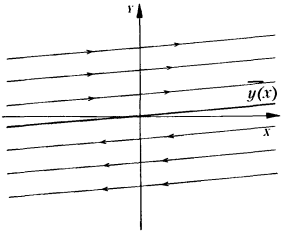
Характеристические числа могут быть 1) действительными разных знаков, 2) действительными одного знака, 3) комплексно сопряженными, а также в вырожденных случаях 4) чисто мнимыми, 5) действительными совпадающими, 6) действительными, один из которых (или оба) равен нулю. Эти случаи определяют тип поведения решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений. Соответствующие фазовые портреты представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Типы стационарных состояний системы двух линейных дифференциальных уравнений и соответствующие фазовые портреты. Стрелками показано направление движения изображающей точки

<p>1. $\lambda_{1,2}$ — действительные, разных знаков</p>  <p style="text-align: center;"><i>седло</i></p>	
<p>2. $\lambda_{1,2}$ — действительные, одного знака</p>	
 <p><i>неустойчивый узел</i> $\lambda_{1,2} > 0$</p>	 <p><i>устойчивый узел</i> $\lambda_{1,2} < 0$</p>
<p>3. $\lambda_{1,2}$ — комплексные, вещественная часть отлична от нуля</p>	
 <p><i>неустойчивый фокус</i> $\text{Re}\lambda_{1,2} > 0$</p>	 <p><i>устойчивый фокус</i> $\text{Re}\lambda_{1,2} < 0$</p>

Продолжение \blacktriangleright

Таблица 1.1 (продолжение)

4. $\lambda_{1,2}$ — чисто мнимые	
	
центр	
5. $\lambda_{1,2}$ — действительные, совпадающие	
	
<p>вырожденный узел устойчивый или неустойчивый</p>	<p>дискритический узел устойчивый или неустойчивый, система</p>
имеет вид $\begin{cases} \frac{dx}{dt} = ax, \\ \frac{dy}{dt} = ay \end{cases}$	
ма	
6. λ_1 — действительный, $\lambda_2 = 0$ или $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$	
	
<p>$\lambda_1 \neq 0, \lambda_2 = 0$ особыми точками являются все точки прямой $\bar{y}(x)$</p>	<p>$\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ особыми точками являются все точки прямой $\bar{y}(x)$</p>

Построение фазовых и кинетических портретов системы двух линейных дифференциальных уравнений

Фазовой плоскостью называется плоскость с осями координат, на которых отложены значения переменных x и y , каждая точка плоскости соответствует определенному состоянию системы. Совокупность точек на фазовой плоскости, положение которых соответствует состояниям системы в процессе изменения во времени переменных $x(t)$, $y(t)$ согласно заданным уравнениям исследуемой системы, называется *фазовой траекторией*. Совокупность фазовых траекторий при различных начальных значениях переменных дает портрет системы. Построение *фазового портрета* позволяет сделать выводы о характере изменений переменных x и y без знания аналитических решений исходной системы уравнений.

Рассмотрим систему линейных дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = ax + by = P(x, y), \\ \frac{dy}{dt} = cx + dy = Q(x, y). \end{cases}$$

Построение фазового портрета начинаем с построения *главных изоклин* (изоклина — линия, на всем протяжении которой наклон фазовой кривой (траектории), определяемый уравнением, сохраняет постоянное значение). Для системы двух линейных дифференциальных уравнений это всегда прямые, проходящие через начало координат. Уравнение *изоклины горизонтальных касательных*:

$Q(x, y) = 0 \Leftrightarrow y = -\frac{c}{d}x$. Уравнение *изоклины вертикальных касательных*: $P(x, y) = 0 \Leftrightarrow y = -\frac{a}{b}x$. Для дальнейшего построения фазового

портрета полезно построить изоклину касательных, проходящих под углом $\alpha = \pm 45^\circ$. Для нахождения соответствующего уравнения изоклины необходимо решить уравнение $\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg} \alpha \Leftrightarrow \frac{cx + dy}{ax + by} = \pm 1$.

Можно находить и изоклины касательных других углов, пользуясь приближительными значениями тангенсов углов. В построении фазового портрета также может помочь ответ на вопрос, под каким углом фазовые траектории должны пересекать координатные оси.

Для этого в уравнение изоклины $\frac{dy}{dx} = \frac{cx + dy}{ax + by} = \operatorname{tg} \varphi$ подставляем

соответствующие равенства $x = 0$ (для определения угла пересечения с осью OY) и $y = 0$ (для определения угла пересечения с осью OX).

Пример 1.4. Определите тип особой точки системы линейных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = x - 4y, \\ \frac{dy}{dt} = x - y. \end{cases}$$

Постройте фазовый и кинетический портрет системы.

Решение: Координаты особой точки — $(0, 0)$. Коэффициенты линейных уравнений равны: $a = 1$, $b = -4$, $c = 1$, $d = -1$. Определим тип стационарного состояния (см. раздел о характеристических числах):

$$(a + d) = (1 - 1) = 0,$$

$$ad - bc = 1 \cdot (-1) - (-4) \cdot (1) = 3,$$

$$\sqrt{(a + d)^2 - 4(ad - bc)} = \sqrt{0 - 4 \cdot 3} = i\sqrt{12}.$$

Таким образом, характеристические корни являются мнимыми: $\lambda_{1,2} = \pm i\sqrt{3}$, следовательно, особая точка рассматриваемой линейной системы имеет тип центр (рис. 1.2 а).

Уравнение изоклины горизонтальных касательных: $y = x$, уравнение изоклины вертикальных касательных: $y = \frac{1}{4}x$. Под углом в 45° траектории системы пересекают прямую $\frac{x-y}{x-4y} = 1$, $x - y = x - 4y$, $y = 0$.

После построения фазового портрета необходимо определить направление движения по найденным траекториям. Это можно сделать следующим образом. Возьмем произвольную точку на любой траектории. Например, на изоклине горизонтальных касательных $(1, 1)$. Подставим координаты этой точки в систему уравнений. Получим выражения для скоростей изменения переменных x , y в этой точке:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = 1 - 4 \cdot 1 = -3, \\ \frac{dy}{dt} = 1 - 1 = 0. \end{cases}$$

Полученные значения показывают, что скорость изменения переменной x — отрицательная, т. е. ее значение должно уменьшаться, а переменная y не изменяется. Отмечаем полученное направление стрелкой. Таким образом, в рассматриваемом примере движение по фазовым траекториям направлено против часовой стрелки. Подставляя в систему координаты разных точек, можно получить «карту» направлений скоростей, так называемое *векторное поле*.

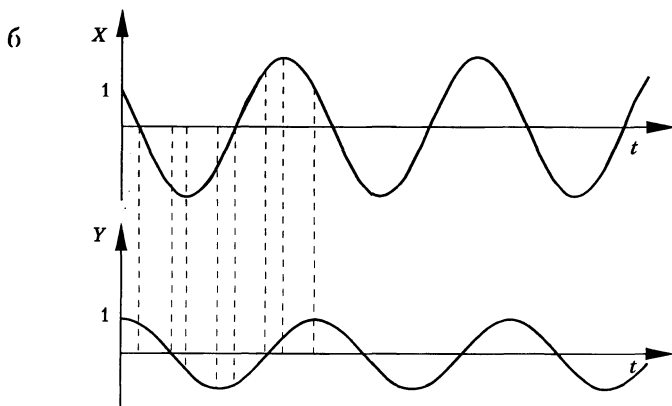
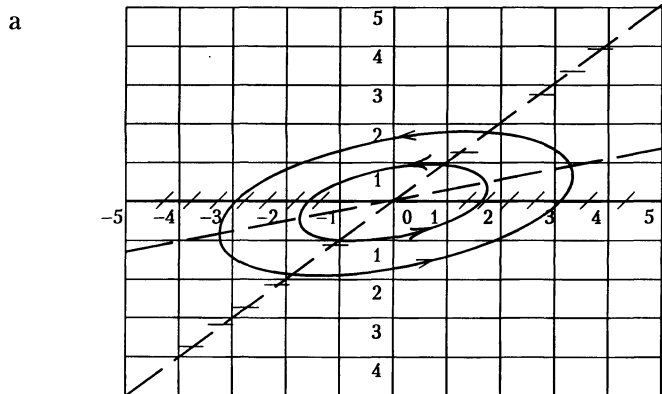


Рис. 1.2. Фазовый (а) и кинетический (б) портрет системы, пример 1.4

Отметим, что на изоклине горизонтальных касательных переменная y достигает своего максимального или минимального значения на данной траектории. Наоборот, на изоклине вертикальных касательных

тельных своего максимального по модулю значения для выбранной траектории достигает переменная x .

Построить кинетический портрет системы означает построить графики зависимости величин переменных x , y от времени. По фазовому портрету можно построить кинетический, и наоборот. Одной фазовой траектории соответствует одна пара кинетических кривых. Выберем на фазовом портрете произвольную точку на произвольной фазовой траектории. Это начальная точка, соответствующая моменту времени $t = 0$. В зависимости от направления движения в рассматриваемой системе значения переменных x , y либо уменьшаются, либо увеличиваются. Пусть координаты начальной точки — $(1, 1)$. Согласно построенному фазовому портрету, стартуя из этой точки, мы должны двигаться против часовой стрелки, координаты x и y при этом будут уменьшаться. С течением времени координата x проходит через 0 , значение y при этом остается положительным. Далее координаты x и y продолжают уменьшаться, координата y проходит через 0 (значение x при этом отрицательно). Величина x достигает минимального значения на изоклине вертикальных касательных, затем начинает увеличиваться. Величина y своего минимального значения достигает на изоклине горизонтальных касательных (значение x в этот момент времени отрицательно). Далее и величина x , и величина y увеличиваются, возвращаясь к начальным значениям (рис. 1.2 б).

Исследование устойчивости стационарных состояний нелинейных систем второго порядка

Пусть биологическая система описывается системой двух автономных дифференциальных уравнения второго порядка общего вида:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = P(x, y), \\ \frac{dy}{dt} = Q(x, y). \end{cases}$$

Стационарные значения переменных системы определяются из алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} P(\bar{x}, \bar{y}) = 0, \\ Q(\bar{x}, \bar{y}) = 0. \end{cases}$$

В окрестности каждого стационарного состояния можно рассмотреть *систему первого приближения* (линеаризованную систему), исследование которой может позволить ответить на вопрос об устойчивости особой точки и о характере фазовых траекторий в ее малой окрестности.

Пусть ξ и η — некоторые смещения от стационарного состояния (\bar{x}, \bar{y}) . Тогда линеаризованная система, описывающая изменение во времени этих смещений, будет иметь вид:

$$\begin{cases} \frac{d\xi}{dt} = P'_x \Big|_{\substack{x=\bar{x}, \\ y=\bar{y}}} \cdot \xi + P'_y \Big|_{\substack{x=\bar{x}, \\ y=\bar{y}}} \cdot \eta, \\ \frac{d\eta}{dt} = Q'_x \Big|_{\substack{x=\bar{x}, \\ y=\bar{y}}} \cdot \xi + Q'_y \Big|_{\substack{x=\bar{x}, \\ y=\bar{y}}} \cdot \eta. \end{cases} \quad (1.4)$$

Введем обозначения: $\sigma = P'_x \Big|_{\substack{x=\bar{x}, \\ y=\bar{y}}} + Q'_y \Big|_{\substack{x=\bar{x}, \\ y=\bar{y}}}$, $\Delta = P'_x \Big|_{\substack{x=\bar{x}, \\ y=\bar{y}}} \cdot Q'_y \Big|_{\substack{x=\bar{x}, \\ y=\bar{y}}} - P'_y \Big|_{\substack{x=\bar{x}, \\ y=\bar{y}}} \cdot Q'_x \Big|_{\substack{x=\bar{x}, \\ y=\bar{y}}}$.

Особые точки, у которых $\Delta = 0$ или $\sigma = 0$, $\Delta > 0$, называются *негрубыми*. Характер негрубых состояний равновесия (в частности, устойчивость) не определяется значениями коэффициентов системы первого приближения.

Для грубых состояний равновесия (т. е. для всех точек плоскости параметров σ , Δ , лежащих *вне* оси $\Delta = 0$ и полуоси $\sigma = 0$, $\Delta > 0$) тип поведения системы определяется из анализа линейной системы (1.4).

Пример 1.5. Проведите линеаризацию системы уравнений в окрестности нулевого стационарного состояния и определите его тип устойчивости:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = 2xy - x + y, \\ \frac{dy}{dt} = 5x^4 + y^3 + 2x - 3y. \end{cases}$$

Решение: Для линеаризации системы уравнений в окрестности нулевого стационарного состояния найдем частные производные функций в правых частях уравнений, в качестве координаты стационарного состояния (\bar{x}, \bar{y}) подставим значения $(0, 0)$.

$$(2xy - x + y)'_x = 2y - 1, \quad 2y - 1 \Big|_{y=0} = -1;$$

$$(2xy - x + y)'_y = 2x + 1, \quad 2x + 1 \Big|_{x=0} = 1;$$

$$(5x^4 + y^3 + 2x - 3y)'_x = 20x^3 + 2, 20x^3 + 2|_{x=0} = 2;$$

$$(5x^4 + y^3 + 2x - 3y)'_y = 3y^2 - 3, 3y^2 - 3|_{y=0} = -3.$$

Имеем $\sigma = -1 + (-3) = -4$, $\Delta = (-1) \cdot (-3) - 1 \cdot 2 = 1$, особая точка грубая. Характеристические корни системы первого приближения равны $\lambda_{1,2} = -4 \pm \sqrt{16 - 4 \cdot 1} = -4 \pm 2\sqrt{3}$, оба действительны и отрицательны, следовательно, в окрестности нулевой особой точки поведение фазовых траекторий системы будет соответствовать типу устойчивый узел.

Типы динамического поведения биологических систем

Биологические системы и математические модели, их описывающие, могут демонстрировать различные типы поведения.

Триггерные системы

Одна из важных особенностей биологических систем — переключение из одного режима функционирования в другой. Модель (система уравнений), описывающая подобное явление, будет иметь два или более устойчивых стационарных состояния, между которыми возможен переход. Такая система называется *триггерной*.

Пример 1.6. В соответствии с гипотезой В. Вольгера, обобщающей представления о функционировании экологических сообществ, модель конкуренции популяций двух видов задается системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = a_1x_1 - b_{12}x_1x_2 - c_1x_1^2, \\ \frac{dx_2}{dt} = a_2x_2 - b_{21}x_2x_1 - c_2x_2^2. \end{cases} \quad (1.5)$$

Здесь переменные x_i — численности видов, параметры a_i — константы собственной скорости роста видов, c_i — константы самоограничений численности (внутривидовой конкуренции), b_{ij} — константы взаимодействия видов ($i, j = 1, 2$). Значения всех параметров в системе (1.5) положительны.

Пусть $a_1 = 3$, $b_{12} = 1$, $c_1 = 1$, $a_2 = 5$, $b_{21} = 2$, $c_2 = 1$. Проведите полный анализ данной системы уравнений.

Решение:

1) Поиск стационарных состояний.

Решаем систему алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} x_1(3 - x_2 - x_1) = 0, \\ x_2(5 - 2x_1 - x_2) = 0. \end{cases}$$

Получаем координаты четырех стационарных состояний:

I) $\bar{x}_1^I = 0, \bar{x}_2^I = 0$;

II) $\bar{x}_1^{II} = 0, \bar{x}_2^{II} = 5$ — это стационарное состояние соответствует вымиранию вида x_1 и достижению видом x_2 стационарной численности 5;

III) $\bar{x}_1^{III} = 3, \bar{x}_2^{III} = 0$ — аналогично, это стационарное состояние соответствует вымиранию вида x_2 и достижению видом x_1 стационарной численности 3;

IV) $\bar{x}_1^{IV} = 2, \bar{x}_2^{IV} = 1$.

2) Построение главных изоклин.

Уравнения изоклин горизонтальных касательных: $x_2 = 0$ и $x_2 = 5 - 2x_1$. Уравнения изоклин вертикальных касательных: $x_1 = 0$ и $x_1 = 3 - x_2$. Каждое из уравнений задает прямую. Парные пересечения изоклин горизонтальных и вертикальных касательных дают стационарные состояния (рис. 1.3).

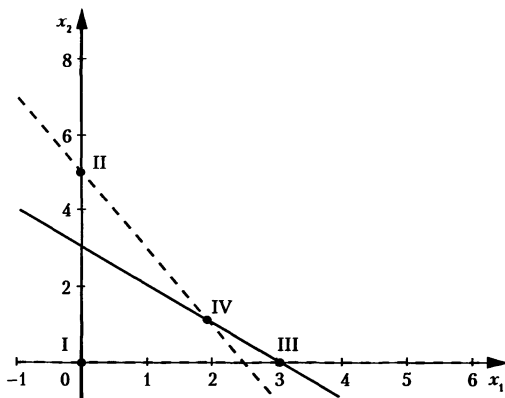


Рис. 1.3. Главные изоклины системы уравнений, описывающих конкуренцию двух видов (пример 1.6). Сплошные линии — изоклины вертикальных касательных, штрихованные — изоклины горизонтальных касательных

3) Линеаризация системы в окрестности стационарного состояния.

$$P'_{x_1}(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = 3 - \bar{x}_2 - 2\bar{x}_1, \quad P'_{x_2}(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = -\bar{x}_1,$$

$$Q'_{x_1}(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = -2\bar{x}_2, \quad Q'_{x_2}(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = 5 - 2\bar{x}_1 - 2\bar{x}_2.$$

В окрестности стационарного состояния $\bar{x}_1^I = 0, \bar{x}_2^I = 0$ матрица коэффициентов линеаризованной системы имеет вид: $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 5 \end{pmatrix}$. Корни соответствующего характеристического уравнения есть $\lambda_1^I = 3, \lambda_2^I = 5$. Корни действительные положительные. Таким образом, стационарное состояние $\bar{x}_1^I = 0, \bar{x}_2^I = 0$ является неустойчивым узлом.

В окрестности стационарного состояния $\bar{x}_1^II = 0, \bar{x}_2^II = 5$ матрица коэффициентов линеаризованной системы имеет вид: $\begin{pmatrix} -2 & 0 \\ -10 & -5 \end{pmatrix}$.

Корни соответствующего характеристического уравнения есть $\lambda_1^II = -2, \lambda_2^II = -5$. Оба корня действительны и отрицательны. Второе стационарное состояние является устойчивым узлом.

В окрестности стационарного состояния $\bar{x}_1^III = 3, \bar{x}_2^III = 0$ матрица коэффициентов линеаризованной системы имеет вид: $\begin{pmatrix} -3 & -3 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$.

Корни соответствующего характеристического уравнения есть $\lambda_1^III = -3, \lambda_2^III = -1$. Аналогично случаю II оба корня действительны и отрицательны. В этом случае третье стационарное состояние является устойчивым узлом.

В окрестности стационарного состояния $\bar{x}_1^IV = 2, \bar{x}_2^IV = 1$ матрица коэффициентов линеаризованной системы имеет вид: $\begin{pmatrix} -2 & -2 \\ -2 & -1 \end{pmatrix}$.

Корни соответствующего характеристического уравнения есть

$$\lambda_1^IV = \frac{-3 + \sqrt{17}}{2} \approx 0,56, \quad \lambda_2^IV = \frac{-3 - \sqrt{17}}{2} \approx -3,56.$$

В четвертом стационарном состоянии имеем седловую неустойчивость.

Строим фазовый портрет (рис. 1.4).

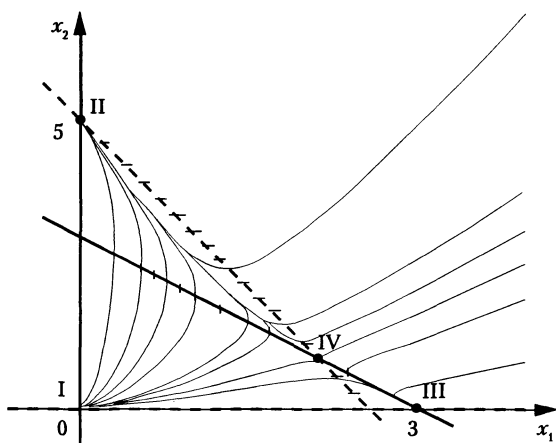


Рис. 1.4. Фазовый портрет системы уравнений, описывающих конкуренцию двух видов (пример 1.6)

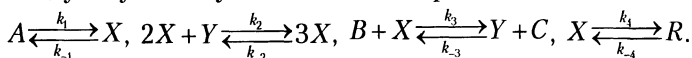
Получили триггер: два устойчивых и один неустойчивый узел разделены седлом. В зависимости от начальных условий в системе реализуется одно из двух возможных устойчивых стационарных состояний. Результат можно интерпретировать как выживание одного из двух конкурирующих видов.

Колебательные системы

Для биологических систем характерно периодическое изменение различных характеристик. С некоторыми из типов периодических изменений мы уже имели дело при рассмотрении особых точек типа центр, фокус. Однако часто в живых системах наблюдаются колебания, обладающие особым отличительным свойством: *неизменностью во времени периода и амплитуды колебаний*, означающей *стационарность и устойчивость колебательного режима*. В данном случае периодическое изменение величин представляет собой один из типов стационарного поведения системы. Если колебания имеют постоянный период и амплитуду, устанавливаются независимо от начальных условий и поддерживаются свойствами самой системы, без воздействия периодической силы, система называется *автоколебательной*. В фазовом пространстве такому типу поведения соответствует *предельный цикл* — притягивающее множество. Предельный цикл есть изолированная замкнутая кривая на фазовой плоскости.

Предельные циклы могут быть устойчивыми и неустойчивыми. Предельный цикл *устойчив*, если существует такая область на фазовой плоскости, содержащая этот предельный цикл — окрестность ε , что все фазовые траектории, начинающиеся в окрестности ε , асимптотически при $t \rightarrow \infty$ приближаются к предельному циклу. Внутри устойчивого предельного цикла обязательно есть неустойчивая точка типа фокус или узел. Необходимым условием рождения устойчивого предельного цикла является переход (бифуркация) типа стационарного состояния от устойчивого фокуса к неустойчивому (действительная часть соответствующих характеристических чисел $\text{Re}\lambda_{1,2}$ через 0 переходит от отрицательных значений к положительным, при этом мнимая часть характеристических чисел $\text{Im}\lambda_{1,2}$ отрицательна). После такой бифуркации возможность существования устойчивого предельного цикла сохраняется до тех пор, пока значение $\text{Re}\lambda_{1,2}$ остается положительным.

Пример 1.7. *Брюсселятор* — базовая модель, является классическим примером автоколебательного поведения переменных (концентраций) в системе химических реакций. Брюсселятор представляет собой следующую схему гипотетических реакций:



Здесь A, B — исходные вещества, C, R — продукты, X, Y — промежуточные вещества. Пусть конечные продукты C и R немедленно удаляются из реакционного пространства. Это означает, что обратные константы $k_{-3} = k_{-4} = 0$. Если субстрат A находится в избытке, то $k_{-1} = 0$. Предполагают также, что $k_{-2} = 0$. Значения остальных констант приравнивают к 1. Тогда рассматриваемая схема реакций описывается системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = A - x(B+1) + x^2y, \\ \frac{dy}{dt} = x(B - xy), \\ A, B > 0, \\ x, y > 0. \end{cases}$$

Определите тип стационарных значений на всей плоскости допустимых значений параметров. Укажите область значений параметров, в которой возможно существование предельного цикла.

Решение:

1. Найдем стационарные состояния системы:

$$\begin{cases} A - \bar{x}(B+1) + \bar{x}^2\bar{y} = 0, \\ \bar{x}(B - \bar{x}\bar{y}) = 0, \\ A, B > 0, \\ x, y > 0, \end{cases} \rightarrow \begin{cases} A - \bar{x}(B+1) + \bar{x}^2\bar{y} = 0, \\ \bar{x} = 0, \bar{x} = \frac{B}{\bar{y}}, \\ A, B > 0, \\ x, y > 0, \end{cases} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{cases} A - \frac{B}{\bar{y}}(B+1) + \left(\frac{B}{\bar{y}}\right)^2 \bar{y} = 0, \\ \bar{x} = \frac{B}{\bar{y}}, \\ A, B > 0, \\ x, y > 0, \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \bar{y} = \frac{B}{A}, \\ \bar{x} = A, \\ A, B > 0, \\ x, y > 0. \end{cases}$$

2. Исследуем тип стационарной точки и ее устойчивость.

Найдем коэффициенты линеаризации:

$$P'_x = -(B+1) + 2xy \Big|_{(\bar{x}, \bar{y})} = B-1,$$

$$P'_y = x^2 \Big|_{(\bar{x}, \bar{y})} = A^2,$$

$$Q'_x = B - 2xy \Big|_{(\bar{x}, \bar{y})} = -B,$$

$$Q'_y = -x^2 \Big|_{(\bar{x}, \bar{y})} = -A^2.$$

1) Определим знак $P'_x + Q'_y$ для ответа на вопрос об устойчивости:

$$P'_x + Q'_y = B - 1 - A^2.$$

При $B > 1 + A^2$ выполнено неравенство $P'_x + Q'_y > 0$, значит, в этой области параметров стационарная точка неустойчива.

При $B \leq 1 + A^2$ выполняется неравенство $P'_x + Q'_y \leq 0$, таким образом, в этой области параметров стационарная точка устойчива.

2) $\Delta = P'_x \cdot Q'_y - P'_y \cdot Q'_x = -A^2(B-1) + A^2B = A^2 > 0$ — седел не существует.

3) Фокус или узел? Надо определить знак подкоренного выражения в формуле для вычисления характеристических чисел $\lambda_{1,2}$:

$$\begin{aligned} (B-1-A^2)^2 - 4A^2 &= (B-1-A^2-2A)(B-1-A^2+2A) = \\ &= (B-(1-A)^2)(B-(1+A)^2). \end{aligned}$$

Это выражение отрицательно при выполнении неравенства $(1 - A)^2 < B < (1 + A)^2$. Таким образом, при $(1 - A)^2 < B < (1 + A)^2$ в системе должны наблюдаться колебания.

При $B \leq (1 - A)^2$ и $B \geq (1 + A)^2$ колебаний в системе не будет.

При $P'_x + Q'_y = 0$ происходит смена устойчивости стационарного состояния типа фокус, в этот момент происходит рождение предельного цикла.

Получившиеся результаты можно представить в виде параметрической диаграммы (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Параметрическая диаграмма

Кинетика ферментативных процессов

Реакция первого порядка

Рассмотрим реакцию первого порядка $S \rightarrow P$ (концентрации равны: $[S] = s$; $[P] = p$).

Скорость реакции равна $v = \frac{dp}{dt} = ks$, где k — константа скорости реакции первого порядка. По закону сохранения вещества суммарная концентрация продукта и субстрата в каждый момент времени равна начальной концентрации субстрата s_0 : $s + p = s_0$, где $s_0 = const$, t — время.

Итак, имеем уравнение:

$$\frac{dp}{dt} = ks = k(s_0 - p). \quad (1.6)$$

Решая дифференциальное уравнение (1.5) методом разделения переменных, получаем:

$$-\ln(s_0 - p) = kt + const. \quad (1.7)$$

Значение константы $const$ определяется исходя из начальных условий: при $t = 0$, $p = 0$ и $s = s_0$. Таким образом, $-\ln(s_0 - 0) = const = -\ln s_0$.

Подставляя найденное значение константы в формулу (1.6) и выражая искомое $p(t)$, получаем решение:

$$p(t) = \frac{s_0(e^{kt} - 1)}{e^{kt}} = s_0(1 - e^{-kt}). \quad (1.8)$$

Пример 1.8. Определите константу скорости реакции, если 99 % субстрата перешло в продукт через пять секунд после начала реакции.

Решение: Переход 99 % субстрата в продукт означает, что $p(5 \text{ sec}) = 0,99s_0$. Подставляем в формулу (1.8):

$$0,99s_0 = s_0(1 - e^{-k \cdot 5}),$$

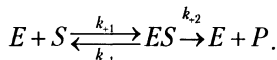
$$e^{-k \cdot 5} = 1 - 0,99,$$

$$-5k = \ln 0,01,$$

$$k \approx 0,92 \text{ (1/sec)}.$$

Реакция Михаэлиса — Ментен

Рассмотрим базовую модель ферментативной реакции, предложенной Михаэлисом и Ментен. Цель исследования — определить скорость реакции, катализируемой ферментом. Схема реакции:



Субстрат S образует с ферментом E фермент-субстратный комплекс ES (реакция обратимая); затем этот комплекс распадается на фермент и продукт P (реакция необратимая); k_{+1} , k_{-1} , k_{+2} , — константы скоростей реакций.

Искомая скорость — скорость стадии выхода продукта $ES \rightarrow E + P$:

$$v = k_{+2} \cdot \left[\begin{array}{l} \text{концентрация} \\ \text{фермент-субстратного} \\ \text{комплекса} \end{array} \right].$$

Итак, пусть x — концентрация комплекса ES ; e_0 — суммарное количество фермента, участвующего в реакции; s — концентрация субстрата. Тогда

$$\frac{dx}{dt} = k_{+1}(e_0 - x)s - k_{-1}x - k_{+2}x = k_{+1}e_0s - x(k_{+1}s + k_{-1} + k_{+2}). \quad (1.9)$$

Пусть концентрация субстрата значительно превышает концентрацию фермента. Это значит, что в системе будет достигаться квазистационарное состояние, в котором концентрация фермент-субстратного комплекса постоянна, или $\frac{dx}{dt} = 0$. Тогда из уравнения (1.9) получаем:

$$\frac{dx}{dt} = 0 \Rightarrow \bar{x} = \frac{k_{+1}e_0s}{k_{+1}s + k_{-1} + k_{+2}}.$$

Скорость образования продукта в условиях постоянной концентрации фермент-субстратного комплекса равна:

$$v = \bar{x} \cdot k_{+2} = \frac{k_{+1}k_{+2}e_0s}{k_{+1}s + k_{-1} + k_{+2}} = \frac{k_{+2}e_0s}{s + \frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}}}.$$

Введем обозначения: $k_{+2}e_0 = V_{\max}$, $\frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}} = K_M$. Тогда выражение для скорости протекания реакции по механизму Михаэлиса – Ментен принимает вид:

$$v = \frac{V_{\max}s}{K_M + s} \text{ — уравнение Михаэлиса — Ментен.}$$

Величина V_{\max} — максимальная скорость протекания реакции (весь фермент связан в комплекс). Величина K_M называется константой Михаэлиса. При $s = K_M$ скорость реакции равна половине максимальной.

Пример 1.9. Постройте график зависимости скорости протекания ферментативной реакции по механизму Михаэлиса – Ментен v в зависимости от величины v/s . Как определить по графику V_{\max} и K_M ? Чему соответствуют точки пересечения с осями?

Решение: Запишем уравнение Михаэлиса – Ментен: $v = \frac{V_{\max}s}{K_M + s}$.

Умножим обе части уравнения на выражение $(K_M + s)$ и раскроем скобки: $v \cdot K_M + v \cdot s = V_{\max} \cdot s$. Делим обе части на $s \neq 0$:

$$\frac{v \cdot K_M}{s} + \frac{v \cdot s}{s} = \frac{V_{\max} \cdot s}{s}, \quad \frac{v \cdot K_M}{s} + v = V_{\max}, \quad v = V_{\max} - K_M \cdot \frac{v}{s}.$$

Получили зависимость v от аргумента v/s . Эта зависимость является линейной функцией, на графике изображается прямой (рис. 1.6)

с отрицательным углом наклона, тангенс которого равен $-K_m$. При $v/s = 0$ $v = V_{max}$. Скорость v будет равняться нулю при $\frac{v}{s} = \frac{V_{max}}{K_m}$.

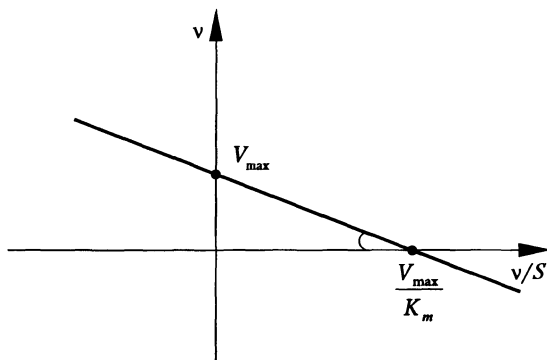


Рис. 1.6. График зависимости скорости v протекания реакции по механизму Михаэлиса — Ментен от отношения v/s (пример 1.9)

Задачи

1.1. Найдите стационарные состояния уравнений:

$$\frac{dx}{dt} - \eta x^4 = \gamma x^2; \quad \frac{dx}{dt} - rx = \sigma x^2;$$

$$\frac{dx}{dt} - Ax^3 = -Bx; \quad (u - x) + \frac{dx}{dt} = 2u - x^2;$$

$$\frac{dx}{dt} + 6x = x^2 + 8; \quad \frac{dx}{dt} + 15 = x^2 + 2x.$$

1.2. Разложите функцию $f(x)$ в ряд Тейлора в окрестности точки x_0 до 4-го порядка:

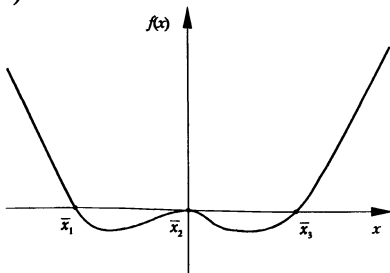
$$f(x) = x^3 + 1, \quad x_0 = 1; \quad f(x) = e^{-x}, \quad x_0 = 2;$$

$$f(x) = \sqrt[3]{x}, \quad x_0 = 1; \quad f(x) = \frac{2}{x}, \quad x_0 = 1;$$

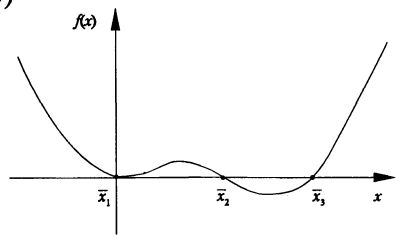
$$f(x) = \ln x, \quad x_0 = 1; \quad f(x) = \sin x, \quad x_0 = 0.$$

1.3. Пусть $\frac{dx}{dt} = f(x)$. Определите по графику функции $f(x)$ устойчивость всех стационарных состояний системы.

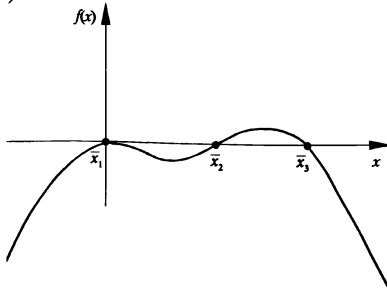
а)



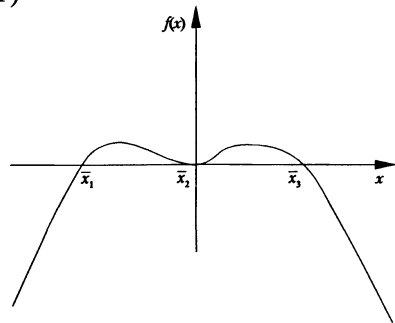
б)



в)



г)



1.4. Пусть $\frac{dx}{dt} = f(x)$. Найти стационарные состояния уравнения и определить их тип устойчивости с помощью графика функции $f(x)$: $f(x) = x^4 - 6x^3 + 5x^2$; $f(x) = x^4 + x^3 - 6x^2$.

1.5. Пусть $\frac{dx}{dt} = (x-1)(x^2 + bx + 1)$. Постройте график зависимости величины стационарного значения переменной x от значений параметра b . Сколько стационарных состояний имеет уравнение при $b \in (-\infty, +\infty)$?

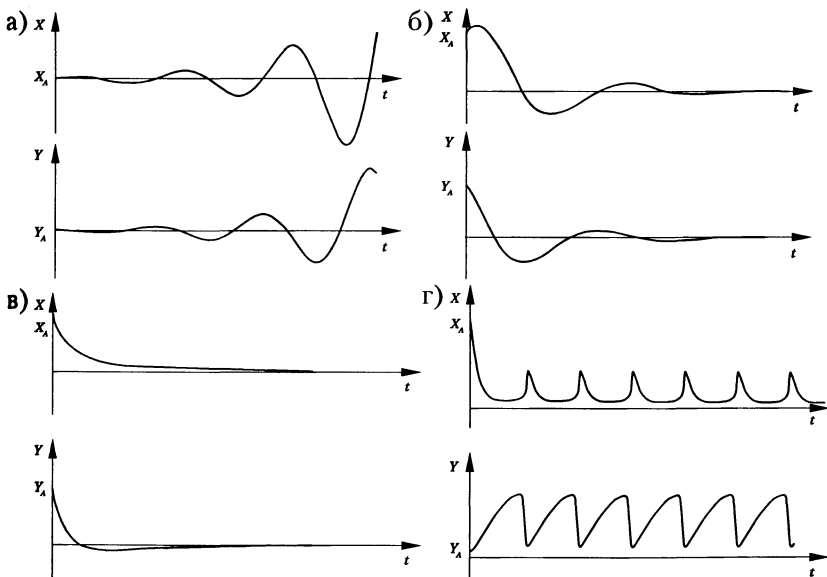
1.6. Определите тип особой точки системы линейных уравнений:

$$\text{а) } \begin{cases} \frac{dx}{dt} = 2x \\ \frac{dy}{dt} = x + y \end{cases} ; \text{ б) } \begin{cases} \frac{dx}{dt} = 3x - y \\ \frac{dy}{dt} = 2x + y \end{cases} ; \text{ в) } \begin{cases} \frac{dx}{dt} = -2x - 5y \\ \frac{dy}{dt} = 2x + 2y \end{cases} ;$$

$$\text{г) } \begin{cases} \frac{dx}{dt} = y \\ \frac{dy}{dt} = -x - 10y \end{cases} ; \text{д) } \begin{cases} \frac{dx}{dt} = x - 4y \\ \frac{dy}{dt} = x - y \end{cases} .$$

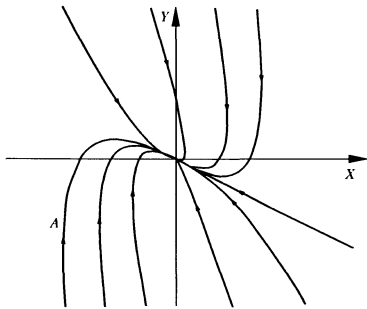
1.7. Постройте фазовый портрет для каждой из систем задачи 1.6 в окрестности стационарного состояния: а) отметьте стационарные точки на фазовой плоскости; б) постройте главные изоклины; в) по главным изоклинам постройте несколько интегральных кривых с различными начальными условиями; г) стрелкой укажите направление движения изображающей точки вдоль интегральных кривых при $t \rightarrow \infty$.

1.8. Постройте фазовую траекторию в окрестности стационарной точки, соответствующую кинетическим кривым, изображенным на рисунке. Определите тип стационарного состояния. X_A, Y_A — начальные условия.

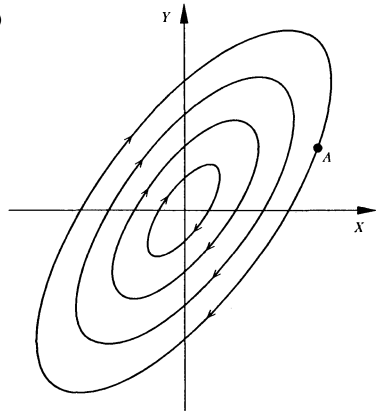


1.9. Постройте в едином масштабе времени кинетические кривые, соответствующие фазовой траектории с начальными условиями в точке А. Укажите тип особой точки:

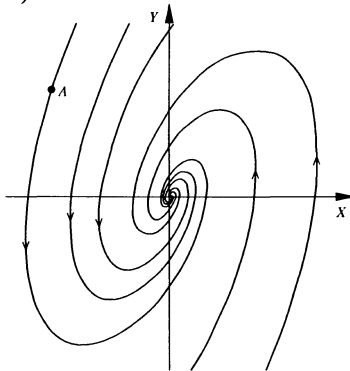
а)



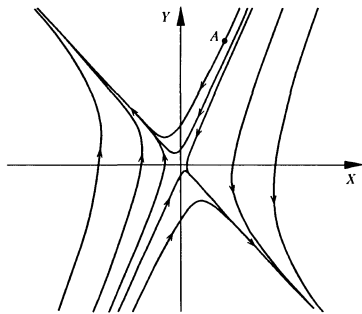
б)



в)



г)



1.10. Проведите линеаризацию системы дифференциальных уравнений в окрестности нулевого стационарного состояния и определите его тип устойчивости:

$$\text{а) } \begin{cases} \frac{dx}{dt} = 2xy - x + y \\ \frac{dy}{dt} = 5x^4 + y^3 + 2x - 3y \end{cases} ;$$

$$\text{б) } \begin{cases} \frac{dx}{dt} = x^2 + y^2 - 2x \\ \frac{dy}{dt} = 3x^2 - x + 3y \end{cases} ;$$

$$\text{в) } \begin{cases} \frac{dx}{dt} = e^{x+2y} - \cos 3x \\ \frac{dy}{dt} = \sqrt{4+8x} - 2e^y \end{cases} ;$$

$$\text{г) } \begin{cases} \frac{dx}{dt} = \ln(4y + e^{-3x}) \\ \frac{dy}{dt} = 2y - 1 + \sqrt[3]{1-6x} \end{cases} .$$

1.11. Проведите полный анализ систем уравнений: 1) найдите стационарные состояния; 2) линеаризуйте системы в окрестностях стационарных состояний; 3) определите тип устойчивости стационарных состояний; 4) постройте фазовые портреты.

Модель взаимоотношений типа хищник — жертва

$$а) \begin{cases} \frac{dx}{dt} = x - 2xy - x^2 \\ \frac{dy}{dt} = y + 2xy - y^2 \end{cases}; б) \begin{cases} \frac{dx}{dt} = x - xy - x^2 \\ \frac{dy}{dt} = 3y + 2xy - y^2 \end{cases}.$$

Модель конкуренции видов с учетом внутривидовой конкуренции

$$в) \begin{cases} \frac{dx}{dt} = x - 0,5xy - x^2 \\ \frac{dy}{dt} = y - 0,5xy - y^2 \end{cases}; г) \begin{cases} \frac{dx}{dt} = x - xy - x^2 \\ \frac{dy}{dt} = 3y - 2xy - y^2 \end{cases}.$$

1.12. Определите тип стационарных состояний на всей плоскости допустимых значений параметров. Укажите область значений параметров, в которой возможно существование предельного цикла.

Модель брюсселятора (биохимический осциллятор)

$$а) \begin{cases} \frac{dx}{dt} = a + x^2y - 6x \\ \frac{dy}{dt} = 5x - x^2y \end{cases}, a > 0, x, y > 0; б) \begin{cases} \frac{dx}{dt} = 2 + x^2y - (a+1)x \\ \frac{dy}{dt} = ax - x^2y \end{cases}, a > 0, x, y > 0;$$

Модель гликолиза

$$в) \begin{cases} \frac{dx}{dt} = 1 - xy \\ \frac{dy}{dt} = 1,25y \left(x - \frac{1+a}{1+ay} \right) \end{cases}, a > 0, x, y > 0; г) \begin{cases} \frac{dx}{dt} = 1 - xy \\ \frac{dy}{dt} = ay \left(x - \frac{3}{1+2y} \right) \end{cases}, a > 0, x, y > 0;$$

Модель генератора Ван-дер-Поля

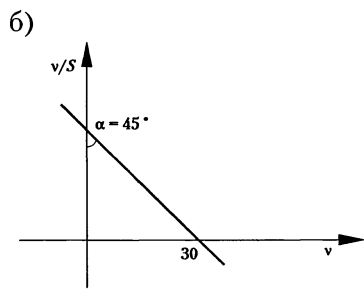
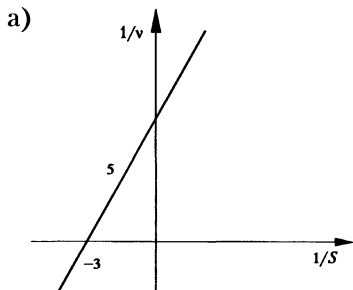
$$д) \begin{cases} \frac{dx}{dt} = y \\ \frac{dy}{dt} = 3a(1 - x^2)y - x \end{cases}, a > 0.$$

- 1.13. Определите константу скорости реакции первого порядка, если 99 % субстрата перешло в продукт через пять секунд после начала реакции.
- 1.14. В реакции первого порядка начальная концентрация субстрата равна 1 мМ. Какое количество субстрата прореагировало за первую секунду, если константа скорости реакции равна 1 с^{-1} ?
- 1.15. Концентрация субстрата в начале реакции равна 5 мМ, константа скорости реакции первого порядка равна $0,5 \text{ с}^{-1}$. Постройте график зависимости логарифма концентрации субстрата от времени. Укажите координаты точек пересечения графика с осями.
- 1.16. В ходе реакции первого порядка за первые 3 с образовалось 3 мМ продукта. Определите начальную концентрацию субстрата, если известно, что константа скорости реакции равна $0,01 \text{ с}^{-1}$.
- 1.17. Максимальная скорость реакции по Михаэлису – Ментен равна 10 единицам. Константа Михаэлиса равна 0,5 единицы. Постройте график зависимости скорости протекания реакции от начальной концентрации субстрата в координатах:

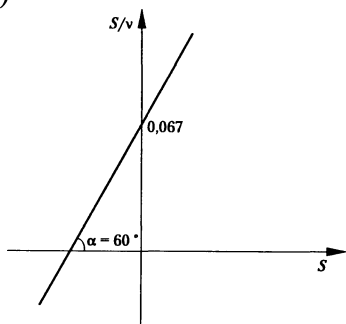
а) $\left(\frac{v}{v}, \frac{v}{s}\right)$; б) $\left(\frac{s}{v}, s\right)$; в) $\left(\frac{v}{s}, v\right)$; г) $\left(\frac{1}{s}, \frac{1}{v}\right)$.

Как определить по графику V_{max} и K_m ? Чему соответствуют точки пересечения графика с осями координат (в общем виде и численно)?

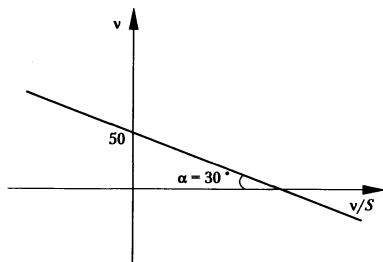
- 1.18. Определите с помощью графика параметры уравнения Михаэлиса – Ментен. Укажите размерности переменных и параметров, входящих в уравнение Михаэлиса – Ментен.



В)



Г)



Раздел 2

ТЕРМОДИНАМИКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Основные понятия и законы термодинамики

Предметом термодинамики является изучение закономерностей тепловой формы движения материи и связанных с ней физических явлений. Термодинамика изучает закономерности теплового движения в равновесных системах и при переходе систем в равновесие (равновесная термодинамика), а также обобщает эти закономерности на неравновесные системы (неравновесная термодинамика, или термодинамика необратимых процессов). Термодинамической системой может являться любой макроскопический материальный объект. Выделение термодинамической системы состоит в указании границы, отделяющей ее от остального, внешнего по отношению к данной системе мира.

В зависимости от характера обмена энергии и массы с окружающей средой через границы системы различают три группы систем:

- изолированные — не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни массой;
- закрытые — обмениваются с внешней средой энергией, но не могут обмениваться массой;
- открытые — обмениваются с внешней средой массой и энергией.

Процессы, протекающие в системе, бывают:

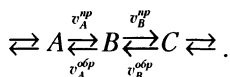
- обратимыми (равновесными) — протекают в системе таким образом, что вызванные ими изменения в состоянии системы могут произойти в обратной последовательности без дополнительных изменений в окружающей среде;
- необратимыми (неравновесными) — протекание этих процессов в обратном направлении сопровождается остаточными изменениями в окружающей среде.

В равновесном состоянии системы свойства системы не изменяются во времени и в ней отсутствуют направленные потоки вещества и энергии.

В неравновесном состоянии системы малые воздействия могут вызвать изменение состояния системы.

В стационарном состоянии системы свойства системы не изменяются во времени, но присутствуют направленные потоки вещества и энергии, взаимно уравновешивающие друг друга.

Пусть в системе протекают последовательные химические реакции



Тогда скорость изменения концентрации вещества В

$$\frac{d[B]}{dt} = (v_A^{np} + v_B^{обp}) - (v_B^{np} + v_A^{обp}),$$

где v_i^{np} и $v_i^{обp}$ — скорости прямой и обратной реакций соответственно.

В равновесном состоянии

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = 0;$$

$$v_A^{np} - v_A^{обp} = v_B^{np} - v_B^{обp} = 0.$$

В стационарном состоянии

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = 0,$$

$$v_A^{np} - v_A^{обp} = v_B^{np} - v_B^{обp} \neq 0.$$

В неравновесном состоянии

$$\frac{d[A]}{dt} \neq \frac{d[B]}{dt} \neq \frac{d[C]}{dt} \neq 0.$$

Первый закон термодинамики — это закон сохранения энергии в применении к процессам преобразования теплоты. Его математическая формулировка:

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad (2.1)$$

где dU — изменение внутренней энергии системы, δQ — количество переданной системе теплоты, δA — работа.

В системе, где протекает химическая реакция, δA включает работу против сил внешнего давления pVd и максимально полезную работу $\delta A'_{\text{пак}}$, сопровождающую химические реакции:

$$\delta A = \delta A'_{\text{пак}} + pVd. \quad (2.2)$$

Знаки теплоты и работы выбирают следующим образом: теплота считается положительной, если она передается системе; работа считается положительной, если она совершается системой над окружающей средой.

При постоянном давлении вводится еще одна функция состояния системы — энтальпия H :

$$H = U + pV, \quad dH = dU + pVd. \quad (2.3)$$

Как правило, химические реакции протекают при постоянных давлении и объеме. В этих условиях теплота является функцией состояния.

$$Q_v = \Delta U \text{ при постоянном объеме,}$$

$$Q_p = \Delta H \text{ при постоянном давлении.}$$

Величины ΔU и ΔH зависят только от начального и конечного состояний системы и не зависят от пути, по которому может происходить превращение. Большинство биохимических процессов протекают при постоянном давлении, а объем системы почти не меняется, тогда $\Delta U = \Delta H$.

Зная теплоты образования продуктов реакции и реагентов, можно вычислить выделившуюся или поглощенную теплоту химической реакции, так как тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении и объеме, не зависит от пути реакции, а определяется только разницей энтальпий исходных веществ и продуктов реакции (закон Гесса):

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{продуктов}} - \sum \Delta H_{\text{реагентов}}. \quad (2.4)$$

Это соотношение позволяет вычислить ΔH для любой химической реакции, в том числе для реакций, которые невозможно изучать экспериментально.

Изменение энтальпии при образовании 1 моля химического соединения из простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом стандартном состоянии (1 атм, 25 °С), называется стандартной теплотой образования данного вещества (ΔH°). Энтальпия образования устойчивых простых веществ в стандартном состоянии принимается равной нулю при любой температуре.

Если ΔH° — отрицательная величина, то тепло выделяется в результате реакции. Теплота образования характеризует прочность химических связей, образовавшихся в результате реакции, т. е. $-\Delta H^\circ$ выражает количество тепла, которое надо «ввести» в соединение, чтобы разорвать его связи и образовать индивидуальные элементы. Для определения энтальпии образования конкретной химической связи надо обратиться к более простой молекуле. Например, биоорганические молекулы имеют связь С–Н и для того, чтобы определить ΔH° этой связи, можно рассмотреть образование молекулы метана CH_4 из простых веществ.

При нагревании системы температура увеличивается пропорционально количеству поглощенного тепла, коэффициентом пропорциональности является теплоемкость

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V; C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p, \quad (2.5)$$

где символы V и p обозначают процесс, проходящий при постоянном объеме и давлении.

Средняя теплоемкость для одного моля вещества определяется выражением

$$\bar{C} = \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (2.6)$$

Для идеального газа теплоемкость можно выразить и через изменение внутренней энергии. При постоянном объеме механическая работа не совершается и теплота равна изменению внутренней энергии, поэтому

$$nC_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (2.7)$$

где n — количество молей идеального газа. При постоянном давлении

$$nC_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (2.8)$$

Второй закон термодинамики позволяет определять возможность и направление протекания термодинамических процессов. Он утверждает, что протекающий в изолированной системе самопроизвольный неравновесный процесс всегда вызывает увеличение энтропии до ее максимальных значений при окончании процесса и установлении термодинамического равновесия.

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.9)$$

Для системы, не совершающей теплообмена с внешней средой, $\delta Q = 0$ и уравнение принимает вид

$$dS \geq 0. \quad (2.10)$$

Следовательно, в изолированной системе энтропия остается неизменной в равновесных и возрастает в неравновесных процессах.

В отличие от первого закона термодинамики, имеющего абсолютное значение, второй закон носит статистический характер, т. е. увеличение энтропии в необратимых процессах отражает лишь наиболее вероятное их направление. Этот закон соблюдается наиболее точно для макроскопических систем с большим количеством молекул, где вероятности отклонения от среднестатистического их распределения в объеме системы крайне малы. В системах с малым количеством частиц вероятность таких отклонений увеличивается. Число возможных микросостояний, или способов распределения частиц, которыми осуществляется данное макросостояние системы, называется термодинамической вероятностью. Больцман установил связь между энтропией системы S и термодинамической вероятностью ее состояний W :

$$S = k \ln W. \quad (2.11)$$

Термодинамические потенциалы (характеристические функции) — это термодинамические функции, которые выражают в явном виде все термодинамические свойства системы. Термодинамическими являются функции U — внутренняя энергия, H — энтальпия, $F = U - TS$ — свободная энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал), $G = H - TS$ — свободная энергия Гиббса

(изобарно-изотермический потенциал). Потенциальная функция, будучи продифференцирована по перемещению, дает силу, стремящуюся перевести или вернуть систему в равновесие.

На основании первого и второго законов термодинамики для равновесных (обратимых) процессов термодинамические потенциалы связаны следующими уравнениями:

$$dU = TdS - pdV, \quad (2.12)$$

$$dH = TdS + Vdp, \quad (2.13)$$

$$dF = -SdT - pdV, \quad (2.14)$$

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (2.15)$$

Эти уравнения справедливы для закрытых систем, где совершается только механическая работа. В термодинамических расчетах удобно применять последние два потенциала, так как их естественные переменные удобны для систем, где протекают химические реакции.

Изменение любого вида энергии, сопровождающее изменение количества вещества в системе, называется химическим потенциалом μ , т. е.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j}, \quad (2.16)$$

где n_i — число молей i -го компонента системы, n_j — постоянные количества всех компонентов, кроме i -го.

Так как химические реакции, как правило, протекают при постоянных температуре и давлении, целесообразно использовать свободную энергию Гиббса, поскольку в этих условиях она обладает свойствами потенциала. Если происходят химические реакции или система является открытой, тогда

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dn_j, \quad (2.17)$$

где μ — химический потенциал, n_j — количества веществ.

Если в системе имеет место изменение заряда системы, вместо химического потенциала используется электрохимический потенциал:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_j (\mu_j + z_j F \varphi) dn_j, \quad (2.18)$$

где z_j — заряд, F — число Фарадея, φ — электрический потенциал.

Уменьшение энергии Гиббса в случае обратимого процесса при постоянстве температуры и давления равно максимально полезной работе, которую может совершить система:

$$G_1 - G_2 = -\Delta G = \Delta A'_{\max}. \quad (2.19)$$

При неравновесных процессах $\delta Q < TdS$ и работа будет меньше, чем максимальная работа равновесного процесса, тогда в общем виде для равновесных и неравновесных процессов:

$$-\Delta G_{p,T} \geq \Delta A'_{\max}. \quad (2.20)$$

Пример 2.1. Вычислить стандартную теплоту образования угарного газа, если известно, что для реакции $C + O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta H^\circ = -395$ кДж/моль CO_2 , а для реакции $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ $\Delta H^\circ = -284$ кДж/моль CO_2 .

Решение: Данные химические реакции можно представить, как показано на рисунке 2.1.

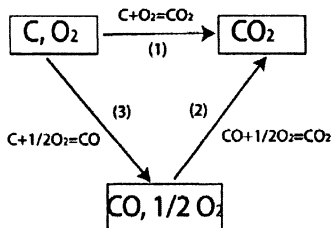
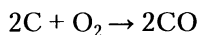


Рис. 2.1.

Тогда для химической реакции



$$\Delta H^\circ = -395 + 284 = -111 \text{ кДж/моль } CO.$$

Химическую реакцию образования угарного газа из простых веществ невозможно провести экспериментально, так как часть углерода сгорает с образованием углекислого газа, поэтому энтальпию этой реакции можно только вычислить.

Пример 2.2. Вывести формулу для изменения энтропии ΔS 1 моля идеального газа при изобарном нагревании (T_0 — начальная температура, T — конечная температура).

Решение: Согласно выражению (2.12)

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV).$$

Из уравнения (2.7) и $pV = nRT$ (уравнение состояния идеального газа):

$$dU = nC_v dT, \quad p = \frac{nRT}{V}, \text{ тогда}$$

$$dS = n(C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}).$$

После интегрирования $\Delta S = n(C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0})$.

При $p = \text{const}$ $\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}$, тогда

$$\Delta S = n(C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{T}{T_0}) = n(C_V + R) \ln \frac{T}{T_0} = nC_p \ln \frac{T}{T_0}.$$

Для 1 моля идеального газа $\Delta S = C_p \ln \frac{T}{T_0}$.

Пример 2.3. Получить выражение для химического потенциала 1 моля идеального газа при постоянном давлении и температуре.

Решение: Химический потенциал при постоянном давлении — это молярная энергия Гиббса (2.16).

Для 1 моль идеального газа $\mu_i = G$.

Из выражения (2.15) при постоянной температуре получаем

$$dG = Vdp = \frac{RT}{p} dp.$$

Интегрируем от G_0 до G и от p_0 до p :

$$\Delta G = G - G'_0 = RT \ln \frac{p}{p_0},$$

$$G = G'_0 + RT \ln \frac{p}{p_0} = G'_0 - RT \ln p_0 + RT \ln p.$$

$$p = \frac{n}{V} RT = [c] RT, \text{ тогда}$$

$$G = G'_0 - RT \ln p_0 + RT \ln RT + RT \ln [c] = G^\circ + RT \ln [c].$$

Так как для 1 моля идеального газа $\mu = G$, то $\mu = \mu^\circ + RT \ln [c]$.

Пример 2.4. Температура плавления α -спирали составляет 50°C . Энтальпия перехода спираль — клубок — $113 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Определить: а) энтропию перехода спираль — клубок; б) длину спирали, принимая, что выход каждого остатка из спирали добавляет системе по три степени свободы и соответствующие координаты имеют по

два устойчивых положения (система устойчива при двух значениях соответствующих координат); в) энтальпию разрыва водородной связи спирали.

Решение: а) Плавление спирали соответствует ситуации, когда свободная энергия перехода спираль — клубок становится равной нулю: $\Delta H - T_{пл} \Delta S = 0$.

$$\text{Отсюда } \Delta S = \frac{\Delta H}{T_{пл}}.$$

Энтропия перехода равна $350 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

б) Определим энтропию выхода остатка из спирали. Для этого воспользуемся формулой (2.11). Учитывая, что в результате выхода остатка из цепи у него появляется три дополнительные степени свободы и соответствующие координаты имеют по два устойчивых положения, число микросостояний системы возрастает в 2^3 раз, тогда

$$\Delta S_1 = R \ln 2^3 = 17,3 \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}\text{)}.$$

Учитывая, что энтропия — величина аддитивная, энтропия плавления спирали равна

$$\Delta S = N \Delta S_1.$$

Отсюда число остатков в цепи $N = 20$.

в) Учитывая, что на остаток в α -спирали приходится по две водородные связи (образуемые его N—H и C=O группами), энтальпия разрыва водородной связи равна $\Delta H_{II} = \frac{\Delta H}{2N}$, что составляет $2,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Химическое равновесие

Состояние равновесия характеризуется минимальными значениями термодинамических потенциалов.

Если на систему не действуют внешние силы, т. е. полезная работа не совершается, тогда

$$\Delta G_{p,T} \leq 0. \quad (2.21)$$

Таким образом, если известно изменение свободной энергии Гиббса при постоянной температуре и давлении, то можно предсказать направление самопроизвольного протекания термодинамического

процесса, в частности химической реакции: самопроизвольно может протекать процесс, сопровождающийся уменьшением энергии Гиббса (при $p = const$ и $T = const$). Минимальное значение энергии Гиббса достигается при равновесии.

На основании выражения для химического потенциала можно вычислить значение свободной энергии Гиббса. Для химической реакции

$$\sum_i \nu_i c_i = \sum_j \nu_j c_j,$$

где индексы i и j указывают исходные вещества и продукты реакции, используя выражение для химического потенциала (см. пример 1.3) $\mu = \mu^\circ + RT \ln c$, получим

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G^\circ_T + RT \ln \left(\frac{\prod_j c_j^{\nu_j}}{\prod_i c_i^{\nu_i}} \right), \quad (2.22)$$

где ΔG°_T — стандартное значение свободной энергии Гиббса. Полученное уравнение называется уравнением изотермы химической реакции, или изотермой Вант-Гоффа.

Значение ΔG°_T определяется константой равновесия химической реакции (K_p):

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p. \quad (2.23)$$

Зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнением изобары Вант-Гоффа

$$\frac{\partial(\ln K)}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \quad (2.24)$$

Если принять, что ΔH реакции не зависит от температуры (что справедливо в узких интервалах температур), то

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (2.25)$$

где K_1 и K_2 — константы равновесия химической реакции при температурах T_1 и T_2 .

Значения ΔG° можно вычислить, исходя из энергии Гиббса образования исходных веществ и продуктов реакции, а также стандартных значений энтальпии и энтропии химической реакции:

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_{\text{продукты}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{реагенты}}, \quad (2.26)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (2.27)$$

В справочниках обычно приводят стандартные значения энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса при $T = 298 \text{ К}$ и единичной активности компонентов. Однако в биологических системах активность ионов водорода нельзя принять равной единице (т. е. рН раствора около нуля). В биохимии выбирают стандартное состояние с единичной активностью всех компонентов, а активность ионов водорода принимают равной 10^{-7} .

Используя уравнение (2.22), можно рассчитать значение свободной энергии Гиббса в стандартном состоянии, принятом в биохимических системах.

Множество химических реакций клеточного метаболизма не являются самопроизвольными. Энергия, необходимая для осуществления таких реакций, обеспечивается путем сопряжения с самопроизвольной реакцией. Таким образом, изменение свободной энергии в сопряженных реакциях становится отрицательным и суммарный (сопряженный) процесс является самопроизвольным. Наиболее распространенной «движущей» реакцией является гидролиз АТФ.

Пример 2.5. Определите рК ионизации глицина при 298 К, если $\Delta H^\circ = 4,8 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^\circ = -28,9 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.

Решение: $pK = -\lg K_p$. Используя (2.23),

$$pK = -\frac{1}{2,3} \ln K_p = \frac{\Delta G^\circ}{2,3RT} = \frac{4800 + 298 \cdot 28,9}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} = 2,35.$$

Пример 2.6. При изучении денатурации белка получены следующие значения констант равновесия:

$T, \text{ К}$	K_p
312	0,316
314	2,512

Рассчитайте ΔH° денатурации белка, а также константу равновесия, ΔG° и ΔS° процесса при 37°С . Считать, что в рассматриваемом диапазоне температур ΔH° реакции не изменяется.

Решение: Используя выражение (2.25), рассчитаем ΔH° .

$$\Delta H^\circ = \frac{\ln K_2 - \ln K_1}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \cdot R = \frac{\ln 2,512 - \ln 0,316}{\left(\frac{1}{312} - \frac{1}{314}\right)} \cdot 8,31 = 860085 \text{ (Дж/моль)}.$$

Значение константы равновесия при 37 °С находим, используя вычисленное значение ΔH° и значение константы равновесия при 39 °С:

$$\ln K_{310} = \ln K_{312} + \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_{312}} - \frac{1}{T_{310}} \right) = \ln 0,316 + \frac{860085}{8,31} \left(\frac{1}{312} - \frac{1}{310} \right) = -3,22,$$

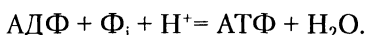
$$K_{310} = 0,04.$$

Согласно выражения (2.23) и (2.27)

$$\Delta G^\circ_{310} = -0,31 \cdot 310 \cdot \ln 0,04 = 8292 \text{ (Дж/моль)},$$

$$\Delta S^\circ_{310} = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{860085 - 8292}{310} = 2747 \text{ (Дж/(моль}\cdot\text{К))}.$$

Пример 2.7. В живой клетке непрерывно ведется синтез АТФ из АДФ по уравнению



Изменение свободной энергии при превращении 1 моль АДФ в АТФ, когда все реагенты и продукты находятся в стандартных состояниях (активности всех компонентов реакции равны 1), составляет -9,2 кДж/моль. Определить изменение свободной энергии в водном растворе с рН = 7,0.

Решение:

$$\Delta G^{of} = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{АТФ}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{АДФ}][\Phi_i][\text{H}^+]}$$

При рН = 7,0 концентрация ионов водорода равна 10^{-7} М, концентрацию реагентов и продуктов реакции принимаем равной 1, тогда

$$\Delta G^{of} = -9200 + 8,31 \cdot 298 \ln \frac{1 \cdot 1}{1 \cdot 1 \cdot 10^{-7}} = 30,7 \text{ (кДж/моль)}.$$

Полученный расчет показывает, что при снижении концентрации ионов водорода до 10^{-7} М реакция протекает самопроизвольно в сторону гидролиза АТФ.

Термодинамика систем вдали от равновесия

Большинство процессов в природе не являются равновесными. Однако почти любую систему вблизи равновесия можно разбить на *физически бесконечно малые* подсистемы, в которых локальное равновесие будет устанавливаться достаточно быстро.

Взаимодействие системы со средой происходит за счет обмена такими экстенсивными свойствами, как объем, заряд, количество вещества, — *обобщенными координатами* (q). Кроме того, взаимодействие возможно при наличии скалярного интенсивного свойства — *обобщенной силы* (F). Размерность силы зависит от размерности координаты, но произведение обобщенной силы на координату дает единицу энергии. *Обобщенная работа* является мерой взаимодействия системы со средой $\delta A = Fdq$.

Работа расширения

$$\delta A = pdV.$$

Электрическая работа по переносу заряда q под действием разности потенциалов

$$\delta A = \varphi dq.$$

Разность обобщенной силы между системой и средой является движущей силой самопроизвольных процессов переноса обобщенной координаты.

Энтропия является обобщенной тепловой координатой состояния, сопряженной с температурой, — обобщенной силой, движущей силой переноса тепла.

Все обобщенные координаты, кроме энтропии, подчиняются закону сохранения и могут изменяться только за счет обмена с внешней средой. Энтропия может возникать внутри системы за счет неравновесного процесса, в результате которого выделяется *нескомпенсированная теплота* $\delta_i Q$ независимо от природы совершаемой работы. Связь теплоты с функцией состояния S позволяет охарактеризовать все многообразие неравновесных процессов в локально равновесной системе при помощи одной величины — энтропии S .

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (2.28)$$

где $d_e S$ и $d_i S$ — изменение энтропии за счет обмена веществом и энергией с внешней средой и ее возникновение внутри системы.

Необратимые процессы можно описать на языке *термодинамических сил (F) и потоков (X)*. Термодинамические силы (градиент температуры, потенциала, концентрации) вызывают потоки (теплоты, заряда, вещества). В общем случае

$$d_i S = F dX. \quad (2.29)$$

В случае потока теплоты $F=(1/T_c - 1/T_h)$, где индексы *c* и *h* соответствуют низкой и высокой температуре.

Для потока вещества термодинамическая сила может быть выражена через *химическое сродство (A)*. Для реакции $X + Y \leftrightarrow 2Y$, $A \equiv (\mu_x + \mu_y - 2\mu_z)$. Химическое сродство является движущей силой химической реакции. Скорость увеличения энтропии выражается так:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A}{T} \frac{d\xi}{dt} > 0. \quad (2.30)$$

И в этом случае *производство энтропии* равно произведению термодинамической силы A/T на термодинамический поток $d\xi/dt$. Поток в этом случае есть превращение реагентов в продукты реакции, а $d\xi/dt$ можно считать скоростью реакции (ξ — степень полноты химической реакции): $\frac{dN_x}{-1} = \frac{dN_y}{-1} = \frac{dN_z}{2} = d\xi$. В равновесии $A = 0$.

В системе, в которой происходит химическая реакция и идет обмен теплом с окружающей средой, $dS = \frac{\partial Q}{T} + \frac{A}{T} d\xi$. Скорость изменения энтропии

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \frac{\partial Q}{dt} + \frac{A}{T} \frac{d\xi}{dt}. \quad (2.31)$$

Локальная скорость возникновения энтропии отражает возникновение энтропии в неравновесном процессе в расчете на единицу объема:

$$\sigma = \frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt}. \quad (2.32)$$

Локальная функция диссипации — это теплота, возникающая в неравновесном процессе:

$$\psi = \frac{1}{V} \frac{\delta_i Q}{dt}. \quad (2.33)$$

$$\psi = T\sigma. \quad (2.34)$$

В линейной термодинамике неравновесных процессов принимается, что поток может зависеть от всех сил $J_k = f(F_1, F_2, \dots, F_n)$, и постулируется линейная зависимость потоков от сил

$$J_k = \sum_{i=1}^n \frac{\partial J_k}{\partial F_i} F_i = \sum_{i=1}^n L_{ki} F_i, \quad (2.35)$$

где L_{ki} — это феноменологические коэффициенты Онзагера. Эта эмпирическая зависимость подтверждается многочисленными опытами (линейная связь тока и напряжения (закон Ома), теплового потока и градиента температуры (закон Фурье), потока вещества и градиента концентрации (закон Фика)).

Основываясь на принципе микроскопической обратимости (инвариантность уравнений движения частиц относительно обращения направления времени), Онзагер получил соотношения, которые теперь носят его имя:

$$L_{ki} = L_{ik}.$$

Физический смысл соотношения в том, что сила F_j так влияет на поток J_k , как и сила F_k на поток J_j . Примеры перекрестного влияния сил на потоки: нагревание вызывает возникновение потенциала (термопары, эффект Зеебака), термодиффузия (возникновение градиента концентраций под действием градиента температуры), электрофорез, ток течения и др. Применение соотношений Онзагера позволяет существенно редуцировать количество феноменологических коэффициентов.

Локальная функция диссипации линейно зависит от плотностей потоков и термодинамических сил (соотношение де Донде): $\psi = \sum_k J_k F_k$.

Транспорт воды и осмос. Рассмотрим применение формализма неравновесной термодинамики для описания потоков воды и их взаимодействия с потоками осмотиков. Осмотическое равновесие хорошо выполняется и большинство потоков и сил могут быть измерены непосредственно в эксперименте.

Рассмотрим взаимодействие потоков воды и незаряженного осмотика s для отдельной клетки в растворе. Мембрана отделяет внутреннюю среду (i) от наружной (o). Выходящие из клетки потоки принято считать положительными, а входящие — отрицательными.

$$\begin{aligned} J_w &= L_{wo} \Delta\mu_w + L_{ws} \Delta\mu_s, \\ J_s &= L_{so} \Delta\mu_w + L_{ss} \Delta\mu_s. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Удобнее вместо потока воды использовать объемный поток, равный сумме потоков воды и растворенного вещества $J_v = -\frac{dV}{Adt}$ ($\text{м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), где A — площадь. Поток единственного осмотика $J_s = -\frac{dn_s^i}{Adt}$ ($\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$). Согласно соотношению Онзагера, $L_{sw} = L_{ws}$. Пусть потоки вызваны только градиентом давления (или тургором, P) и градиентом концентрации ($C_s^i - C_s^o$) или разницей осмотического давления ($\Delta\pi_s = RT(C_s^i - C_s^o)$). Тогда выражения для потоков можно переписать через гидростатическое и осмотическое давление (вывод формул можно посмотреть в книге [4]), и они будут выглядеть так:

$$J_v = L_p P - L_p \sigma_s \Delta\pi_s = L_p (P - \sigma_s RT(C_s^i - C_s^o)),$$

$$J_s = P_s (C_s^i - C_s^o) + (1 - \sigma_s) \bar{C}_s J_v.$$

Из уравнения для J_v видно, что поток воды складывается из двух компонентов: гидравлического потока, вызванного разностью гидростатического давления ($L_p P$, атмосферное давление принимают за ноль, $P^o = 0$), и осмотического потока, вызванного разностью осмотического давления ($L_p \sigma_s \Delta\pi_s$). Осмотическая движущая сила направлена в сторону, противоположную гидростатической силе, входит в уравнение со знаком минус и растет при накоплении осмотика внутри клетки ($C_s^i > C_s^o$). Гидравлическая проницаемость клеточной мембраны L_p связывает поток воды с соответствующей движущей силой — градиентом гидростатического давления. В осмотическом члене роль такого коэффициента выполняет $L_p \sigma_s$. Физический смысл σ_s — пассивная селективность мембраны для данного осмотика. В случае идеальной полупроницаемой мембраны (пропускает воду, но не пропускает растворенное вещество) $\sigma_s = 1$, и движущая сила для воды становится идентична разности водного потенциала $\Delta\psi$:

$$J_v = L_p (P - RT(C_s^i - C_s^o)) = L_p \Delta\psi_s. \quad (2.37)$$

В случае равновесия ($J_v = 0$) это уравнение идентично закону Вант-Гоффа $P = RT(C^i - C^o)$. Коэффициент отражения является количественной мерой отклонения поведения осмотической системы от идеальной полупроницаемой. Например, при $\sigma_s = 0$ мембрана не различает осмотик от растворителя (когда каналы большие либо

молекулы растворителя и растворенного вещества очень похожи). В реальных мембранах σ_s принимает значения от нуля до единицы. В некоторых случаях $\sigma_s < 0$. В этом случае клетка набухает при увеличении концентрации осмотика в среде. Это явление наблюдается в растительных клетках и получило название аномальный осмос. Можно рассматривать σ_s как степень взаимодействия воды с осмотиком при их транспорте через мембрану. Поскольку $0 < \sigma_s < 1$, эффективная осмотическая движущая сила $\Delta\pi_s$ снижается до $\sigma_s \Delta\pi_s$. При $\sigma_s = 1$ осмотическая и гидростатическая составляющие движущей силы создают одинаковые потоки воды через мембрану.

Обычно коэффициенты отражения для типичных осмотиков, присутствующих в клетке (соли, сахара, метаболиты), близки к единице и движущие силы можно заменить градиентом водного потенциала.

Уравнение для потока осмотика включает два члена. Первый член соответствует диффузионному потоку осмотика в соответствии с законом Фика. Коэффициент, связывающий движущую силу и поток, в этом случае называется коэффициентом проницаемости (P_s). Второй член описывает взаимодействие воды и осмотика во время переноса через мембрану, например, при вызванном потоком растворителя потоке вещества. \bar{C}_s означает концентрацию осмотика в мембране ($\bar{C}_s \sim (C_s^i - C_s^o)/2$). В случае идеальной полупроницаемой мембраны ($\sigma_s = 1, P_s = 0$) второй член исчезает. С другой стороны, в случае совершенно неселективных барьеров ($\sigma_s = 0$) этот член совпадает с конвекционным транспортом осмотика в потоке воды.

Пример 2.8. Как и насколько изменится тургорное давление в клетке харовой водоросли при добавлении в наружный раствор непроницающего осмотика (соответствующее изменению осмотического давления наружного раствора $\Delta\pi^o$)?

Решение: Клетка харовой водоросли представляет собой идеальный осмометр.

$$J_r = L_p(P - \Delta\pi) = L_p\Delta\psi_s,$$

$$-\frac{dV}{Adt} = L_p(P(t) - (\pi^i(t) - (\pi_0^o + \Delta\pi^o))).$$

Используя определение коэффициента упругости клеточной стенки ϵ , при небольших изменениях объема и тургора получаем:

$$\frac{dP}{dV} = \frac{\varepsilon}{V_0} \approx \frac{\Delta P}{\Delta V} = \frac{P - P_0}{V - V_0},$$

где P_0 и V_0 — начальные давление и объем.

Для идеального осмометра $\pi^i V = \pi_0^i V_0$, и при малых изменениях объема получаем:

$$\frac{d\pi^i}{dV} = -\frac{\pi_0^i V_0}{V^2} \approx -\frac{\pi_0^i}{V_0},$$

$$\frac{d\pi^i}{dV} \approx \frac{\Delta\pi}{\Delta V} = \frac{\pi^i - \pi_0^i}{V - V_0} = -\frac{\pi_0^i}{V_0}.$$

Тогда

$$-\frac{V_0}{A\varepsilon} \frac{dP}{dt} = L_p(P(t) + \pi_0^o + \Delta\pi^o + \frac{\pi_0^i(P - P_0)}{\varepsilon} - \pi_0^i),$$

$$\pi_0^i - \pi_0^o = P_0,$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{L_p A \varepsilon}{V_0} \left(\frac{\varepsilon + \pi_0^i}{\varepsilon} (P - P_0) - \Delta\pi^o \right).$$

Интегрируя полученное уравнение при условии $P = P_0$ при $t = 0$; $P = P_e$ при $t = \infty$, получаем

$$P - P_e = (P_0 - P_e) e^{-k_w t},$$

$$P_0 - P_e = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + \pi_0^i} \Delta\pi^o,$$

где константа скорости транспорта воды через мембрану определяется выражением:

$$k_w = \frac{1}{\tau_w} = \frac{\ln 2}{\tau_w^{1/2}} = \frac{L_p A (\varepsilon + \pi_0^i)}{V_0}.$$

Таким образом, тургорное давление в клетке харовой водоросли увеличится до значения

$$P_e = P_0 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon + \pi_0^i} \Delta\pi^o$$

по моноэкспоненциальному закону с постоян-

ной времени $\tau_w = \frac{V_0}{L_p A (\varepsilon + \pi_0^i)}$.

Задачи

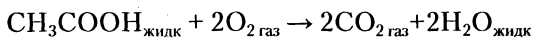
- 2.1. Вычислить значение ΔH° для реакции гидролиза мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ до CO_2 и NH_3 , катализируемой ферментом уреазой, если теплоты образования $\text{H}_2\text{O}_{\text{жидк}}$ и мочевины, углекислого газа и NH_3 в водных растворах составляют -287 кДж/моль, $-320,5$ кДж/моль, $-414,5$ кДж/моль, -81 кДж/моль соответственно.
- 2.2. Известно, что при окислении 1 моля глюкозы получается 38 молей АТФ. Оценить эффективность (в процентах) процесса окисления глюкозы, если известно, что для реакции сжигания $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ $\Delta G^\circ = -2882$ кДж/моль, а при синтезе 1 моля АТФ из АДФ затрачивается 31,4 кДж.
- 2.3. Изменение свободной энергии при молочнокислом брожении и при полном окислении глюкозы составляет -218 кДж/моль и -2882 кДж/моль соответственно. Сколько молекул АТФ может быть синтезировано при распаде одной молекулы глюкозы в анаэробных и аэробных условиях, если изменение свободной энергии реакции синтеза АТФ равно 31,4 кДж/моль и к.п.д. превращения энергии в клетке 100 %.
- 2.4. Известно, что для реакции связывания АТФ с миозином ΔG с увеличением температуры от 273 до 285 К практически не изменяется. Определите ΔS этой реакции при 285 К, если ΔH и ΔS при 273 К составляют $-57,1$ кДж/моль и -86 Дж/(моль·К) соответственно, а ΔH при 285 К $-73,1$ кДж/моль.
- 2.5. а) Вычислить изменение энтропии при нагревании 100 г воды от 0 до 15 °С.
- б) При какой температуре находилось 2 моля воды в сосуде, если при ее нагревании до 100 °С энтропия увеличилась на 23,5 Дж/К?
- в) Определить изменение энтропии в процессе таяния 1 моля льда при 0 °С и последующем нагревании образующейся воды до 100 °С.
- г) Определить изменение энтропии в процессе превращения 1 моля воды в пар при температуре кипения и последующем нагревании пара до 150 °С.

Удельная теплоемкость воды $4,190 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, удельная теплота плавления льда 333 Дж/г , удельная теплота парообразования 2260 Дж/г .

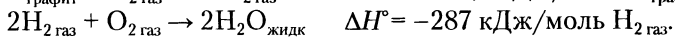
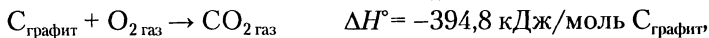
- 2.6. Получить выражение для химического потенциала 1 моля идеального газа при постоянном объеме.
- 2.7. Молекулы N-метилацетамида, достаточно близкого аналога пептидного скелета, могут формировать водородную связь с участием амидной группы. Оцените, в каком растворителе ассоциация молекул N-метилацетамида термодинамически более выгодна, если известны данные, представленные в таблице:

Растворитель	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль·К)
CCl_4	-17,5	-46
Диоксан	-3,3	-16,7
H_2O	0,0	-41,8

- 2.8. Для поддержания постоянной температуры тела человеческий организм теряет энергию путем испарения воды с поверхности тела. Какова масса воды, которую испаряет организм, если необходимо выделить 10^4 кДж энергии в день, образующейся в результате метаболических процессов? Удельная теплота испарения воды составляет $2,2 \text{ кДж/г}$.
- 2.9. Спортсмен массой 70 кг для поддержания постоянной температуры тела выделяет 600 кДж за один час тренировки. На сколько градусов изменилась бы температура тела за один час, если бы организм был изолированной системой? Принять теплоемкость тела равной $4,2 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.
- 2.10. Вычислите стандартную теплоту образования уксусной кислоты (в водном растворе) из простых веществ при 25°C , если известны значения ΔH° для следующих реакций:

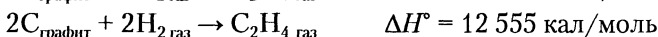


$$\Delta H^\circ = -875 \text{ кДж/моль } \text{CH}_3\text{COOH}_{\text{жидк}}$$



- 2.11. Рассчитайте средние значения энтальпии связи углерод-углерод в этане C_2H_6 , этилене C_2H_4 и ацетилене C_2H_2 , предполагая, что во всех этих соединениях энтальпия связи C–H одинакова.

Известны теплоты следующих реакций при стандартных условиях:



Оцените относительную прочность одинарной, двойной и тройной углерод-углеродных связей.

2.12. Найдите работу Na^+ - K^+ -АТФазы по переносу 3 молей Na^+ из клетки и 2 молей K^+ в клетку через плазматическую мембрану при $37^\circ C$, если их концентрации внутри клетки составляют 46 и 340 мМ, а снаружи — 460 и 10 мМ соответственно. Потенциал на мембране равен -60 мВ ($\varphi_{\text{внутри}} - \varphi_{\text{снаружи}}$).

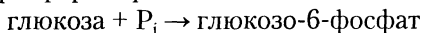
2.13. Работа Na^+ - K^+ -АТФазы по переносу 3 молей Na^+ из клетки и 2 молей K^+ в клетку через плазматическую мембрану при $37^\circ C$ равна 40 кДж. Концентрации ионов Na^+ и K^+ внутри клетки составляют 15 мМ и 160 мМ, а снаружи — 150 и 4 мМ соответственно. Чему равен потенциал на мембране ($\varphi_{\text{внутри}} - \varphi_{\text{снаружи}}$)?

2.14. а) Определите рК ионизации уксусной кислоты при 298 К, если $\Delta H^\circ = -0,385$ кДж/моль, $\Delta S^\circ = -92,36$ Дж/(моль·К).

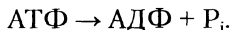
б) Определите рК ионизации молочной кислоты при 298 К, если $\Delta H^\circ = -0,4$ кДж/моль, $\Delta S^\circ = -75,3$ Дж/(моль·К).

в) Определите рК ионизации янтарной кислоты при 298 К, если $\Delta H^\circ = 3,2$ кДж/моль, $\Delta S^\circ = -69,8$ Дж/(моль·К).

2.15. Для реакции фосфорилирования

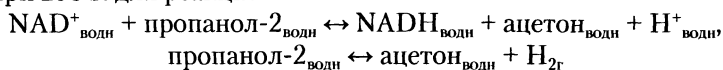


при $pH = 7$ и $37^\circ C$ $\Delta G^{\circ\prime} = 3$ ккал/моль; концентрации фосфата и глюкозо-6-фосфата составляют 10^{-2} и 10^{-4} М соответственно. Оцените, какова возможная минимальная концентрация глюкозы, если ее фосфорилирование происходит за счет сопрягающей реакции гидролиза АТФ:



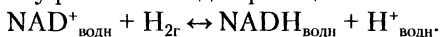
И для этой реакции в физиологических условиях $\Delta G^{\circ\prime} = -12$ ккал/моль.

2.16. При 298 К для реакций



константы равновесия равны $7,71 \cdot 10^{-9}$ и $5,27 \cdot 10^{-5}$ М соответственно.

Найти константу равновесия для реакции



2.17. Предположим, что в темноте концентрация АДФ и фосфата в хлоропластах составляет 2 и 5 мМ, соответственно. Примем, что температура равняется 25 °С, а рН близок к 7; для реакции фосфорилирования АДФ $\Delta G^\circ = 30,6$ кДж/моль. Какова концентрация АТФ при равновесии? При освещении хлоропластов концентрация АДФ за счет фосфорилирования уменьшается до 1 мМ. Определить концентрацию АТФ и изменение свободной энергии Гиббса при установившемся после освещения равновесии.

2.18. Если 10 мМ 3-фосфоглицерата смешать с фосфоглицеромутазой, катализирующей превращение этой кислоты в 2-фосфоглицерат (3-фосфоглицерат \leftrightarrow 2-фосфоглицерат), то при 37 °С равновесная концентрация 3-фосфоглицерата станет равной 8,3 мМ, а 2-фосфоглицерата — 1,7 мМ. Как изменились бы равновесные концентрации, если бы первоначально внесли 1 М 3-фосфоглицерата? Определить константу равновесия для превращения 3-фосфоглицерата в 2-фосфоглицерат и величину ΔG° для этой реакции.

2.19. Найти $\Delta G'$ для реакции



катализируемой гексокиназой при рН = 7 и 37 °С, если известно, что отношение скоростей прямой и обратной реакции составляет $6,2 \cdot 10^6$. В каком направлении реакция протекает самопроизвольно?

2.20. Найти отношение концентраций пирувата и фосфоенолпирувата для реакции,



катализируемой пируваткиназой при рН 7 и 37 °С, если известно, что ΔG° этой реакции составляет $-24,8$ кДж/моль, концентрация АТФ в два раза больше концентрации АДФ и отношение скоростей прямой и обратной реакций составляет $3,9 \cdot 10^2$.

- 2.21.** Найти отношение скоростей прямой и обратной реакций:
 фруктозо-6-фосфат + АТФ \leftrightarrow фруктозо-1,6-дифосфат + АДФ,
 катализируемой фосфофруктокиназой при рН=7 и 37 °С, если
 известно, что $\Delta G'$ реакции составляет $-25,2$ кДж/моль.
- 2.22.** Для реакции
 фруктозо-1,6-дифосфат \leftrightarrow 2 глицеральдегид-3-фосфат,
 катализируемой альдолазой при рН=7 и 37 °С, известно, что
 $\Delta G'$ реакции составляет $-4,9$ кДж/моль, а $\Delta G^{\circ} = 23,1$ кДж/моль.
 Найти концентрацию глицеральдегид-3-фосфата, если концен-
 трация фруктозо-1,6-дифосфата составляет $0,1$ М.
- 2.23.** В покоящейся мышце концентрации АТФ, АДФ и фосфата
 равны примерно 5, 1 и 10 Мм соответственно. Какова величина
 ΔG для гидролиза АТФ в этом случае, если $\Delta G^{\circ} = -7,3$ ккал/
 моль?
- 2.24.** Найдите концентрацию АТФ в мышцах, если известно, что
 концентрация АДФ и фосфата в мышцах составляет 10^{-5} М и
 10^{-3} М соответственно, ΔG° реакции синтеза АТФ при рН=7 и
 310 К составляет $30,6$ кДж/моль, а $\Delta G' = 59,67$ кДж/моль.
- 2.25.** Найти $\Delta G'$ реакции
 гликоген_n + P_i \leftrightarrow гликоген_{n-1} + глюкозо-1-фосфат
 при рН=7 и 37 °С, если известно, что константа равновесия
 равна 0,3, концентрации фосфата и глюкозо-1-фосфата состав-
 ляют 10 и 0,03 мМ соответственно, а концентрация гликогена
 практически не изменяется. В каком направлении реакция про-
 текает самопроизвольно?
- 2.26.** Найти ΔG° реакции
 пируват + NADH \leftrightarrow лактат + NAD
 при рН = 7 и 37 °С, если в равновесии отношение концентраций
 NAD и NADH составляет 10^3 , а отношение концентраций лак-
 тата и пирувата равно 10.
- 2.27.** Дана последовательность реакций $A \leftrightarrow B \leftrightarrow C$. При 37 °С даны
 константы равновесия $K_{A \leftrightarrow B} = 0,73$ и $K_{B \leftrightarrow C} = 1,64$. Найти стандарт-
 ную свободную энергию ΔG° для этой системы реакций.
- 2.28.** Для реакции $A + B \leftrightarrow C$ $\Delta G^{\circ} = -17,8$ кДж/моль при 37 °С коэф-
 фициенты активности равны единице. В каком направлении
 будет протекать реакция при концентрации А, В и С, равной
 1 мМ? Как изменится направление протекания реакции, если
 концентрация всех компонентов уменьшится до 1 мкМ?

- 2.29.** ΔG° реакции полного окисления растворенной глюкозы до углекислого газа и воды составляет -2870 кДж/моль, а $\Delta G'$ реакции превращения АДФ в АТФ при стандартных состояниях всех компонентов реакции составляет $9,24$ кДж/моль. Рассчитайте изменение свободной энергии при окислении 1 моля глюкозы и синтезе 1 моля АТФ при температуре 37°C в условиях, более близких к физиологическим:
- $P_{\text{CO}_2} = 40$ мм рт. ст.,
 $P_{\text{O}_2} = 100$ мм рт. ст.,
[глюкоза] = 1 мг/мл,
[АТФ] = [АДФ] = $[P_i] = 1 \cdot 10^{-4}$ М,
 $\text{pH} = 7$, активность воды принять равной 1 .
- Если при окислении одной молекулы глюкозы образуется 38 молекул АТФ, какова эффективность процесса превращения энергии в клетке в условиях, близких к физиологическим? Сравните с результатом задачи 2.2.
- 2.30.** Во сколько раз изменится константа равновесия реакции при увеличении температуры от 25 до 37°C , если стандартная энтальпия реакции равна $-88,7$ кДж/моль.
- 2.31.** На сколько изменится тургорное давление и объем клетки харовой водоросли, модуль упругости клеточной стенки которой равен 100 бар, а внутриклеточное осмотическое давление $7,3$ бар, при добавлении в наружный раствор 50 мМ сахарозы ($t = 20^\circ\text{C}$)?
- 2.32.** Равновесное тургорное давление клетки *Chara corallina* (диаметр 1 мм) в искусственной прудовой воде (2 мосмоль/л) составляет $0,5$ МПа. Модуль упругости клеточной стенки равен 100 бар. Время, за которое амплитуда приложенного небольшого импульса гидростатического давления уменьшается в два раза, равно 4 с. $T = 20^\circ\text{C}$. Чему равен коэффициент гидравлической проводимости мембраны этой водоросли?
- 2.33.** Найти химическое сродство реакции $X + Y \leftrightarrow 2Z$. Химический потенциал реагентов X и Y составляет 13 кДж/моль, а продукта Z 4 кДж/моль.
- 2.34.** Раствор содержит два оптических изомера аминокислоты L и D . Начальные концентрации изомеров равны $[L]_0$ и $[D]_0$. Мономолекулярная константа скорости реакции рацемизации равна k (константа скорости реакции превращения L -изомера

в D-изомер равна константе скорости обратной реакции). Получить зависимости от времени концентраций каждого из энантиомеров ($[L]$ и $[D]$), химического сродства обратимой реакции рацемизации (A) и скорости производства энтропии ($\frac{d_i S}{dt}$), обусловленного протеканием реакции рацемизации,

если температура раствора равна T .

2.35. Чему равно изменение энтропии в открытой системе, которая обменивается с окружающей средой теплотой $Q = 1250$ кДж. За счет химических реакций в системе выделяется теплота 1750 кДж. Температура 27°C . Найти общее изменение энтропии в системе.

2.36. Транспорт воды через полупроницаемые мембраны (проницаемые только для воды, но не для растворенных веществ) при наличии на мембране разности осмотического давления описывается уравнением

$$J_v = L_p \Delta\pi = \frac{P_f \bar{V}_w}{RT} \Delta\pi.$$

Здесь J_v — объемный поток воды (объем воды, переносимый через единицу площади мембраны в единицу времени $J_v = \frac{1}{S} \frac{dV}{dt}$),

$\Delta\pi$ — разность осмотического давления на мембране, $\bar{V}_w = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$ — мольный объем воды, L_p — гидравлическая проводимость мембраны и P_f — коэффициент осмотической водной проницаемости мембраны.

Суспензию эритроцитов в 250 мМ растворе сахарозы быстро смешали с более концентрированным раствором. Концентрация сахарозы после смешивания стала равной 350 мМ. Определить гидравлическую проводимость L_p и коэффициент осмотической водной проницаемости мембраны эритроцита P_f при 37°C , если через 700 мс после смешивания объем клеток уменьшился на 20% . Изменением концентрации сахарозы во внешнем растворе и площади поверхности эритроцита пренебречь. Отношение площади поверхности эритроцита начальному объему S/V_0 принять равным $13\,500 \text{ см}^{-1}$. Сахароза через мембрану эритроцитов не проникает.

37. Мембрана растительной клетки непроницаема для сорбита. Плазмолиз в этой клетке начинается при концентрации сорбита в среде 0,4 М. Найти коэффициент отражения диметилформамида для мембраны, если известно, что с этим веществом плазмолиз начинается при концентрации 0,5 М. Считать, что объемные потоки в ходе плазмолитических экспериментов отсутствуют.

Раздел 3

МОЛЕКУЛЯРНАЯ БИОФИЗИКА

*Некоторые вопросы квантовой теории молекулярных процессов
в биологических системах*

Введение

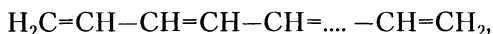
Биофизика — это наука, возникшая на стыке двух фундаментальных наук: биологии и физики. В биофизике роли этих наук распределяются следующим образом: биология предоставляет объект исследования, а физика — метод. Задачей теоретической биофизики является установление механизмов функционирования биосистем, опираясь на фундаментальные физические законы и используя аппарат и методы анализа теоретической физики. Объектом теоретического исследования современной молекулярной биофизики являются макромолекулярные биологические системы, для которых установлена их микроскопическая структура (рентгеноструктурный анализ) и выявлена их биологическая функция. Теоретический анализ предполагает установление элементарных механизмов и условий их реализации в обеспечении функционирования данных молекулярных биосистем. Под элементарными механизмами, обуславливающими выполнение биосистемой заданной функции, понимаются молекулярные процессы, протекающие под действием сил межатомных и межмолекулярных взаимодействий. Теоретическое рассмотрение этих взаимодействий возможно только в рамках квантовой механики. Конкретные задачи, которые необходимо при этом решать, являются весьма сложными и трудоемкими. На современном этапе подобные задачи решаются численными методами с помощью компьютерного моделирования. Вместе с тем, некоторые существенные детали общих молекулярных механизмов можно понять, основываясь на рассмотрении упрощенных моделей. От читателя при этом потребуются наличие только самых элементарных квантовых представлений, а также некоторых сведений из общего

курса физики. Надеемся, что после проработки данного раздела у читателя возникнут как понимание, так и необходимые навыки для самостоятельного анализа подобных задач.

Некоторые способы «правдоподобных рассуждений»

В качестве иллюстрации методологии, используемой в этом разделе, приведем пример [1], с помощью которого можно понять общий подход в проведении качественных квантовомеханических рассуждений, а также убедиться в реальности числовых оценок, получаемых с помощью простых моделей. Всем еще из школьного курса химии известны соединения с так называемыми сопряженными связями, т. е. когда происходит чередование одинарных и двойных связей. Классическим примером соединения с сопряженными связями является молекула бензола C_6H_6 . Такие соединения обладают особыми электронными свойствами — π -электроны обобществлены (делокализированы) в сопряженных цепях и могут перемещаться вдоль цепи почти свободно подобно тому, как это происходит в металлах. Если, например, молекулу бензола поместить во внешнее магнитное поле, то в молекуле возникнет круговой ток, который создаст магнитный момент молекулы, направленный против внешнего поля (диамагнетизм).

Рассмотрим линейную цепочку с сопряженными связями, например такую:



в которой группа $C=C-C$ является элементарным звеном цепи длиной l . Если цепь имеет N таких звеньев, то длина всей цепочки будет $L = Nl$. Каждая такая группа содержит два π -электрона, следовательно, общее число π -электронов в цепи равно $2N$. Эти электроны могут почти свободно перемещаться вдоль цепи, но не могут покинуть молекулу (потенциал ионизации таких молекул достаточно высок, порядка 10 эВ [2]). Основываясь на этом, мы можем представить, что π -электроны данной молекулярной цепочки заключены в прямоугольном потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками (рис. 3.1). Пусть электроны в ящике движутся со скоростями v , тогда им соответствует дебройлевская волна длиной $\lambda = \frac{h}{mv}$, где h —

постоянная Планка, m — масса электрона. В силу допущения о бесконечно высоких стенках потенциального ящика эти волны не могут выйти за его пределы, и на границах ящика амплитуда этих волн обращается в ноль. Поэтому в ящике образуются стоячие волны с узлами на границах ящика. Эта ситуация аналогична классической задаче о колебаниях струны, закрепленной на концах. В такой струне можно возбудить стоячие волны, длины λ_n которых связаны с длиной L всей струны условием $L = n \frac{\lambda_n}{2}$, т. е. на длине струны должно укладываться целое число n полувольт. Из соотношения де-Бройля получим выражение для скорости электрона $v = \frac{nh}{2mL}$. Внутри ящика электроны обладают только кинетической энергией $E = \frac{mv^2}{2}$, так как потенциальная энергия равна нулю. Подставив сюда выражение для скорости, получим энергетический спектр электронов в ящике:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}. \quad (3.0)$$

Таким образом, мы определили π -электронные энергетические уровни в молекулярной цепочке с сопряженными связями. Согласно принципу запрета Паули для частиц с полуцелым спином на каждом уровне может располагаться не более двух электронов с антипараллельными спинами (рис. 3.1) Всего тогда будет занято N энергетических уровней.

Оценим теперь частоту поглощения наиболее длинноволновой части спектральной полосы $\omega = (E_{N+1} - E_N)/\hbar$. Заметим, что в формулах одинаково часто встречаются постоянная Планка h и перечеркнутая постоянная Планка \hbar . Они связаны друг с другом простым соотношением $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ и используются из соображений удобства написания формул аналогично тому, как используются линейные и циклические частоты $\omega = 2\pi\nu$. Подставив в формулу выражения для энергий и используя определение для L , получим выражение для частоты поглощения

$$\omega = \frac{2N+1}{N^2} \frac{\hbar}{8ml^2}.$$

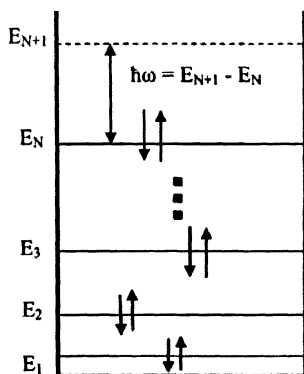


Рис. 3.1. Модельный потенциал для π -электронов молекулярной цепочки с сопряженными связями. Показаны энергетические уровни, на каждом из которых находится по два электрона с противоположными спинами. Переход электрона с верхнего занятого уровня N на нижний свободный уровень $N+1$ сопровождается поглощением кванта электромагнитной волны частотой ω

Если $N \gg 1$, то единицей в числителе можно пренебречь по сравнению с $2N$, и для длины волны поглощения получим выражение

$$\lambda_{ph} \approx \frac{4mc l^2}{h} N,$$

где c — скорость света. Если принять длину звена $l \approx 2\text{Å}$, то из этой формулы получим

$$\lambda_{ph} \approx 6,5 \cdot 10^{-6} N \text{ см.}$$

Из этой формулы следует, что с удлинением молекулярной цепи с сопряженными связями ее полоса поглощения сдвигается в длинноволновую область, что находит подтверждение в эксперименте. Цепи, содержащие шесть и более звеньев, поглощают в видимой области спектра, т. е. являются окрашенными. Так, например, при $N = 8$ для длины волны получим оценку $\lambda_{ph} \approx 5,2 \cdot 10^{-5}$ см, что соответствует желто-зеленой части спектра видимого излучения. Известно, что органические красители — это всегда молекулярные системы с сопряженными связями.

Из приведенного примера можно сделать по крайней мере два вывода. Во-первых, для получения качественных результатов не всегда надо решать уравнение Шредингера для исследуемой кванто-

вой системы. Можно использовать аналогию с волновыми процессами. Во-вторых, имеет смысл первоначально максимально упростить исходную систему, сохранив в ней только некоторые существенные черты. Если получаемые при этом качественные результаты согласуются по порядку величины с известными данными, то это означает, что модель правильно отражает особенности системы. Дальнейшее усложнение модели должно, по идее, привести к улучшению количественного согласия с экспериментом, но принципиальных изменений, если, конечно, в модель не привносится что-либо принципиально новое, не должно наблюдаться.

Для того чтобы овладеть искусством качественных рассуждений, необходима определенная база математического и физического образования. На пустом месте ничего не родится. Физическая интуиция, к которой часто апеллируют при качественных рассуждениях, является на самом деле результатом достаточно большого опыта. Студентам-биофизикам, пришедшим в эту науку из биологии, подчас достаточно трудно увидеть «за деревьями лес», так как их физико-математическое образование порой не дотягивает до необходимого уровня.

Приведем в этой связи такой пример. При обсуждении квазиклассического приближения, которое широко используется в биофизике, получают следующее условие его применимости $|d\lambda/dx| \ll 1$, где λ — дебройлевская длина волны частицы, движущейся в заданном потенциале $U(x)$. *Зададим вопрос: как можно оценить эту производную и соответственно почувствовать физический смысл этого условия?* Попробуйте ответить на этот вопрос.

Рассуждения могут быть примерно такими. Из курса математического анализа известно, что по своему физическому смыслу производная функции характеризует скорость ее изменения в заданной области определения. Если эта производная мала, то, следовательно, функция мало меняется, когда аргумент пробегает заданный интервал значений. Что это может означать с физической точки зрения? Примерно следующее. Если область пространства, в которой движется частица, имеет линейные размеры порядка l , то производную можно приближенно оценить таким образом: $d\lambda/dx \sim \lambda/l$. Отсюда следует, что условием квазиклассического приближения является условие малости дебройлевской длины волны по сравнению с линейными размерами области, в которой движется частица, $\lambda \ll l$.

В качестве полезного упражнения мы предлагаем читателю обосновать справедливость данной оценки производной. Для этого надо учесть, что потенциал $U(x)$, в котором движется частица, является плавной функцией координат. Для лиц, желающих подробнее разобраться в методах подобных приближенных оценок, мы рекомендуем книгу [3].

Некоторые понятия квантовой механики

В силу того что теоретическая молекулярная биофизика при описании молекулярных процессов существенным образом опирается на квантовые представления и использует соответствующий математический аппарат, нам представляется целесообразным представить краткий справочный материал по квантовой механике, используемый в данном разделе.

Состояние микрочастицы, движущейся в заданном потенциальном поле $U(r, t)$, описывается комплексной волновой функцией $\Psi(r, t)$, которая определяется из временного (или нестационарного, или полного) уравнения Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U(r, t) \Psi, \quad (3.1)$$

где Δ — оператор Лапласа, m — масса частицы, \hbar — постоянная Планка ($\hbar = h/2\pi$). Аналогичное уравнение справедливо для комплексно сопряженной волновой функции Ψ^* :

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi^* + U(r, t) \Psi^*. \quad (3.2)$$

Умножим слева уравнение (3.1) на Ψ^* , а уравнение (3.2) — на Ψ и вычтем из первого уравнения второе, тогда после несложных преобразований получим так называемое уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 + \operatorname{div} \left[\frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \right] = 0, \quad (3.3)$$

где $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$. Уравнение (3.3) является дифференциальной формой закона сохранения величины $\int |\Psi|^2 dr$ и позволяет ввести следующую интерпретацию: величина $\rho = |\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$ имеет смысл плотности

вероятности найти частицу в точке r в момент времени t , а величина $dp = |\Psi|^2 dr$ — есть вероятность обнаружить частицу в элементе объема dr . Согласно этой интерпретации вектор

$$j = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \quad (3.4)$$

представляет собой плотность тока вероятности.

Из уравнения Шредингера (3.1) вытекает, что функция $\Psi(r, t)$ должна быть однозначной, конечной во всех точках пространства и непрерывной вместе со своими первыми производными. Мы предлагаем читателю в качестве полезного упражнения доказать это утверждение. Непрерывность производных может нарушаться только в точках, где потенциальная энергия имеет разрывы второго рода.

Если потенциальная энергия явно от времени не зависит: $U = U(r)$, то в этом случае существует так называемое стационарное решение уравнения Шредингера (3.1):

$$\Psi(r, t) = \psi(r) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) \quad (3.5)$$

где координатная часть волновой функции $\psi(r)$ определяется из стационарного уравнения Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r) \right] \psi(r) = E\psi(r). \quad (3.6)$$

Здесь E — собственные значения гамильтониана системы, т. е. допустимые значения энергии, которые может принимать квантовая система. Заметим, что эти значения энергии входят в показатель экспоненты в (3.5).

Спектр собственных значений квантового оператора, в том числе и оператора энергии — гамильтониана, может быть как непрерывным, так и дискретным. Для состояний с дискретным спектром ψ -функция может быть нормирована на единицу:

$$\int |\psi|^2 dr = 1, \quad (3.7)$$

где интегрирование производится по всей области изменения переменных. Условие (3.7) называется условием нормировки и вытекает из вероятностной интерпретации волновой функции. Собственные функции, относящиеся к различным собственным значениям оператора, являются ортогональными.

Для непрерывного спектра условие нормировки записывают обычно с помощью δ -функции Дирака

$$\int \psi^*(r, E)\psi(r, E)dr = \delta(E - E'). \quad (3.8)$$

Обобщенная функция — δ -функции Дирака определяется тем, что для произвольной функции $f(x)$ должно выполняться равенство

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-a)dx = f(a). \quad (3.9)$$

Для некоторых потенциалов $U(x)$ решение уравнения Шредингера можно искать в виде $\psi = \exp(iS(r)/\hbar)$, где $S(r)$ — функция действия (метод ВКБ (Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна)). Эту функцию разлагают в ряд по малому параметру \hbar (постоянная Планка), и в нулевом приближении (квазиклассическое приближение) для функции действия получают выражение

$$S^0 = \int \sqrt{2m[E - U(x)]} dx. \quad (3.10)$$

При условии $U(x) > E$ (например, в случае потенциального барьера) функция S^0 оказывается чисто мнимой величиной и ψ -функция приобретает множитель

$$\exp\left\{-\frac{1}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(U(x) - E)} dx\right\}, \quad (3.11)$$

где интегрирование производится по области, в которой выполняется неравенство $U(x) > E$. Используя этот результат, можно определить коэффициент прозрачности (прохождения) барьера как отношение плотностей токов, соответствующих прошедшей через барьер и падающей на него волнам:

$$D = \left| \frac{j_t}{j_0} \right| = D_0 \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(U(x) - E)} dx\right\}, \quad (3.12)$$

где D_0 — некоторая константа. Выражение (3.12) носит название формулы Гамова и широко используется в различных приложениях для оценки вероятности туннелирования частиц сквозь потенциальные барьеры. В биофизике эта формула также весьма популярна, и ряд задач, предлагаемых ниже, основан на использовании этой формулы.

Если частица может совершать циклическое движение в потенциале $U(r)$, то условие однозначности ψ -функции приводит в квазиклассическом приближении к условию квантования Бора — Зоммерфельда:

$$\oint p dx = nh, \quad (3.13)$$

где n — целое число. Согласно Бору, движение по орбите, удовлетворяющее условию (3.13), не сопровождается излучением (стационарные орбиты). Переход с орбиты n на другую орбиту m сопровождается либо поглощением, либо излучением энергии, равной разности энергий этих орбит:

$$\hbar\omega_{nm} = E_n - E_m. \quad (3.14)$$

В данном пособии мы сосредоточим основное внимание на решении задач с прямоугольными потенциалами. В связи с этим приведем пример решения типичной задачи. Пусть требуется определить проицаемость барьера прямоугольной формы (туннельный эффект). Покажем, как решается эта задача с использованием уравнения Шредингера. Потенциальный барьер задается следующим образом:

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0 \\ U_m, & 0 \leq x \leq d \\ 0, & x \geq d \end{cases} \quad (3.15)$$

где U_m — высота барьера, ширина барьера равна d (рис. 3.2). На этот барьер налетает частица массой m , энергия которой E меньше высоты барьера, $E < U_m$.

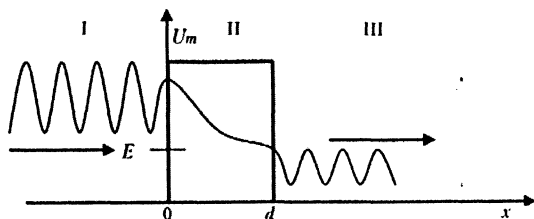


Рис. 3.2. Квантовая частица движется в положительном направлении оси x и налетает на прямоугольный потенциальный барьер, высота которого U_m превышает энергию частицы E . Благодаря туннельному эффекту частица проникает сквозь барьер, что схематически изображено в виде прошедшей волны. Ширина барьера равна d

В точках $x_1 = 0$ и $x_2 = d$ потенциал резко меняется и разделяет пространство на три области: I, II и III. Для областей I и III уравнение Шредингера (3.6) имеет одинаковый вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_{1,3}}{dx^2} = E \psi_{1,3}, \quad (3.16)$$

а для области II — несколько иной вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_2}{dx^2} + U_m \psi_2 = E \psi_2. \quad (3.17)$$

Выполнив элементарные преобразования, из этих уравнений получим следующие. Для областей I и III уравнение (3.16) примет вид

$$\psi'' + k^2 \psi = 0, \quad (3.18)$$

где $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$. Для области II уравнение (3.17) преобразуется в

$$\psi'' + \chi^2 \psi = 0, \quad (3.19)$$

где $\chi = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_m - E)}$.

Решения уравнений (3.18) и (3.19) хорошо известны из курса математического анализа, и мы их сразу выпишем, индексируя волновые функции для соответствующих областей пространства арабскими цифрами:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}, \\ \psi_2 &= A_2 e^{\chi x} + B_2 e^{-\chi x}, \\ \psi_3 &= A_3 e^{ikx} + B_3 e^{-ikx}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Здесь A_j и B_j — коэффициенты, которые необходимо определить из условий сшивки волновых функций на границах $x_1 = 0$ и $x_2 = d$, а также из условия нормировки полной волновой функции. Условия на границах резкого изменения потенциала предполагают непрерывность функции и непрерывность ее первой производной:

$$\begin{aligned} \psi_1(0) &= \psi_2(0), \\ \psi_1'(0) &= \psi_2'(0), \\ \psi_2(0) &= \psi_3(0), \\ \psi_2'(0) &= \psi_3'(0). \end{aligned} \quad (3.21)$$

Кроме этих граничных условий необходимо учесть условия на бесконечности. Мы будем полагать, что в области III существует

только прошедшая волна, т. е. существует единственная волна, распространяющаяся в положительном направлении оси x (вправо). В связи с этим возникает вопрос: какое слагаемое для ψ_3 в (3.20) соответствует волне, распространяющейся вправо? Ответ здесь простой, но он предполагает, что студент помнит о некоторых важных деталях или «мелочах», знание которых отличает хорошо подготовленного студента от дилетанта. В данном случае надо вспомнить, что энергия частицы равна E и полная волновая функция содержит временной фазовой множитель $e^{-i\omega t}$, где $\omega = E/\hbar$. Тогда в области III полная волновая функция имеет вид

$$\omega_3 = A_3 e^{i(kx - \omega t)} + B_3 e^{-i(kx + \omega t)}. \quad (3.22)$$

Выражение (3.22) соответствует суперпозиции плоских волн, распространяющихся в противоположных направлениях. Направление распространения определяется направлением фазовой скорости волны. Фазовая скорость волны — это скорость распространения волновой поверхности постоянной фазы, т. е. фронта волны. Рассмотрим движение поверхности нулевой фазы, тогда из первого слагаемого (3.22) получим условие $kx - \omega t = 0$, откуда по определению для фазовой скорости получим $v = \frac{x}{t} = \frac{\omega}{k} > 0$. Таким образом, волна с амплитудой A_3 распространяется вправо. В силу нашего предположения о том, что в области III нет отражения и прошедшая волна уходит в бесконечность, надо положить коэффициент $B_3 = 0$.

На этом простом примере мы постарались проиллюстрировать две важные мысли. Во-первых, в полном согласии с Шерлоком Холмсом — «не бывает несущественных мелочей». Во-вторых, в полном согласии с известным афоризмом — «вся физика сидит в граничных условиях». Иллюстрацией последнего является, например, то, что дискретность энергетического спектра квантовой частицы, находящейся в потенциальной яме, обуславливается требованием конечности (ограниченности) волновой функции на бесконечности. Только этим! Откуда берется это требование? Из опыта. Конечно, можно задать вопрос а всеобъемлющ ли опыт? Открытия в науке иногда совершаются, когда за дело берется человек, не знающий о существующих ограничениях (об этом писал еще Эйнштейн), или, что лучше, когда за дело берется человек, который не боится сделать противоречащее опыту предположение и посмотреть, что из этого получится. Как видите, есть место для творчества!

Вернемся к нашей задаче. Посмотрим на область I. Из опыта известно, что если свойства среды достаточно резко меняются — возникает граница раздела, то всегда существует отраженная волна. Поэтому коэффициент $B_1 \neq 0$. Таким образом, в области I существует падающая и отраженная волны. Обратимся теперь к области II. В этой области нет волнового процесса, здесь есть нарастающие (A_2) и затухающие (B_2) осцилляции. Возникает интересный вопрос: надо ли отбрасывать нарастающее решение? Что говорит нам по этому поводу опыт? Если бы барьер был бесконечно толстым (т. е. $d \rightarrow \infty$), то мы отбросили бы нарастающее решение, так как на бесконечности оно приводило бы к противоречию. А если барьер конечной толщины? В этом случае надо сохранить оба решения. Почему? Ведь, казалось бы, нарастающее решение противоречит нашей интуиции. *В качестве полезного и весьма интересного упражнения попробуйте обосновать необходимость сохранения обоих решений в случае барьера конечной толщины, т. е. представления функции ψ_2 в виде (3.20).* В качестве подсказки послужит указание, что рассуждения здесь примерно такие же, как и при рассмотрении «парадокса туннельного эффекта».

Дадим теперь математическую формулировку вопросу, который мы перед собой поставили (напомним, мы хотим определить прозрачность барьера). В этом аспекте нас интересуют падающий и прошедший потоки. Поток (или ток) определяется формулой (3.4). Падающий ток определяется падающей волной, а прошедший ток — прошедшей волной. Используя соответствующие выражения для этих волн (3.20) из (3.4), получим для падающего тока выражение

$$j_0 = \frac{k\hbar}{m} |A_1|^2, \quad (3.23)$$

а для прошедшего тока соответственно

$$j_t = \frac{k\hbar}{m} |A_3|^2. \quad (3.24)$$

Коэффициент прохождения по определению равен

$$D = \frac{j_t}{j_0} = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2}. \quad (3.25)$$

Таким образом, нам надо найти отношение коэффициентов A_3 и A_1 . Для этого надо подставить (3.20) в (3.21). В результате мы полу-

чим систему четырех алгебраических уравнений с пятью неизвестными (напомним, $B_3 = 0$). Из этой системы надо выразить четыре коэффициента через пятый (какой коэффициент выбрать в качестве пятого, не имеет значения, можно, например, выбрать A_1). После этого надо подставить A_3 в (3.25), и задача будет решена. Мы не будем приводить здесь эти элементарные выкладки и выпишем сразу окончательный ответ:

$$D = \frac{16k^2 \chi^2}{(k^2 + \chi^2)^2 + 4k^2 \chi^2} \exp\{-2\chi d\}. \quad (3.26)$$

Заметим, что для нахождения ответа на поставленный вопрос нам не понадобилось находить полную волновую функцию данной задачи. Если возникнет такая необходимость, то надо будет воспользоваться условием нормировки и определить явный вид пятого коэффициента. Напомним, что нормировка подразумевает интегрирование по всей области определения функции.

При решении любых задач с прямоугольными потенциалами надо придерживаться представленной здесь схемы. В некоторых случаях решение можно упростить, используя волновую аналогию с классическими задачами подобно примеру, рассмотренному в начале раздела. Другой способ решения подобных задач основан на применении формулы Гамова (3.12).

Простые модели прямоугольных потенциалов должны помочь студенту-биофизику понять два существенных момента поведения квантовых систем, каковыми являются в том числе и биомолекулы. Первый из них — это понятие локализации частицы, второй — это понятие о туннельном эффекте. Локализованная квантовая частица движется в ограниченной области пространства, вне этой области волновая функция частицы всегда затухает — это существенный момент. Локализованная квантовая частица всегда имеет дискретный энергетический спектр. Если мы рассмотрим любую, сколь угодно сложную молекулу, то первое, на что надо обратить внимание, — это пространственная ограниченность и структурная определенность данной молекулы. Отсюда следует, что частицы — электроны и ядра, из которых построена молекула, находятся в замкнутом пространстве, которое мы и называем молекулой. Таким образом, все эти частицы локализованы, т. е. с точки зрения квантовых представлений находятся в потенциальной яме. Они не могут

без внешнего воздействия покинуть эту яму. Форма ямы, конечно, отличается от прямоугольной формы, но это скорее количественное, чем качественное различие. Зададим вопрос, каким образом можно вытащить, например, электрон из этой ямы (т. е. из молекулы)? Существует только два принципиально различных способа. Первый состоит в том, чтобы придать достаточно большую энергию электрону, например, посветив на молекулу ультрафиолетовым излучением. Такой процесс носит название процесса ионизации, и, реализовав его, мы осуществим надбарьерный перенос электрона. Потенциал ионизации, т. е. минимальная энергия, необходимая для отрыва электрона от молекулы, является очень важной ее характеристикой. Имеет смысл полистать справочники, например [2], чтобы убедиться, что эта энергия для изолированных молекул достаточно велика, порядка 10 эВ. Это говорит о весьма глубоком потенциальном ящике. Как почувствовать глубину этой потенциальной ямы, эту энергию? Надо ее сравнить с чем-то известным, например, с тепловой энергией, т. е. с kT (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура). Элементарный подсчет показывает, что энергия в 10 эВ соответствует температуре в 10^5 К. Это температура поверхности звезд! Следовательно, чтобы оторвать электрон от молекулы, нам надо нагреть ее до такой температуры! Вместе с тем нам хорошо известно, что в биосистемах, температура которых порядка 300 К, электронный транспорт осуществляется, т. е. осуществляется отрыв электрона от одной молекулы и перенос ее на другую молекулу. Следовательно, должен иметь место и другой способ транспортировки. Этим другим способом является туннельный эффект — подбарьерный перенос.

Следует обратить внимание на важный момент. Когда молекула находится в конденсированной среде, а не в вакууме, ее потенциал ионизации уменьшается. Понять, почему это происходит, могут помочь задачи с прямоугольными потенциалами. Некоторые из них предлагаются ниже. Потенциал ионизации молекул в конденсированной фазе может понизиться в несколько раз, но все равно этого недостаточно для надбарьерного переноса, так как для этого необходима температура в десятки тысяч градусов. Однако на примере задач с прямоугольными потенциалами мы увидим, что даже в случае достаточно глубоких потенциальных ям туннельный эффект возможен. Таким образом, туннелирование электрона является основным механизмом, обуславливающим электронный транспорт в биосистемах.

Задачи с прямоугольными потенциалами могут помочь понять и такой важный и интересный аспект функционирования биологических молекулярных систем, как ферментативный катализ. Конечно, надо заметить, это так называемое пальцевое понимание, но суть дела отражается правильно. Из разобранный выше примера с прямоугольным барьером мы видим, что проницаемость барьера (3.26) экспоненциально зависит от его ширины и высоты. Ферментативные реакции — это реакции, которым помогают осуществиться. Многие из таких реакций связаны с процессом электронного обмена. Следовательно, задача катализатора состоит в том, чтобы уменьшить ширину барьера (сблизить реагенты) и по возможности понизить высоту этого барьера. Сблизить реагенты можно, если уменьшить силы отталкивания между реагирующими группами, если таковые имеются, или осуществить конформационную, т. е. структурную, механическую перестройку молекулы. А как понизить высоту барьера? Один из вариантов ответа на этот вопрос содержится в хорошо известном в физике явлении холодной эмиссии электронов из металлов. Если металл поместить в достаточно сильное электрическое поле (нагревать металл не надо при этом!), то из металла начнут испускаться электроны. Почему это происходит? Внешнее электрическое поле меняет форму потенциального барьера для электронов — из формы, соответствующей бесконечной прямоугольной ступеньке, этот барьер превращается в треугольную форму конечной ширины (см. задачу 3.1). Аналогично этому могут действовать ферменты, меняя своим электрическим полем форму и высоту потенциального барьера, разделяющего реагирующие группы.

Ниже мы рассмотрим ряд задач, которые помогут лучше уяснить элементарные основы физических представлений, используемых для описания механизмов молекулярных процессов. Эти механизмы являются общими, имеющими место в любых молекулярных системах. В них нет биологической специфики. Биологическая специфика возникает на более высоком уровне организации биосистем — надмолекулярном. Она определяется направленностью и согласованностью различных молекулярных процессов. Например, в первичных процессах разделения заряда в бактериальном фотосинтезе фотомобилизованный электрон с димера бактериохлорофилла *должен* через определенное время оказаться на вторичном хинонном акцепторе фотосинтетического реакционного центра и *больше нигде*.

Если это будет осуществляться, то биосистема будет функционировать. В противном случае биосистема не будет работать, и мы скажем, что это неживая или больная биосистема. В данном разделе мы находимся на самом низком (основном) уровне молекулярной организации биосистем, на котором еще не проявляется собственно биологическая спецификация, но который является ее фундаментом. Задачи, учитывающие и определенную биологическую специфику молекулярных процессов, являются сложными и не могут быть предложены в качестве учебного материала.

Каждая задача, предлагаемая ниже, включает в себя несколько подзадач, которые отражают ту или иную грань общей проблематики, сформулированной в задаче, или специфику подхода к их решению.

Задачи

Задачи на тему «Потенциальная ступенька и возможный механизм действия катализатора»

Начнем с самого простого случая. Рассмотрим потенциальный барьер в виде прямоугольной ступеньки высотой U_m (рис. 3.3). На этот барьер налетает частица массой m и энергией E . Прежде всего зададим вопрос: отражает ли эта модель какую-либо реальность? При всей, казалось бы, искусственности и примитивности эта модель может претендовать на некоторую объективность. Например, в начале раздела мы обсуждали линейные молекулярные цепочки с сопряженными связями, вдоль которых π -электроны движутся практически свободно. Если такая цепочка достаточно длинная, то один из ее концов можно представить в виде потенциальной ступеньки. Другими словами, это правая часть одномерного прямоугольного потенциального ящика.

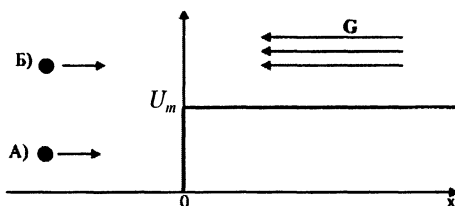


Рис. 3.3. Потенциальная ступенька

- 3.1** Пусть энергия частицы меньше высоты потенциальной ступеньки, т. е. $E < U_m$. Надо определить коэффициент отражения R частицы от барьера и характерную длину L проникновения частицы вглубь барьера. Характерной длиной проникновения частицы вглубь барьера называется расстояние, на котором плотность вероятности обнаружить частицу убывает в e раз (e — основание натурального логарифма). Спросим себя: каково было бы поведение классической частицы в такой ситуации? Ответ здесь простой: классическая частица отразилась бы от такого барьера с коэффициентом отражения $R_{cl} = 1$, а вглубь барьера никогда бы не проникла, т. е. $L_{cl} = 0$. Попробуйте предложить пример из классической физики, отражающий эту ситуацию. Например, мы бросаем мяч в стену. В чем отличие поведения квантовой частицы в этой ситуации? Попробуйте предложить классический образ для иллюстрации поведения квантовой частицы в этом случае. Оцените характерную глубину проникновения для электрона, энергия которого равна 1 эВ, а высота потенциальной ступеньки равна 3 эВ.
- 3.2.** Пусть теперь энергия частицы E больше высоты потенциальной ступеньки, т. е. $E > U_m$. Надо определить коэффициент прохождения T частицей барьера и коэффициент отражения R частицы от барьера (надбарьерное отражение). Убедитесь, что $T + R = 1$.

Спросим себя: каково было бы поведение классической частицы в такой ситуации? Ответ здесь очевиден. Классическая частица преодолела бы этот барьер с коэффициентом прохождения $T_{cl} = 1$ и никогда бы от него не отразилась, т. е. $R_{cl} = 0$. Конечно, преодолевая барьер, классическая частица потеряла бы часть энергии. Модельный образ классической ситуации — мы стреляем из пистолета (из чего стрелять и чем, неважно) с достаточно близкого расстояния в картонную (бумажную) мишень. Понятно, что пуля продырявит мишень и улетит дальше. В чем отличие поведения квантовой частицы в этой ситуации? Попробуйте предложить классический образ для иллюстрации поведения квантовой частицы в этом случае. Рассчитайте коэффициент отражения (вероятность отражения) электрона от потенциальной ступеньки, когда энергия электрона равна высоте ступеньки.

3.3. Предположим, что частица m , налетающая на потенциальную ступеньку, является электроном. Пусть энергия частицы меньше высоты потенциальной ступеньки, т. е. $E < U_m$, и пусть эта система находится в однородном электрическом поле, вектор напряженности G которого направлен антипараллельно оси x (рис. 3.3). Это поле является потенциальным, и его напряженность связана с потенциалом φ известным соотношением, $G = -\text{grad } \varphi$. Используя это соотношение для нашего одномерного случая с учетом знака проекции вектора напряженности на ось x , получим выражение для электрического потенциала, создаваемого этим полем: $\varphi(x) = Gx + C$. Выберем начало отсчета потенциала так, чтобы $\varphi(0) = 0$, тогда $C = 0$. Потенциальная энергия электрона в этом поле будет $U_e = -eGx$, где e — заряд электрона. Как изменится форма потенциального барьера при учете этого взаимодействия? Изобразите получившийся профиль на рисунке и дайте качественную интерпретацию явлению холодной эмиссии электронов из металлов.

Оцените напряженность электрического поля G , которое, действуя в течение времени $\tau = 10^{-2}$ с, может вызвать туннельную ионизацию молекулы, если ее потенциал ионизации равен 3 эВ. Может ли такую напряженность электрического поля создать внутри молекулярной системы какая-либо заряженная или полярная группа? Указание: для оценки проницаемости треугольного барьера воспользуйтесь формулой Гамова (3.12).

Задачи на тему «Потенциальная яма и механизм электронного переноса»

Здесь мы поговорим о поведении квантовых частиц, находящихся в потенциальных ямах или взаимодействующих с ними. Прежде всего спросим себя: что мы понимаем под потенциальной ямой? Если в какой-либо области пространства существует потенциальная яма, то соответственно существует сила притяжения, стремящаяся переместить частицы в эту область. Например, для нас такой потенциальной ямой является наша планета Земля. Причем в силу сферической симметрии эта яма имеет вполне адекватный одномерный образ, описываемый гиперболической функцией $f \sim r^{-1}$ (r — расстояние от Земли). Мерой глубины этой ямы служит вторая космическая скорость, а положение ее дна (поверхность Земли) определяется

равновесием гравитационных сил притяжения и сил отталкивания перекрывающихся электронных оболочек атомов вещества планеты, а также количеством этого вещества. Совсем близко (по космическим меркам) от нас находится другая аналогичная яма — Луна. Эти потенциальные ямы взаимодействуют друг с другом, в данном случае притягивают друг друга. Для того чтобы попасть на Луну, нам надо выпрыгнуть из ямы, т. е. перепрыгнуть через потенциальный барьер. Это аналогично ионизации, о которой мы говорили выше. Если бы мы были квантовыми частицами, то, возможно, смогли бы преодолеть этот барьер по туннельному механизму. Однако мы не квантовые частицы, но сожалеть об этом, видимо, не стоит, так как в противном случае мы, скорее всего, очень быстро протуннелировали бы в гораздо более глубокую потенциальную яму — Солнце со всеми вытекающими последствиями. Впрочем, как знать, тогда и жизнь, наверное, была бы другой. Мы надеемся, что у читателя возник наглядный образ потенциальной ямы, а также возникло понимание того, что значит «потенциальные ямы взаимодействуют».

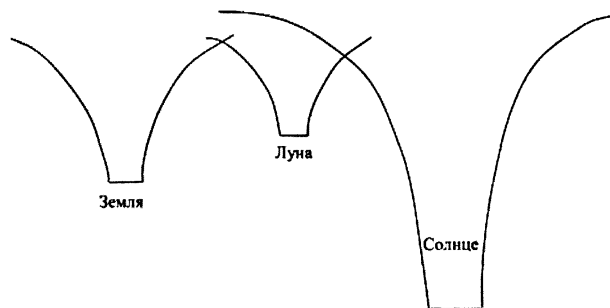


Рис. 3.4. «Потенциальный» образ фрагмента Солнечной системы

Для большей наглядности мы приводим на рисунке 3.4 фрагмент Солнечной системы в образе потенциальных ям. Заметим, что такие же по форме потенциальные ямы формируют ядра атомов (кулоновский потенциал).

Теперь приступим к решению задач с прямоугольными потенциалами.

3.4. Рассмотрим прямоугольную потенциальную яму глубиной U_m (рис. 3.5). Мы будем отсчитывать значение энергии от дна ямы, ибо так будет удобнее, чтобы не путаться в знаках. Заметим

вместе с тем, что обычно нулевой уровень относят к бесконечности, тогда энергия в потенциальной яме будет отрицательной. Нам кажется, что этот аспект не должен вызвать затруднений у читателя.

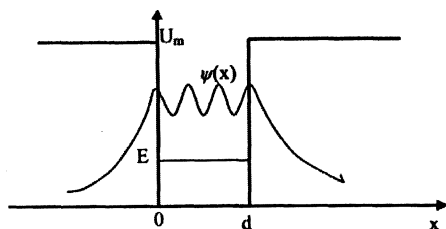


Рис. 3.5. Прямоугольная потенциальная яма. Глубина ямы U_m , ширина равна d . Частица, локализованная в яме, имеет энергию E , ее состояние описывается волновой функцией $\psi(x)$

Исходя из уравнения Шредингера и используя граничные условия, получите уравнения для определения энергетического спектра частицы, находящейся в прямоугольной потенциальной яме (рис. 3.5). Как с математической точки зрения классифицируется это уравнение? Имеет ли оно аналитические решения? Получите из этого уравнения энергетический спектр частицы в пределе бесконечно глубокой ямы ($U_m \rightarrow \infty$). Сравните свой результат с формулой (3.0), полученной во вводной части раздела качественным способом. Является ли этот спектр эквидистантным? Зависит ли от энергии частицы, локализованной в яме, характерная глубина ее проникновения в классически недоступную область? Основываясь на результатах решения этой задачи, поясните, почему молекулы могут легче вступать в химическую реакцию, находясь в возбужденном состоянии?

- 3.5.** Рассмотрим потенциальную яму (рис. 3.5), которая, напомним, всегда соответствует силе притяжения. Пусть на эту яму налетает частица массой m , энергия которой превышает высоту стенок ямы, т. е. $E > U_m$ (в яме частицы нет). Рассчитайте коэффициент отражения R частицы от этого потенциала. При каких условиях $R = 0$? Поясните причину, обуславливающую отражение частицы от пространственной области притяжения. Существует ли оптическая аналогия этому явлению?

- 3.6. Рассчитайте максимальное число энергетических уровней частицы, находящейся в прямоугольной потенциальной яме конечной глубины U_m (рис. 3.5). Возможно ли существование потенциальной ямы, в которой нет ни одного энергетического уровня?
- 3.7. Известно, что внешнее воздействие может вызвать сдвиг энергетических уровней (первый порядок стационарной теории возмущений, см., например, [5]). Каким образом можно сдвинуть положение энергетических уровней в потенциальной яме, при условии что форма ямы останется прямоугольной? Используя электростатические или какие-либо другие взаимодействия, предложите возможный способ сдвига электронных уровней такой ямы на 0,5 эВ а) вверх, б) вниз относительно начального их положения.
- 3.8. Пусть частица находится в прямоугольной потенциальной яме на одном из энергетических уровней E (рис. 3.5). Изменится ли положение энергетических уровней частицы в этой яме, если рядом возникнет: а) такая же потенциальная яма (рис. 3.6 а, б) прямоугольная яма шириной d_1 (рис. 3.6 б)? Почему?
- 3.9. Всегда ли возможен туннельный переход частицы из одной ямы в другую в случаях, изображенных на рисунках 3.6 а и 3.6 б? Если не всегда, то при каких условиях? Оцените вероятность перехода частицы из одной ямы в другую в обоих случаях, т. е. оцените прозрачность потенциального барьера, разделяющего эти ямы, D_1 и D_2 . Сравните эти проницаемости и укажите причины их различия, если таковые будут иметь место.

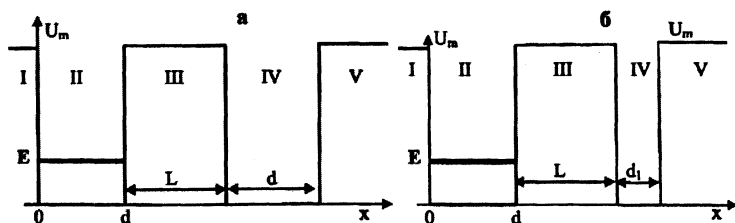


Рис. 3.6. Двухямный потенциал с одинаковым положением доньшек ям на энергетической шкале: а) две одинаковые ямы глубиной U_m и шириной d находятся на расстоянии L друг от друга; б) две различные ямы шириной d и d_1 находятся на расстоянии L друг от друга

- 3.10.** Возможен ли туннельный переход частицы из одной ямы в другую в случаях, изображенных на рисунках 3.7 а и 3.7 б? Если да, то при каких условиях? Есть ли принципиальное отличие этой ситуации от случая, изображенного на рисунке 3.6 (а, б)?
- 3.11.** Пусть рисунок 3.6 (а, б) и рисунок 3.7 (а, б) изображают модельный потенциальный образ двух реагирующих друг с другом молекул. Пусть для определенности это будет реакция электронного обмена. Дайте качественные ответы на следующие вопросы. В каких случаях из четырех, представленных на этих рисунках, для осуществления реакции потребуются помощь катализатора? В каких случаях действие катализатора должно быть наиболее сильным? Предложите возможные сценарии действия катализатора.

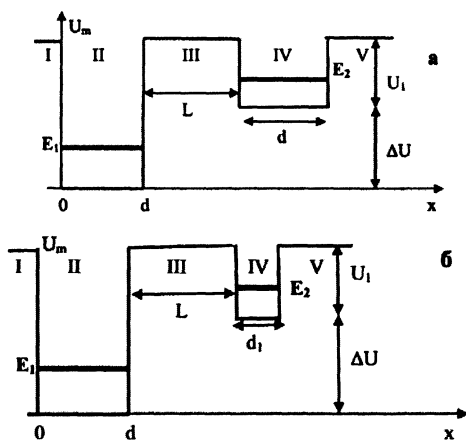


Рис. 3.7. Двухъямный потенциал с различным положением доннышек на энергетической шкале: а) две ямы одинаковой ширины d , но разной глубины U_m и U_1 находятся на расстоянии L друг от друга; б) две ямы разной ширины — d и d_1 и разной глубины — U_m и U_1 находятся на расстоянии L друг от друга

- 3.12.** В бактериальном фотосинтетическом реакционном центре электрон последовательно переносится по цепи кофакторов $P \rightarrow B_A \rightarrow H_A \rightarrow Q_A \rightarrow Q_B$ (соответственно димер бактериохлорофилла, мономер бактериохлорофилла, бактериофеофитин, первичный хинонный акцептор и вторичный хинонный акцептор). Чтобы запустить электрон по этой цепи, необходимо воз-

будить димер $P \rightarrow P^*$ посредством светового кванта с энергией $\hbar\omega \approx 1,4$ эВ. Прямоугольный потенциальный образ этой схемы представлен на рисунке 3.8.

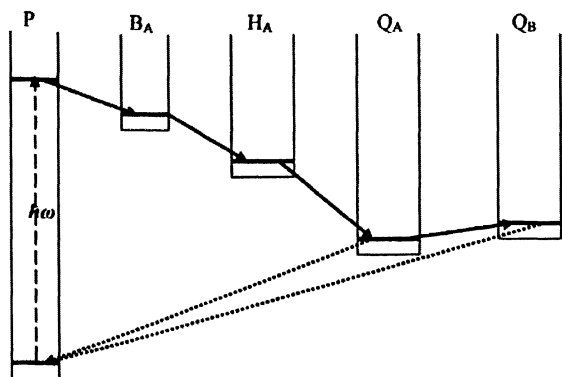


Рис. 3.8. Прямоугольный потенциальный образ электрон-транспортной тропы в бактериальном фотосинтетическом реакционном центре

Для простоты будем полагать все ямы одинаковой ширины $d = 2\text{ \AA}$ и пренебрежем энергетической разностью между положениями их доннышек. Оцените характерное время перехода электрона с первичного хинона на димер бактериохлорофилла (реакция рекомбинации) $Q_A^- \rightarrow P^+$. Известно, что дно ямы хинона примерно на $0,5$ эВ выше дна ямы димера, а расстояние между ними порядка 28 \AA (путь электрона на Q_B заблокирован). Сравните полученный результат с экспериментальным значением $0,1$ с ($T = 290$ К).

Известно, что вторичный хинонный акцептор Q_B находится от димера P на таком же расстоянии, что и хинон Q_A . Кроме этого, известно, что доннышки потенциальных ям, соответствующие этим молекулам, располагаются примерно на одном уровне (см. рис. 3.8). Вместе с тем измеряемое в эксперименте время реакции рекомбинации $Q_B^- \rightarrow P^+$ примерно на два порядка выше, т. е. примерно 10 с.

Творческое задание: попробуйте предложить физическую интерпретацию такого весьма существенного различия характерных времен электронного перехода в этих двух процессах

$Q_A^- \rightarrow P^+$ и $Q_B^- \rightarrow P^+$, которые происходят, казалось бы, примерно в одинаковых условиях.

Задачи на тему «Влияние формы барьера на его проницаемость»

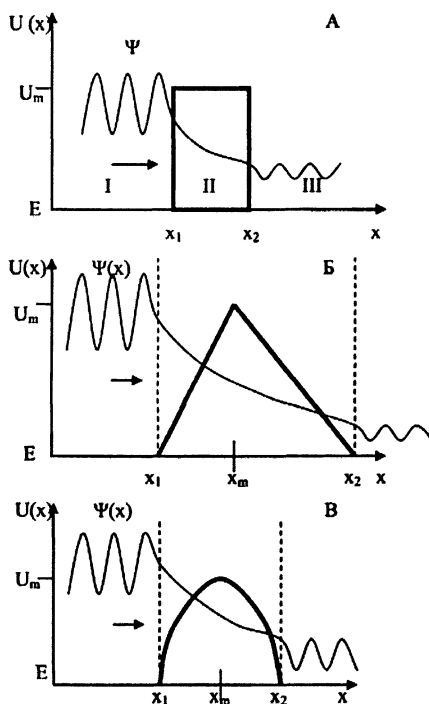


Рис. 3.9. Три варианта модельных потенциальных барьеров: прямоугольного (А), треугольного (Б), параболического (В). Отсчет энергии ведется от значения полной энергии E частицы, налетающей на барьер. Схематически изображена волновая функция частиц $\Psi(x)$. Стрелка указывает направление движения частицы. Максимальная высота барьеров обозначена U_m . Координаты x_1 и x_2 — точки поворота, x_m — координата вершины потенциала $U(x)$

На рисунке 3.9 представлены три формы потенциального барьера. Используя формулу Гамова (3.12), вычислите в квазиклассическом приближении коэффициент прозрачности барьера (см. задачу 3.3) следующих форм.

- 3.13.** Прямоугольной формы (рис. 3.9 а): ширина барьера d , высота барьера U_m , $E < U_m$.
- 3.14.** Треугольной формы (рис. 3.9 б): ширина барьера d , высота барьера U_m , $E < U_m$.
- 3.15.** Параболической формы (рис. 3.9 в): ширина барьера d , высота барьера U_m , $E < U_m$.
- 3.16.** Сравните характерные времена туннельного просачивания частицы через эти барьеры, приняв во всех случаях одинаковую ширину и высоту барьеров: для электрона $d = 5 \text{ \AA}$, $U_m = 3 \text{ эВ}$; для протона $d = 0,8 \text{ \AA}$, $U_m = 1 \text{ эВ}$. Каков будет ваш комментарий?

Задачи на разные темы

- 3.17.** *Кольцевая молекула с сопряженными связями.* Рассмотрим молекулу бензола C_6H_6 . Молекула бензола представляет собой плоскую кольцевую молекулу с сопряженными связями (см. введение). Примем для системы π -электронов молекулы модель кольцевой прямоугольной потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками. Радиус кольца равен R , ширина кольца (ямы) равна d . Рассчитайте электронный энергетический спектр такой системы и оцените минимальную энергию поглощения (излучения), т. е. разность энергий между верхним занятым и нижнем свободным энергетическими уровнями.
- 3.18.** *Фактор Франка — Кондона.* Здесь мы отвлечемся от прямоугольных потенциалов и обратимся к так называемым гармоническим потенциальным ямам. Мы не будем вдаваться в детали решения задачи о квантовом гармоническом осцилляторе, просто используем ее решение (интересующихся читателей переадресуем к [5] и [7]). Волновая функция основного состояния квантового гармонического осциллятора имеет вид $\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\xi^2/2}$, где $\xi = x/x_0$ — безразмерное отклонение осциллятора от положения равновесия $x_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$ — амплитуда нулевых колебаний осциллятора, m — масса осциллятора, ω — его частота. В теории электрон-колебательных взаимодействий есть так называемый фактор Франка — Кондона — интеграл перекрывания волновых функций нормальных гармонических осцилляторов молекулярной системы в двух электронных состояниях: до и после переноса электрона. В общем случае

этот интеграл достаточно сложно вычисляется, но здесь мы рассмотрим один частный случай, который, однако, поможет понять простую суть этого фактора. Рассмотрим две одинаковые гармонические ямы, минимумы которых расположены на расстоянии $2d$ друг от друга (рис. 3.10).

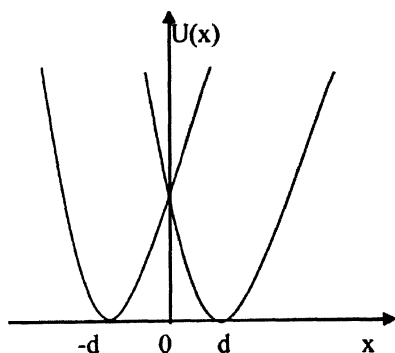


Рис. 3.10. Изменение равновесного положения гармонического осциллятора ($-d \rightarrow +d$) при изменении электронного состояния молекулярной системы

В данном простом случае фактор Франка — Кондона определяется интегралом

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(\xi + \xi_d) \psi_0(\xi - \xi_d) d\xi,$$

где $\xi_d = d/x_0$ — безразмерное положение равновесия осциллятора. Надо вычислить этот интеграл.

- 3.19.** Рассчитать соотношение заселенностей правой и левой ям двухъямного потенциала. Рассчитать изменение энтропии. Минимумы потенциальных ям на одном уровне. Ямы различаются только шириной. Ямы считать параболическими (гармонический осциллятор), полная энергия системы много меньше высоты потенциального барьера. Использовать классический подход. Расчеты выполнить, используя а) статистический подход и б) кинетический, т. е. используя связь свободной энергии процесса с константой равновесия и константами прямой и обратной реакций. Даны константы жесткости левой (k_A) и правой (k_B) парабол.

- 3.20.** Получить приближенное выражение для времени диссипации кинетической энергии (порядка тепловой) частицы в вязкой среде, иначе говоря, время, в течение которого частица «помнит», куда она двигалась. Оценить это время для глобулярного белка массой 70 кДа и диаметром 6 нм. Вязкость воды 10^{-3} Па·с.
- 3.21.** Получить зависимость объема глобулы свободносочлененной цепи от числа звеньев.
- 3.22.** Оценить максимальный электростатический потенциал на мембране, создаваемый мембранным фотосинтетическим центром. Расстояние между терминальными кофакторами электронного транспорта $d = 30$ Å, разность их окислительно-восстановительных потенциалов $\Delta U = 0,7$ В. Толщина мембраны $D = 7$ нм. Поле в мембране считать однородным.

Раздел 4 БИОФИЗИКА МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

Задачи по биофизике мембранных процессов основаны на применении уравнений диффузии, равновесных термодинамических соотношений, формул для стационарных ионных потоков, а также уравнений, описывающих емкостные токи и кабельные свойства мембран и волокон.

Диффузия ионов и неэлектролитов

Диффузия представляет собой спонтанное движение растворенного вещества в сторону понижения концентрации. Диффузионные законы определяют движение незаряженных веществ в объеме (на любых расстояниях при отсутствии конвекции), перенос ионов в перемешиваемых слоях у поверхности мембран, а также движение ионов на малых расстояниях.

Формула Стокса — Эйнштейна связывает коэффициент диффузии D с температурой T , вязкостью среды η и радиусом диффундирующих частиц r (k — константа Больцмана). Например, вязкость воды при 20°C составляет $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-3}$ Па·с ($1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$).

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta}. \quad (4.1)$$

Пользуясь (4.1), можно оценить коэффициент диффузии в воде для малых молекул с радиусом $\sim 0,2$ нм (10^{-5} см²/с) или для молекул другого размера. На движение ионов в растворе влияет электрическое поле. Коэффициент диффузии иона зависит от его заряда (z):

$$D_i = \frac{u_i kT}{z_i e}, \quad (4.2)$$

где u — подвижность иона, имеющая размерность $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$ ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$), e — заряд электрона. Например, подвижности ионов K^+ и Na^+ равны

$7,6 \cdot 10^{-4}$ и $5,2 \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$ соответственно. Из (4.1) и (4.2) получаем уравнение для расчета подвижности иона по его радиусу и заряду:

$$u_i = \frac{ze}{6\pi r \eta}. \quad (4.3)$$

Подвижность численно равна скорости движения ионов ($\text{см}/\text{с}$) при напряженности поля $1 \text{ В}/\text{см}$.

Законы Фика описывают скорость диффузии вещества, а также пространственное распределение концентрации диффундирующего вещества в различные моменты времени.

Первый закон Фика связывает поток вещества J с коэффициентом диффузии D и градиентом концентрации (dc/dx). Размерность потока — моль $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

$$J = -D \frac{dc}{dx}. \quad (4.4)$$

В случае диффузии через тонкую мембрану

$$J = P(c_1 - c_2), \quad (4.5)$$

где $P = D\gamma/h$ — проницаемость, h — толщина мембраны, γ — коэффициент распределения вещества между водной и липидной фазами, а $(c_1 - c_2)$ — разность концентраций диффундирующего вещества в объемных фазах по разные стороны мембраны.

Второй закон Фика описывает направление изменений концентрации вещества во времени (dc/dt) в зависимости от знака второй производной (d^2c/dx^2), определяющей вогнутость или выпуклость профиля концентрации по координате x :

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}. \quad (4.6)$$

Из (4.6), в частности, следует, что в случае одномерной стационарной диффузии (т. е. при $dc/dt = 0$) профиль концентрации линейен: $d^2c/dx^2 = 0$. В общем случае одномерной диффузии пространственно-временное распределение вещества описывается нормальным распределением Гаусса:

$$f(x,t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right), \quad \sigma^2 = 2Dt, \quad \sigma = \sqrt{2Dt}, \quad (4.7)$$

где x — координата, $f(x, t)$ — функция распределения, σ — среднеквадратичное отклонение для нормального распределения вещества относительно исходной точки при $x = 0$, σ^2 — дисперсия, t — время. Область, расположенная между координатами $\pm\sigma$, содержит более 68 % от общего количества диффундирующего вещества. Согласно уравнению Эйнштейна, величина σ , обозначаемая также \bar{x} или $\langle x \rangle$, служит мерой расстояния, на которое распространяется диффундирующее вещество за определенный промежуток времени t :

$$\bar{x}^2 = 2Dt, \quad (4.8)$$

где \bar{x} — среднеквадратичное отклонение (диффузионная длина).

Пример 4.1. После инъекции в клетку некоторого вещества до концентрации c_0 клетку отмывают средой, не содержащей этого вещества. Какое время инкубации необходимо, чтобы внутренняя концентрация вещества понизилась в 10 раз, если проницаемость мембраны для этого вещества составляет 10^{-4} см/с? Решить задачу для клетки сферической формы диаметром 200 мкм и для цилиндрической клетки диаметром 200 мкм и длиной 1 см.

Решение: При записи первого закона Фика учтем, что диффузия происходит через тонкую мембрану и что концентрация во внешнем растворе равна нулю.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \approx -D \frac{(c-0)}{h} = -Pc,$$

где c — концентрация вещества в клетке в момент времени t . Зная поток вещества через мембрану и геометрию клетки (площадь поверхности S и объем V), можно выразить изменение внутренней концентрации dc за промежуток времени dt :

$$\frac{dc}{dt} = J \frac{S}{V} = -\frac{PS}{V}c.$$

Решение этого дифференциального уравнения описывает кинетику изменения концентрации вещества внутри клетки:

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{PS}{V}t\right) = c_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \text{ где } \tau = \frac{V}{PS}.$$

Уравнение решают методом разделения переменных и интегрирования по времени от нуля до t при соответствующем изменении концентрации от c_0 до c .

$$\frac{dc}{c} = -\frac{PS}{V} dt, \quad \ln c \Big|_{c_0}^c = -\frac{PS}{V} t \Big|_0^t, \quad \ln \frac{c}{c_0} = -\frac{PS}{V} t.$$

Для ответа на вопрос задачи удобно перейти к десятичным логарифмам:

$$2,3 \lg(c/c_0) = -\frac{PS}{V} t.$$

Отношение S/V определяется геометрией клетки. Для сферы и цилиндра оно составляет соответственно

$$S/V = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3}{R} \quad \text{и} \quad S/V = \frac{2\pi Rl}{\pi R^2 l} = \frac{2}{R}.$$

С учетом условия задачи $c/c_0 = 0,1$ и $R = 0,01$ см находим искомое время t :

$$t = \frac{2,3}{P(S/V)}; \quad t_{\text{сфер}} = \frac{2,3 \cdot 10^{-2}}{10^{-4} \cdot 3} = 0,77 \cdot 10^2 \text{ с}, \quad t_{\text{цил}} = \frac{2,3 \cdot 10^{-2}}{10^{-4} \cdot 2} = 1,15 \cdot 10^2 \text{ с}.$$

Аналогичный подход используется для случаев, когда в момент времени $t = 0$ в наружный раствор добавляют проникающее вещество, которое начинает поступать внутрь клетки, причем наружная концентрация остается постоянной ($c_0 = \text{const}$) из-за большого объема среды по сравнению с объемом клеток. В таком опыте моменту времени $t = 0$ соответствует внутренняя концентрация $c = 0$, а произвольному моменту времени t соответствует внутренняя концентрация c . В этом случае интегрирование дифференциального уравнения приводит к следующему решению:

$$c = c_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{PS}{V} t\right) \right) = c_0 (1 - \exp(-t/\tau)).$$

Пример 4.2. Предположим, что через калиевый канал с устьем $R = 10 \text{ \AA}$ протекает ток I силой 10 пА (рис. 4.1). При этом концентрация K^+ в устье повышается по сравнению с объемом раствора. Найти концентрацию в области устья канала, если концентрация K^+ в объеме составляет 10 мМ . При расчете принять, что коэффициент диффузии K^+ в воде $\sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

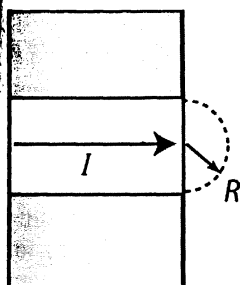


Рис. 4.1.

Решение: На выходе из канала суммарный поток переносимых ионов диффундирует во всех направлениях, ограничиваемых полусферой. Выделим элемент поверхности полусферы и запишем поток через единицу поверхности, пользуясь первым законом Фика:

$$\frac{J}{2\pi R^2} = -D \frac{dc}{dR}.$$

Суммарный поток вещества J связан с электрическим током I соотношением $I = zFJ$, где F — число Фарадея. Отсюда получим

$$\frac{I}{2\pi R^2 \cdot zF} = -D \frac{dc}{dR}; \quad \int_R^{\infty} \frac{dR}{R^2} = -\frac{2\pi DzF}{I} \int_c^{c_{\infty}} dc; \quad \frac{1}{R} = \frac{2\pi DzF}{I} (c - c_{\infty}),$$

где $z = 1$.

Следовательно, перепад концентраций между устьем канала и объемом раствора составит

$$c - c_{\infty} = \frac{I}{2\pi DFR} \approx \frac{10^{-11} \text{ Кл/с}}{2\pi \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с} \cdot 10^5 \text{ Кл/моль} \cdot 10^{-7} \text{ см}} = \frac{10^{-4}}{2\pi} \approx \\ \approx 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3 = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ М} = 16 \text{ мМ}.$$

Соответственно концентрация в устье канала c_x составит 26 мМ.

Пример 4.3. Концентрация Ca^{2+} в питательном растворе на расстоянии 300 мкм от поверхности корня составляет 100 мкМ, а у поверхности корня с диаметром 200 мкм — 80 мкМ. Оценить диффузионный поток Ca^{2+} к поверхности корня на 1 см его длины (моль·с⁻¹), а также поток Ca^{2+} на единицу поверхности корня (моль·см⁻²·с⁻¹) в предположении, что коэффициент диффузии $D = 5 \cdot 10^{-6}$ см²/с.

Решение: Обозначим суммарный диффузионный поток для сегмента корня длиной l символом J_0 . Поток Ca^{2+} направлен радиально из объема среды к центру корня. Поток через единичный участок цилиндрической поверхности перемешиваемого слоя на расстоянии R от центра корня составит $J_0/(2\pi Rl)$. Запишем уравнение первого закона Фика в радиальных координатах:

$$\frac{J_0}{2\pi Rl} = -D \frac{dc}{dR}.$$

Решая уравнение, находим формулу для расчета потока по концентрациям на разном удалении от центра корня (концентрации c_1 и c_2 для радиальных расстояний R_1 и R_2).

$$\int_{R_1}^{R_2} \frac{dR}{R} = -\frac{2\pi D l}{J_0} \int_{c_1}^{c_2} dc, \quad \ln \frac{R_2}{R_1} = \frac{2\pi D l}{J_0} (c_1 - c_2), \quad J_0 = \frac{2\pi D l (c_1 - c_2)}{\ln(R_2/R_1)}.$$

$$J_0 = \frac{2 \cdot 3,14 \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с} \cdot 1 \text{ см} \cdot 20 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \cdot 10^{-3} \text{ л/см}^3}{\ln 4} \approx 4,53 \cdot 10^{-13} \text{ моль/с}.$$

В расчете на единицу поверхности корня поток составит

$$J = \frac{J_0}{2\pi R_1 l} = \frac{D(c_1 - c_2)}{R_1 \cdot \ln(R_2/R_1)} = \frac{5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с} \cdot 20 \cdot 10^{-9} \text{ моль/см}^3}{0,01 \text{ см} \cdot \ln 4} \approx 7,2 \cdot 10^{-12} \frac{\text{моль}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}.$$

Ионные равновесия

Представления о равновесных потенциалах для отдельных видов ионов занимают важное место в электрофизиологии животных и растительных клеток. Равновесный потенциал ϕ_j для вида ионов j вычисляют по формуле Нернста, которая выводится из условия равенства электрохимических потенциалов в растворах по разные стороны от мембраны, например, внутри и снаружи клетки:

$$\phi_j = \phi_i - \phi_o = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_o}{c_i}, \quad (4.9)$$

где ϕ_i и ϕ_o — электрические потенциалы внутри клетки и в наружной среде в условиях электрохимического равновесия, а c_o и c_i — концентрации данного иона снаружи и внутри клетки. Чем больше отклонение мембранного потенциала от равновесного потенциала, тем большая движущая сила действует на ион. Величина этого отклонения представляет собой разность электрохимических потенциалов, выраженную в единицах напряжения ($\Delta \bar{\mu}_j/zF$). В линейном приближении поток пропорционален действующей силе:

$$I = zFJ = g(\phi - \phi_j), \quad (4.10)$$

где I — электрический ток, создаваемый потоком J ионов с валентностью z , F — число Фарадея, а g — проводимость канала или мембраны для данного вида ионов. Для многих животных клеток мембранный потенциал приближается к величине равновесного калиевого потенциала. Однако распределение ионов Na^+ и Ca^{2+} между клеткой и средой резко отличается от равновесного. Для растительных клеток характерно неравновесное распределение ионов Ca^{2+} , Cl^- и H^+ .

Термодинамические равновесные соотношения используют также для описания распределения ионов в двойном электрическом слое, величины поверхностного заряда мембран, а также распределения ионов в доннановской системе. Доннановская ячейка представляет собой термодинамически равновесную систему из двух компартментов, которые разделены мембраной, проницаемой для простых неорганических ионов, но непроницаемой для крупных молекул полиэлектролитов (например, белков). Аналогичное равновесие возникает и при отсутствии мембраны, если одна из контактирующих фаз (полиэлектролитный гель или пористый материал) содержит фиксированные заряды, неспособные перейти в водный раствор. Для свободно распределяющихся ионов (как для катионов, так и для анионов) выполняется уравнение Нернста, причем в чистом водном растворе концентрации катионов и анионов одинаковы и равны c . Записав уравнение (4.9) отдельно для катионов и анионов и приравняв разность потенциалов, получим $c_+ \cdot c_- = c^2$, где c_+ и c_- — концентрации катионов и анионов в заряженной фазе. В фазе, содержащей полиэлектролит, концентрации свободных катионов и анионов различаются, так как должно соблюдаться условие электронейтральности данной фазы: $c_+ + Q = c_-$, где Q — общая концентрация фиксированных положительных зарядов. Объединяя приведенные формулы, получаем квадратное уравнение, которое описывает концентрацию катионов в заряженной фазе в зависимости от концентрации фиксированных зарядов Q и концентрации электролита в водной фазе:

$$c_+ \cdot (c_+ + Q) = c^2. \quad (4.11)$$

Решения этого квадратного уравнения упрощаются для частных случаев $c_+ \ll Q$ и $c_+ \gg Q$.

Пример 4.4. Растворы разделены мембраной, проницаемой для ионов, но не проницаемой для белка. Первый раствор содержит 30 мМ белка, молекулы которого несут заряд, равный -1 , второй — 36 мМ NaCl. Определите разность потенциалов на мембране и концентрацию ионов Na^+ и Cl^- в первом растворе ($t = 27^\circ\text{C}$).

Решение: Условие электронейтральности заряженной фазы по условию задачи имеет вид $c_- + Q = c_+$. С учетом соотношения $c_+ \cdot c_- = c^2$ получим $c_- \cdot (c_- + Q) = c^2$. Решая квадратное уравнение, находим c_- .

$$c_- = -Q/2 \pm \sqrt{c^2 + Q^2/4} = -15 \pm \sqrt{36^2 + 15^2} = -15 \pm 39.$$

Из двух решений годится только положительное: $c_- = 24$ мМ. Отсюда $c_+ = 54$ мМ. Разность потенциалов $\Delta\phi$ составит:

$$\Delta\phi = \frac{8,31 \cdot 300}{96\,500} \ln \frac{54}{36} \approx 0,01 \text{ В} = 10 \text{ мВ}.$$

Один из распространенных примеров ионного равновесия — равновесие в двойном электрическом слое. Концентрация ионов с валентностью z вблизи мембраны, несущей отрицательные фиксированные заряды, описывается уравнением Больцмана:

$$c_s = c_o \exp\left(-\frac{zF\phi}{RT}\right), \quad (4.12)$$

где ϕ — потенциал в данной точке двойного слоя относительно потенциала в объеме раствора, а c_o — концентрация иона данного вида в объеме. Очевидно, что различия между концентрациями c_s и c_o (у поверхности мембраны и в объеме среды) возрастают с увеличением валентности иона и величины ϕ , зависящей от плотности фиксированных зарядов.

В теории двойного электрического слоя существует понятие длины экранирования. Длина экранирования соответствует расстоянию, на котором электрический потенциал относительно объема раствора снижается в e раз (e — основание натуральных логарифмов) по сравнению с поверхностным потенциалом. Длина экранирования обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации электролита в растворе c :

$$\lambda = \sqrt{\frac{RT\epsilon\epsilon_0}{2z^2F^2c}}, \quad (4.13)$$

где ε — относительная диэлектрическая проницаемость воды (≈ 81), а ε_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума $\varepsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. Эта формула позволяет оценивать толщину двойного электрического слоя при разных концентрациях электролита в растворе.

Связь между плотностью фиксированных зарядов на мембране, поверхностным потенциалом и концентрацией электролита в растворе описывается уравнением Гуи — Чапмена:

$$\sigma = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 RTc} \cdot \text{sh} \frac{zF\phi}{2RT} = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 RTc} \cdot \text{sh} \frac{z\psi}{2}, \quad (4.14)$$

где $\psi = F\phi/(RT)$ — поверхностный потенциал в безразмерных единицах, sh — функция гиперболический синус ($\text{sh}x = (e^x - e^{-x})/2$), а $z = 1$ для бинарных электролитов типа NaCl и $z = 2$ для солей типа CaSO₄. В случае малых потенциалов $\text{sh}x \approx x$. В этом случае можно считать, что поверхностный потенциал мембраны пропорционален плотности фиксированных зарядов и обратно пропорционален корню квадратному из концентрации электролита:

$$\phi = \frac{\sigma}{zF} \sqrt{\frac{RT}{2\varepsilon\varepsilon_0 c}}. \quad (4.15)$$

Одно из важных предположений в теории Гуи — Чапмена состоит в том, что плотность фиксированных зарядов σ не зависит от концентрации электролита в окружающем мембрану растворе. Это допущение оправданно лишь в случаях низкой константы связывания ионов с мембраной или же низкой концентрации электролита. Система уравнений, включающая (4.14) и учитывающая изменения σ при связывании ионов с мембраной, существенно расширяет область применения теории двойного слоя Гуи — Чапмена. Связывание катионов M^+ с мембраной можно рассматривать как их обратимое взаимодействие с фиксированными отрицательными зарядами A^- с константой связывания K : $M^+ + A^- = AM$. Заряд σ при таком связывании снижается:

$$\sigma = \sigma_{\max} \frac{A^-}{A^- + AM} = \sigma_{\max} \frac{1}{1 + [AM]/[A^-]}, \quad (4.16)$$

где A^- и AM связаны соотношением

$$K = \frac{[AM]}{[A^-] \cdot [M^+]_s}, \quad [M^+]_s = [M^+] \exp\left(-\frac{zF\phi_s}{RT}\right). \quad (4.17)$$

Концентрация $[M^+]_s$ на границе с мембраной отличается от объемной концентрации $[M^+]$.

Поверхностный заряд и поверхностный потенциал играют важную роль в биологических процессах. Электростатическое притяжение протонов к фиксированным отрицательным зарядам мембраны вызывает локальное понижение рН у поверхности мембраны по сравнению с рН в объеме раствора. Поскольку рН у поверхности отличается от объемного значения, истинные константы диссоциации ионизируемых групп не совпадают с кажущимися константами. Наличие поверхностного заряда влияет на скорость окислительно-восстановительных процессов, протекающих с участием заряженных редокс медиаторов. Значения поверхностного, а также дипольного потенциала определяют высоту электростатического барьера, преодолеваемого ионами при прохождении через мембраны, и, следовательно, существенно влияют на проводимость мембран. Разность поверхностных потенциалов для двух сторон мембраны может создавать внутримембранное электрическое поле, которое оказывает влияние на процессы прямого и обратного переноса электронов в реакционных центрах фотосинтетических мембран, на степень активации ионных каналов, электростатическое сжатие мембраны и устойчивость мембран к электрическому пробое. Поверхностные потенциалы являются одним из основных факторов, определяющих равновесное расстояние между параллельно ориентированными мембранами (стыковка и расхождение тилакоидов в хлоропластах).

Пример 4.5. При добавлении 0,1 М КСl к тилакоидам, находящимся в бессолевой среде, наблюдали такие же изменения светорассеяния препаратов, как и при добавлении 0,01 М MgSO₄. Пользуясь теорией двойного электрического слоя, оценить плотность поверхностных зарядов на тилакоидной мембране и величину поверхностного потенциала, создаваемого при указанных воздействиях.

Решение: Одинаковый уровень светорассеяния препаратов в средах с КСl и MgSO₄ свидетельствует об одинаковой упаковке тилакоидов в гранах, что достигается при равенстве поверхностных потенциалов для двух указанных воздействий. Согласно теории Гуи — Чапмена плотность поверхностных зарядов σ постоянна и при

постоянном рН не зависит от природы электролита. Из условия задачи следует, что $\varphi_1 = \varphi_2$, где φ_1 и φ_2 — поверхностные потенциалы, создаваемые в присутствии солей одновалентных и двухвалентных ионов (KCl и $MgSO_4$ соответственно). Запишем формулу (4.14) для каждого из этих электролитов и приравняем значения σ , а также учтем, что $\psi_1 = \psi_2 = \psi$. Получим

$$\sqrt{c_1} \cdot \operatorname{sh} \frac{\psi}{2} = \sqrt{c_2} \cdot \operatorname{sh} \psi,$$

где $\psi = F\varphi/(RT)$, а c_1 и c_2 — концентрации солей одно- и двухвалентных ионов. Функцию $\operatorname{sh} \psi$ в правой части можно представить как разность квадратов и сократить на $\operatorname{sh} \psi/2$. При этом получим

$$\sqrt{c_1/c_2} = e^{\psi/2} + e^{-\psi/2} = 2 \operatorname{ch} \frac{\psi}{2};$$

$$\psi = 2 \operatorname{ar} \operatorname{ch} \left(0,5 \sqrt{c_1/c_2} \right) \approx 2,06; \varphi \approx 2,06 \cdot 25 \text{ мВ} = 51,6 \text{ мВ}.$$

Знак поверхностного потенциала отрицателен в соответствии с отрицательным знаком σ . Пользуясь (4.14), рассчитаем σ .

$$\sigma = \sqrt{8 \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м} \cdot 8,31 \cdot 300 \text{ Дж/моль} \cdot 0,1 \text{ моль/л} \cdot 10^3 \text{ л/м}^3} \cdot \operatorname{sh}(1,03) = 0,0378 \cdot 1,222 \approx 0,046 \text{ Кл/м}^2 = 46 \text{ мКл/м}^2.$$

При проведении расчетов можно избежать применения прямых и обратных гиперболических функций. Для этого необходимо провести математическое преобразование, пользуясь соотношением

$$(\operatorname{sh} x)^2 = (\operatorname{ch} x)^2 - 1. \text{ В этом случае } \operatorname{sh} \frac{\psi}{2} = \sqrt{\frac{1}{4} \frac{c_1}{c_2} - 1} \text{ и уравнение (4.14)}$$

$$\text{приобретает вид } \sigma = \sqrt{8 \varepsilon \varepsilon_0 RT} \cdot \sqrt{\frac{c_1^2 - 4c_1 c_2}{4c_2}}.$$

Рассмотренный метод определения σ известен как метод изоэффективных концентраций одно- и двухвалентных ионов.

Пример 4.6. Предположим, что в изолированных хлоропластах, помещенных в 0,01 М раствор KCl, расстояние между тилакоидными мембранами в гранах составляет $h = 10$ нм. Найти избыточную концентрацию ионов в зазоре между мембранами (по сравнению с концентрацией в среде) при условии, что отрицательный поверхностный заряд мембран σ составляет 20 мКл/м².

Решение: В объеме между мембранами, несущими отрицательный фиксированный заряд, накапливается избыток свободных катионов, а анионы, напротив, исключаются из этого объема. Для того чтобы оценить содержание свободных катионов и анионов, необходимо знать величину электрического потенциала по центру расстояния между мембранами ϕ^* . В промежутке между мембранами электрический потенциал меняется немонотонно по координате x , достигая минимума по абсолютной величине (ϕ^*) по середине межмембранного зазора. Для одиночной мембраны в случае небольших потенциалов (приближение Дебая) абсолютная величина потенциала в двойном электрическом слое убывает экспоненциально с увеличением расстояния от границы: $\phi = \phi_s \exp(-x/\lambda)$, где ϕ_s — поверхностный потенциал, а λ — длина экранирования, описываемая уравнением (4.13). В случае двух параллельно расположенных мембран распределение потенциала ϕ в зазоре включает две симметричные ветви и описывается суммой убывающей и нарастающей экспонент: $\phi = \phi_o \exp(-x/\lambda) + \phi_o \exp(x/\lambda)$. Из соображений симметрии за ноль координаты x удобно принять середину зазора между мембранами. В этой точке (при $x = 0$) потенциал минимален и составляет $2\phi_o = \phi^*$. На расстояниях $x = \pm h/2$ значения потенциала равны потенциалу поверхности ϕ_s , т. е. $\phi_s = \phi_o \left(\exp\left(-\frac{h}{2\lambda}\right) + \exp\left(\frac{h}{2\lambda}\right) \right) = \phi^* \operatorname{ch}\left(\frac{h}{2\lambda}\right)$. Условия задачи позволяют рассчитать длину экранирования по формуле (4.13), а также величину поверхностного потенциала ϕ_s по формуле (4.15). Избыточная концентрация ионов (K^+ и Cl^-) по центру межмембранного зазора по сравнению с концентрацией ионов в окружающей среде запишется в виде:

$$\begin{aligned} \Delta c &= c_+ + c_- - 2c_o = c_o \left(\exp\left(-\frac{F\phi^*}{RT}\right) + \exp\left(\frac{F\phi^*}{RT}\right) - 2 \right) = \\ &= c_o \left(\exp\left(\frac{F\phi^*}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{F\phi^*}{2RT}\right) \right)^2 \approx c_o \left(\frac{F\phi^*}{2RT} \right)^2. \end{aligned}$$

Длина экранирования для 0,01 М раствора KCl при $T = 300$ К равна по уравнению (4.13):

$$\lambda = \left(\frac{8,31 \cdot 300 \text{ Дж/моль} \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}}{2 \cdot (96500)^2 \text{ Кл}^2/\text{моль}^2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \cdot 10^3 \text{ л/м}^3} \right)^{1/2} \approx 3,1 \cdot 10^{-9} \text{ м} \approx 3 \text{ нм}.$$

Поверхностный потенциал можно рассчитать по (4.15) или же воспользоваться равноценными представлениями о двойном слое как конденсаторе с зарядом на пластинах, равном σ , потенциалом ϕ_s и толщиной диэлектрического слоя λ . В последнем случае выполняется соотношение $\sigma = \phi_s \frac{\epsilon \epsilon_0}{\lambda}$; $\phi_s = \frac{\sigma \lambda}{\epsilon \epsilon_0}$, где $\epsilon \epsilon_0 / \lambda$ — емкость двойного электрического слоя.

$$\phi_s = \frac{20 \cdot 10^{-3} \text{ Кл/м}^2 \cdot 3 \cdot 10^{-9} \text{ м}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}} \approx 0,084 \text{ В} = 84 \text{ мВ.}$$

Потенциал ϕ^* по центру между мембранами составит

$$\phi^* = \phi_s / \text{ch} \left(\frac{h}{2\lambda} \right) = 84 / \text{ch} \left(\frac{10}{2 \cdot 3} \right) \approx 30,6 \text{ мВ.}$$

Избыточная концентрация осмотически активных частиц (ионов) по середине промежутка между мембранами составит:

$$\Delta c = c_0 \left(\frac{F \phi^*}{2RT} \right)^2 \approx 0,01 \left(\frac{30,6}{2 \cdot 25} \right)^2 = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ осмоль/л.}$$

Следует отметить, что избыток ионов в промежутке между мембранами создает избыточное осмотическое давление, которое рассчитывают по уравнению Вант-Гоффа:

$$\Delta \pi = RT \cdot \Delta c = 8,31 \cdot 300 \text{ Дж/моль} \cdot 3,75 \text{ моль/м}^3 \approx 10^3 \text{ Па.}$$

Трансмембранные потоки ионов

Пассивное движение ионов через мембраны (без участия активных транспортных систем) происходит при наличии движущей силы — градиента электрохимического потенциала. Согласно основному уравнению электродиффузионной теории ионный поток пропорционален движущей силе: $J = -cu(d\bar{\mu}/dx)$, где c — концентрация иона в данной области, u — подвижность иона в данной среде, $d\bar{\mu}/dx$ — градиент электрохимического потенциала для данного вида ионов. Трансмембранный градиент электрохимического потенциала для ионов j представляют в виде:

$$\Delta\mu_j = RT \ln(c_2 / c_1) + zF(\phi_2 - \phi_1) = zF(\phi - \phi_o), \quad (4.18)$$

где $\phi = \phi_2 - \phi_1$ — мембранный потенциал, а $\phi_o = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_1}{c_2}$ — равновесный потенциал для данного вида ионов. Выражение $(\phi - \phi_o)$ характеризует движущую силу транспорта. Поток ионов J создает электрический ток I : $I = zFJ$. Коэффициент пропорциональности между величиной тока и действующей силой представляет собой проводимость g :

$$I = g(\phi - \phi_o). \quad (4.19)$$

В случае идентичного состава растворов с обеих сторон мембраны проводимость для иона j равна:

$$g_j = \frac{dI}{d\phi} = \frac{z^2 F^2}{RT} P_j c, \quad (4.20)$$

где P_j — проницаемость мембраны для данного вида ионов, c — концентрация ионов, а ϕ — мембранный потенциал. Формула (4.20) описывает зависимость проводимости от концентрации проникающего электролита и проницаемости мембраны. Она не применима для описания изменений проводимости, связанных с переходами каналов между открытым и закрытым состояниями.

Для описания изменений проводимости потенциал-зависимых ионных каналов удобна кинетическая модель с двумя состояниями (закрытым и открытым), переходы между которыми зависят от мембранного потенциала с константами a и b $N_1 \xrightleftharpoons[a]{a} N_o$, $a = a_o \exp(z\psi/2)$, $b = b_o \exp(-z\psi/2)$.

В данной модели зависимость числа открытых состояний N_o от потенциала описывается сигмоидной (большмановской) кривой:

$$N_o = N \frac{1}{1 + K_o \exp(-z\psi)}, \quad g = g_{\max} \frac{1}{1 + K_o \exp(-z\psi)}, \quad (4.21)$$

где N — общее число каналов, $K_o = b_o/a_o$ — константа равновесия для переходов между двумя состояниями каналов при отсутствии мембранного потенциала, а $\psi = \phi F/(RT)$ — мембранный потенциал в единицах RT/F (≈ 25 мВ при 20°C).

Величина тока в системе потенциал-зависимых каналов определяется произведением общего числа каналов N , вероятности от-

крытого состояния $p = N_o/N$, а также тока через одиночный канал $i = Npi$, где $i = g(\varphi - \varphi_o)$ — ток одиночного канала. Из уравнений (4.19, 4.21) видно, что изменения мембранного потенциала оказывают влияние как на движущую силу, так и на проводимость каналов. Поэтому зависимость тока от напряжения на мембране в системе управляемых потенциалом каналов проявляет существенную нелинейность и может включать участок отрицательного наклона.

Участок с отрицательным наклоном характерен для возбудимых мембран. Такая вольт-амперная характеристика (ВАХ) появляется при условии, что область изменений проводимости $g(\varphi)$, определяемая уравнением (4.21), сдвинута в сторону более отрицательных потенциалов по сравнению с равновесным потенциалом φ_o для данного вида ионов. Поэтому ВАХ для тока натриевых каналов ($\varphi_o \sim +50$ мВ) включает участок отрицательного сопротивления, а ВАХ для тока калиевых каналов в обычных условиях ($\varphi_o < -100$ мВ) не содержит участка отрицательного наклона.

Пример 4.7. Изобразить зависимость тока через Na^+ -канал от мембранного потенциала в интервале от -100 до 100 мВ при условии, что канал с проводимостью 5 пСм открывается при деполяризации мембраны до уровня $\varphi > -50$ мВ, а наружная и внутренняя концентрации Na^+ составляют соответственно 145 и 12 мМ. Температура 37°C .

Решение: В области от -100 до -50 мВ канал закрыт, ток равен нулю. В области от -50 до 100 мВ зависимость линейна: $i = g(\varphi - \varphi_o)$, где $\varphi_o = (RT/F) \cdot \ln(c_o/c_i) = 66,5$ мВ. Положительные значения тока при $\varphi > \varphi_o$ соответствуют выходящему направлению (из клетки в среду), а отрицательные токи при $\varphi < \varphi_o$ соответствуют входящему току. При потенциале $\varphi = 0$ величина Na^+ -тока составит $i \approx 5 \cdot 10^{-12} \text{ См} \cdot (-0,067 \text{ В}) \approx -0,33 \text{ пА}$. При потенциале открывания канала $\varphi = -50$ мВ, $i \approx 5 \cdot 10^{-12} \cdot (-0,05 - 0,067) \approx -0,585 \text{ пА}$.

Суммарный ток, протекающий через мембраны, включает емкостную составляющую и ионный ток, состоящий из токов отдельных видов ионов: $I = I_c + I_{\text{Na}} + I_K + I_l$, где I_l — ток утечки, для которого характерна линейная зависимость от напряжения на мембране. В физиологических условиях суммарный ток не выводится во внешнюю измерительную цепь и (при разомкнутой внешней цепи) равен нулю. В этих условиях ионный ток равен по абсолютной величине емкостному току.

$$-I_c = -C_m \frac{d\phi}{dt} = \sum_j I_j. \quad (4.22)$$

Из (4.22) видно, что перенос ионов через мембрану вызывает изменение потенциала на мембране, представляющей диэлектрический слой (конденсатор) с емкостью C_m . В случае переноса определенного количества зарядов ΔQ ($\Delta Q = \int I \cdot dt$) изменение напряжения $\Delta\phi$ составит:

$$\Delta Q = C_m \cdot \Delta\phi. \quad (4.23)$$

Эта формула позволяет оценить мембранный потенциал, создаваемый при переносе известного количества зарядов, или же оценить минимально необходимый ионный поток, сдвигающий напряжение на мембране в период потенциала действия. По данным о количестве перенесенных зарядов можно оценить изменения ионных концентраций.

Пример 4.8. Найти минимальное количество n молей Ca^{2+} , которое необходимо перенести через поверхность мембраны нейрона (в расчете на 1 см^2) для генерации потенциала действия с амплитудой 100 мВ. Емкость мембраны $C_m = 1 \text{ мкФ/см}^2$. Насколько изменится внутриклеточная $[\text{Ca}^{2+}]$ при переносе найденного количества Ca^{2+} во время потенциала действия в нейроне диаметром 50 мкм? При расчете допустить, что клетка — сферическая, а внутриклеточный уровень $[\text{Ca}^{2+}]$ в покое составляет 100 нМ.

Решение: Найдем заряд, который необходимо перенести через мембрану, чтобы сдвинуть потенциал на 100 мВ: $\Delta Q = \Delta\phi \cdot C_m = 0,1 \cdot 10^{-6} = 10^{-7} \text{ Кл/см}^2$. Пересчитаем количество перенесенных зарядов на соответствующее количество молей вещества ($z = 2$): $n = \Delta Q / (zF) \approx 5 \cdot 10^{-13} \text{ моль/см}^2$. Изменение концентрации внутри клетки при переносе внутрь количества Ca^{2+} , равного n , составит $\Delta c = n \cdot S/V$, где $S/V = 3/R$ (см. пример 4.1): $\Delta c = 3 \cdot 5 \cdot 10^{-13} / (25 \cdot 10^{-4} \text{ см}) = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/см}^3 = 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ М}$. Расчет показывает, что поток Ca^{2+} во время потенциала действия вызывает многократное повышение исходного уровня Ca^{2+} .

Как видно из (4.22), емкость мембраны определяет скорость изменения мембранного потенциала за счет движения ионов по градиенту электрохимического потенциала. При подключении заряженного конденсатора C к резистору R в аналоговой модели мем-

браны напряжение на конденсаторе снижается экспоненциально с постоянной времени $\tau = RC$:

$$\phi = \phi_0 \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) = \phi_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (4.24)$$

Поскольку удельная емкость биологических мембран C_m не претерпевает существенных изменений и составляет, по разным оценкам, от 0,5 до 1 мкФ/см², анализ кинетики релаксации мембранного потенциала хлоропластов после короткой заряжающей мембрану вспышки света позволяет оценить проводимость тилакоидных мембран в различных условиях (на свету и в темноте, при действии мембранно-активных агентов, при разных концентрациях ионов в среде):

$$g = 1/R = C/\tau. \quad (4.25)$$

Размерность правой части (4.25) — сименс: $[\Phi/c] = [\text{Кл}/(\text{В}\cdot\text{с})] = [A/V] = [\text{Ом}^{-1}] = [C/m]$. Во многих случаях размерности g и C отнесены к единице площади мембраны $[\Phi/\text{см}^2]$ и $[C/m/\text{см}^2]$. Сочетание (4.20) и (4.25) позволяет иногда оценивать проницаемость мембран по измерениям τ .

Пример 4.9. В приближении постоянного поля оценить удельные значения проводимости и сопротивления тилакоидной мембраны хлоропласта, окруженной растворами с одинаковым содержанием KCl (0,1 М), при условии, что основной вклад в проводимость вносят ионы K^+ ($P_K = 4 \cdot 10^{-8}$ см/с). Какова постоянная времени мембраны τ , если удельная емкость мембраны составляет 1 мкФ/см²?

Решение: Проводимость мембраны оценивают по формуле (4.20), а емкость — по (4.25):

$$g = \frac{z^2 F^2}{RT} P_k c_k \approx \frac{10^{10} \text{ Кл}^2/\text{моль}^2 \cdot 4 \cdot 10^{-10} \text{ м/с} \cdot 100 \text{ моль}/\text{м}^3}{2,5 \cdot 10^3 \text{ Дж}/\text{моль}} = \frac{4}{25} = 0,16 \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{м}^2},$$

$$R_m = 1/g = 6,25 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2 = 6,25 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 = 6,25 \text{ Ком} \cdot \text{см}^2,$$

$$\tau = \frac{C}{g} = \frac{10^{-6} \text{ Ф}/\text{см}^2 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{м}^2}{0,16 \text{ см}^2/\text{м}^2} = \frac{0,01}{0,16} = 0,0625 \text{ с} = 62,5 \text{ мс}.$$

Пример 4.10. При измерениях кинетики спада индуцируемого вспышкой мембранного потенциала $\Delta\varphi$ в тилакоидах хлоропластов найдено, что постоянная времени τ экспоненциальной кривой составляет после темновой адаптации хлоропластов 100 мс, а после предварительного освещения — 50 мс. В присутствии ингибитора H^+ -АТФазы предварительное освещение хлоропластов не вызывало ускорения спада $\Delta\varphi$. Исходя из допущения, что снижение τ после предварительного освещения обусловлено активацией проводимости сопрягающего фактора CF_1-CF_0 , оценить проводимость одиночного канала H^+ -АТФазы и стационарный поток H^+ через одиночный канал при $\Delta pH \sim 3,3$. Плотность расположения H^+ -АТФаз в мембране тилакоидов составляет $0,2 \cdot 10^{-13}$ моль/см².

Решение: Приращение проводимости, связанное, по условию задачи с подключением на свету каналов H^+ -АТФазы, составит:

$$g_{ATPase} = C \left(\frac{1}{\tau_{light}} - \frac{1}{\tau_{dark}} \right) = 10^{-6} \text{ Ф/см}^2 \left(\frac{1}{0,05} - \frac{1}{0,1} \right) = 10^{-5} \text{ См/см}^2.$$

Проводимость одиночного канала H^+ -АТФазы находим с учетом плотности расположения АТФаз и числа Авогадро ($\sim 6 \cdot 10^{23}$):

$$g_0 = 10^{-5} / (0,2 \cdot 10^{-13} \cdot 6 \cdot 10^{23}) \approx 10^{-15} \text{ См.}$$

Для оценки потока протонов выразим протондвижущую силу в единицах напряжения:

$$\Delta\bar{\mu}/F = 2,3 \cdot (RT/F) \cdot \Delta pH \approx 200 \text{ мВ.}$$

Ток через одиночный канал составит $I = \Delta\varphi \cdot g_0 = 0,2 \cdot 10^{-15} \text{ А}$, а количество переносимых H^+ составит $n_{H^+} = 0,2 \cdot 10^{-15} / 1,6 \cdot 10^{-19} \approx 1200 \text{ с}^{-1}$. При стехиометрическом соотношении $H^+/\text{АТФ} = 3$ поток H^+ соответствует скорости синтеза АТФ $\sim 400 \text{ с}^{-1}$ на один комплекс, что соответствует времени оборота фермента $\sim 1/400 = 2,5 \text{ мс}$.

Кабельные свойства волокон

Механизм распространения потенциала действия по нервному волокну включает стадию электротонического распределения потенциала, аналогичного распределению потенциала в электрическом кабеле. Если один из участков аксона деполяризован, возникают локальные токи, которые вызывают деполяризацию соседних участков и смещают потенциал в сторону достижения порогового уровня.

Распространение токов описывается кабельным уравнением. Продольный ток описывается законом Ома: $I_l = R_c' \cdot d\phi/dx$, где $d\phi/dx$ — разность потенциалов на единицу длины волокна, а R_c' — сопротивление цитоплазмы на единицу длины волокна. В стационарном состоянии емкостной ток через мембрану равен нулю ($I_C = C_m \cdot d\phi/dt = 0$). В этих условиях трансмембранный ток на участке аксона длиной dx равен убыли продольного тока на этом же участке: $\phi/R_m' = dI_l/dx$, где R_m' — сопротивление мембраны на единицу длины волокна:

$$\frac{\phi}{R_m'} = \frac{1}{R_c'} \frac{d^2\phi}{dx^2}; \quad \frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{R_c'}{R_m'} \phi. \quad (4.26)$$

Решение уравнения имеет вид

$$\phi = \phi_0 \exp(-x/\lambda), \quad \text{где } \lambda = \sqrt{\frac{R_m'}{R_c'}}. \quad (4.27)$$

Значения R_m' и R_c' зависят от геометрических параметров волокна. Чем шире сечение волокна, тем ниже сопротивление цитоплазмы и тем больше площадь мембранной поверхности в расчете на единицу длины волокна. С увеличением длины сегмента волокна сопротивление столба цитоплазмы возрастает, а сопротивление окружающей его мембраны, напротив, снижается (так как поверхность мембраны увеличивается). Поэтому размерности R_m' и R_c' существенно различаются.

Сопротивление проводника с сечением S и длиной l описывается «школьной» формулой $R = \rho l/S$. Сопротивление проводника (столба аксоплазмы) на единицу длины равно $R_c' = R/l = \rho/S = \rho/(\pi r^2)$, где r — радиус волокна. Из приведенной формулы видно, что R_c' имеет размерность Ом/см.

Сопротивление мембраны также подчиняется формуле $R = \rho l/S$, где ρ — удельное сопротивление материала мембраны, l — толщина мембраны, а S — площадь ее поверхности. Поскольку толщина мембраны постоянна, произведение ρl обозначают R_m и называют удельным сопротивлением мембраны, т. е. $R = R_m/S$. В случае волокна цилиндрической формы поверхность мембраны $S = 2\pi r l$, а сопротивление мембраны для участка произвольной длины равно $R = R_m/(2\pi r l)$. Сопротивление мембраны в расчете на единицу длины составит $R_m' = Rl = R_m/(2\pi r)$. Отсюда видно, что R_m' имеет размерность Ом·см, а размерность λ в (4.27) — сантиметры.

Суммируя промежуточные результаты, можем записать:

$$R_c' = \frac{\rho}{\pi \cdot r^2}, \quad R_m' = \frac{R_m}{2\pi r}. \quad (4.28)$$

При подстановке (4.28) в (4.27) находим, что константа длины λ возрастает с увеличением удельного сопротивления мембраны и с понижением сопротивления аксоплазмы, а также возрастает пропорционально корню квадратному из радиуса волокна:

$$\lambda = \sqrt{\frac{R_m \cdot r}{2\rho}}. \quad (4.29)$$

Пример 4.11. Удельное сопротивление плазматической мембраны R_m длинной цилиндрической клетки (волокна) составляет 30 кОм·см², а удельное сопротивление внутренней среды $\rho = 1$ кОм·см. Оценить постоянную длины волокна λ для клетки с диаметром d (а) 1 мм и (б) 100 мкм.

Решение: Используя соотношения (4.26–4.28), находим значения константы длины λ :

$$\lambda_1 = \left(\frac{3 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot 0,05 \text{ см}}{10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см} \cdot 2} \right)^{1/2} = 0,87 \text{ см}; \quad \lambda_2 = 0,27 \text{ см}.$$

Электростатические градиенты и преобразование энергии

Поддержание ионных градиентов на мембране позволяет совершать различные виды работы. Простейший пример — осмотическое поднятие воды за счет потока растворителя через полупроницаемую мембрану. Высота, на которую можно поднять жидкость, определяется разностью осмотических давлений между разделенными мембраной растворами. Осмотическое давление в случае, когда активности ионов или растворенных неэлектролитов примерно равны концентрациям (коэффициент активности близок к единице), выражается уравнением Вант-Гоффа:

$$\pi = RTc. \quad (4.30)$$

Пример 4.12. Оценить максимальную высоту поднятия воды в трубке, которая заполнена 0,01 М раствором KCl и отделена полупроницаемой мембраной от отсека с водой.

Решение: Пренебрегая отличиями активностей ионов от концентраций, будем считать, что концентрация осмотически активных частиц (сумма катионов и анионов) равна 0,02 М. В условиях равновесия в осмотической ячейке давление столба жидкости (отношение веса жидкости в трубке к площади сечения) равно осмотическому давлению: $RTc = \frac{Sh\rho \cdot g}{S} = \rho \cdot gh$. Отсюда $h = \frac{RTc}{\rho g}$.

$$h \approx \frac{2500 \text{ Дж/моль} \cdot 20 \text{ моль/м}^3}{10^3 \text{ кг/м}^3 \cdot 9,8 \text{ Н/кг}} = 5,1 \text{ м.}$$

Один из механизмов вертикального подъема жидкости основан на молекулярных взаимодействиях, проявляющихся в виде поверхностного натяжения жидкости. Например, при погружении стеклянного капилляра в воду, вода поднимается на различную высоту в зависимости от диаметра капилляра.

Пример 4.13. Найти высоту капиллярного поднятия воды в стеклянном капилляре радиусом 100 мкм. Угол смачивания (угол θ между мениском и стеклом) в случае воды равен нулю.

Решение: Сила, поднимающая воду в капилляре, равна $F_{\uparrow} = \sigma \cdot l = \sigma \cos\theta \cdot 2\pi r$, где σ — поверхностное натяжение (для воды $\sigma = 0,0728$ Н/м), l — периметр мениска, а r — радиус капилляра. В условиях равновесия эта сила равна весу водного столба.

$F_{\downarrow} = \pi r^2 h \cdot \rho g$. Из условия равенства сил получим:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g r}. \quad (4.31)$$

$$h = \frac{2 \cdot 0,0728 \text{ Н/м}}{10^3 \text{ кг/м}^3 \cdot 9,8 \text{ Н/кг} \cdot 10^{-4} \text{ м}} \approx 0,15 \text{ м.}$$

В биоэнергетике большую роль играет электрохимический градиент протонов, энергия которого используется для синтеза АТФ, выведения из клетки избытка ионов Na^+ (что особенно важно для галотолерантных микроорганизмов) или вращения жгутиков. Электрохимический градиент протонов включает химическую и электрическую составляющие:

$$\Delta \bar{\mu}_{H^+} = RT \ln \frac{[H^+]_i}{[H^+]_o} + F(\varphi_i - \varphi_o) = 2,3RT \cdot \Delta pH + F \cdot \Delta \varphi, \quad (4.32)$$

где $\Delta pH = pH_o - pH_i$, а $\Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_o$. Из (4.32) видно, что $\Delta\bar{\mu}_{H^+}$ выражается в Дж/моль.

Вместе с тем электрохимический градиент протонов можно выразить в единицах напряжения или единицах рН:

$$\frac{\Delta\bar{\mu}_{H^+}}{F} = 2,3 \frac{RT}{F} \Delta pH + \Delta\varphi \text{ (В)},$$

$$\frac{\Delta\bar{\mu}_{H^+}}{2,3RT} = \Delta pH + \frac{\Delta\varphi \cdot F}{2,3RT} \text{ (ед. рН)}.$$

Пример 4.14. Оценить ЭДС АТФ-зависимого H^+ -насоса плазматической мембраны растительной клетки, т. е. максимально возможную разность потенциалов между цитоплазмой и средой ($\varphi_i - \varphi_o$) на основе термодинамических равновесных соотношений (энергия гидролиза АТФ используется на транспорт H^+ из цитоплазмы в среду против $\Delta\bar{\mu}_{H^+}$). При расчете принять, что $H^+/АТФ = 1$ (для переноса одного протона используется энергия одной молекулы АТФ), $\Delta G^\circ_{АТФ}$ (стандартное изменение свободной энергии при гидролизе АТФ) ≈ -40 кДж/моль, отношение АТФ/АДФ в цитоплазме равно 10, $[P_i] = 10$ мМ, а значения рН среды (pH_o) и цитоплазмы (pH_i) составляют 6 и 8 ед. соответственно.

Решение: Запишем уравнение для сопряженных процессов гидролиза АТФ и переноса протонов из цитоплазмы в среду:



где H^+_i и H^+_o — протоны в цитоплазме и среде соответственно.

Изменение термодинамического потенциала в ходе процесса будем считать равным нулю:

$$\Delta G = \mu_{АДФ} - \mu_P - \mu_{АТФ} - \bar{\mu}_{H^+_o} - \bar{\mu}_{H^+_i} = 0.$$

Понижение энергии Гиббса в ходе гидролиза АТФ компенсируется равным по величине возрастанием энергии при переносе протонов для поддержания $\Delta\bar{\mu}_{H^+}$.

$$\bar{\mu}_{H^+_i} - \bar{\mu}_{H^+_o} = \mu_{АДФ} + \mu_P - \mu_{АТФ} = \Delta G^\circ_{АТФ} + RT \ln \frac{[АДФ][P_i]}{[АТФ]},$$

$$RT \ln \frac{[H^+]_i}{[H^+]_o} + F(\varphi_i - \varphi_o) = \Delta G^\circ_{АТФ} + RT \ln \frac{[АДФ][P_i]}{[АТФ]}.$$

Из полученного выражения можно найти максимальную разность потенциалов ($\varphi_i - \varphi_o$):

$$\varphi_i - \varphi_o = \frac{1}{F} \left(\Delta G_{\text{АТР}} + RT \ln \frac{[АД\Phi][\Phi]}{[АТ\Phi]} - RT \ln \frac{[H^+]_i}{[H^+]_o} \right),$$

$$\varphi_i - \varphi_o = 10^{-5} \cdot \left(-40 + 2,5 \cdot 2,3 \lg \frac{10^{-2}}{10} - 2,5 \cdot 2,3 \lg \frac{10^{-8}}{10^{-6}} \right) \cdot 10^3,$$

$$\varphi_i - \varphi_o = 10^{-5} \cdot (-40 - 17,25 + 11,5) \cdot 10^3 = -45,75 \cdot 10^3 / 10^5 \approx -0,46 \text{ В.}$$

Задачи

- 4.1. Найдите среднюю величину смещения $\langle x \rangle$ молекулы формамида в воде и в растворе сахарозы за 1 мин, если коэффициенты диффузии этого вещества в воде и сахарозе составляют соответственно $1,6 \cdot 10^{-5}$ и $0,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.
- 4.2. Определите коэффициент диффузии эритрита в воде, если средняя величина смещения его молекулы составляет 40 мкм за 1 с.
- 4.3. Чему равен поток формамида через мембрану толщиной 8 нм, если коэффициент диффузии составляет $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, концентрация по одну из сторон мембраны равна $2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, а по другую сторону мембраны — в десять раз меньше?*
- 4.4. Бислойная липидная мембрана (БЛМ) толщиной 10 нм разделяет два отсека, содержащих растворы метиленового синего в концентрациях 10^{-2} и $2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. По изменениям окраски одного из растворов установлено, что поток красителя через БЛМ равен $3 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Определите коэффициент диффузии метиленового синего в мембране.
- 4.5. Найдите коэффициент проницаемости плазматической мембраны для формамида, если разность концентраций этого вещества по разные стороны мембраны составляет 0,05 М, а поток через мембрану — $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.
- 4.6. Рассчитайте характерную толщину двойного электрического слоя для растворов NaCl с концентрациями 10^{-5} и 10^{-3} М .

* Коэффициент распределения $\gamma = 1$.

- 4.7. Мембрана с плотностью отрицательных поверхностных зарядов 40 мКл/м^2 с каждой стороны окружена растворами KCl с концентрацией 10^{-3} и 10^{-1} М. Оценить внутримембранную разность потенциалов, создаваемую за счет разности поверхностных потенциалов.
- 4.8. Поверхностный потенциал мембраны равен -35 мВ . Найти pH у поверхности мембраны при условии, что pH в объеме среды составляет 7,6.
- 4.9. Во сколько раз отличается концентрация La^{3+} у поверхности заряженной мембраны от концентрации в растворе, если поверхностный потенциал составляет -30 мВ ?
- 4.10. На поверхности мембраны протекает редокс-реакция с участием заряженного редокс-медиатора (акцептор A^+) с зарядом $z = +1$ и находящегося в мембране донора D. Во сколько раз отличается истинная скорость реакции при высокой концентрации электролита (при $\varphi_s = 0$) от скорости реакции при $\varphi_s = -25 \text{ мВ}$?
- 4.11. Оценить, насколько отличается плотность фиксированных зарядов σ от максимального значения σ_{max} для мембран из фосфатидилхолина при условии, что (а) среда содержит 10 мМ MgSO_4 , $\varphi_s = -12,5 \text{ мВ}$, а константа связывания Mg^{2+} с мембранами составляет 1 М^{-1} , (б) среда содержит 10 мМ CaSO_4 , $\varphi_s = -25 \text{ мВ}$, а константа связывания Ca^{2+} с мембранами составляет 100 М^{-1} .
- 4.12. В суспензию митохондрий добавлены одновалентные проникающие катионы и анионы до концентрации $c_o = 10 \text{ мкМ}$. Оценить изменения концентрации катионного и анионного зондов в наружной среде при генерации в митохондриях мембранного потенциала -116 мВ при условии, что отношение объемов среды и митохондрий составляет $V_o/V_i = 5 \cdot 10^3$. Принять, что изменения наружной концентрации проникающих ионов обусловлены только их распределением в соответствии с мембранным потенциалом.
- 4.13. Изобразить зависимость тока I через K^+ -канал от мембранного потенциала φ_m в интервале от -100 до 100 мВ при условии, что канал с проводимостью 20 пСм открывается при $\varphi_m > -50 \text{ мВ}$, а наружная и внутренняя концентрации K^+ составляют соответственно 4 и 155 мМ . Отметить значения тока при $\varphi_m = 0$. Темпе-

ратура 37°C . Отметить положение точек пересечения графика с осями, если такие точки имеются.

- 4.14. Изобразить зависимость тока через Cl^- -канал от мембранного потенциала φ_m в интервале от -150 до 150 мВ при условии, что канал с проводимостью 10 пСм открывается при $\varphi_m > -50$ мВ, а наружная и внутренняя концентрации Cl^- составляют соответственно 123 и $4,2$ мМ. Температура 37°C .
- 4.15. Рассчитать равновесный потенциал для ионов Ca^{2+} в мышечных волокнах млекопитающих при условии, что наружная концентрация Ca^{2+} составляет $1,5$ мМ, а внутренняя — 100 нМ.
- 4.16. Найти минимальное количество молей Na^+ , переносимого через 1 см² поверхности возбудимой мембраны, которое достаточно для генерации потенциала действия с амплитудой 100 мВ. Емкость мембраны принять равной 1 мкФ/см². Насколько изменится внутриклеточная концентрация Na^+ во время потенциала действия в аксоне диаметром 500 мкм? В покое $[\text{Na}^+]_i = 10$ мМ.
- 4.17. Рассчитать разность потенциалов $\Delta\varphi$, создаваемую на тилакоидной мембране при переносе одного электрона по ЭТЦ в ответ на короткую вспышку, если известно, что площадь участка S , занимаемого одной ЭТЦ, составляет $1,45 \cdot 10^{-11}$ см², а удельная емкость мембраны $C_m = 0,5$ мкФ/см².

Примечание: площадь мембраны в расчете на одну ЭТЦ определена из данных о поверхности тилакоидных мембран — $1,75$ м²/мг хлорофилла (1 мг $\sim 10^{-6}$ М Хл) и относительном содержании хлорофилла P700 (P700 : Хл = 1 : 500). Плотность ЭТЦ в мембране составит $1,14 \cdot 10^{13}$ моль P700 на 1 см², а площадь S на одну ЭТЦ (одна молекула P700) — $1,45 \cdot 10^{-11}$ см².

- 4.18. Рассчитать характерное время экспоненциального спада потенциала тилакоидной мембраны после световой вспышки в хлоропластах, обработанных валиномицином в среде с $0,1$ М KCl, если проницаемость в присутствии ионофора составляет $P_K = 4 \cdot 10^{-7}$ см/с, а $C_m = 0,5$ мкФ/см².
- 4.19. Какое количество одновалентных катионов в секунду проходит через неселективный канал, образованный антибиотиком аламетицином, если его проводимость g составляет 5 нСм, а потенциал на мембране $\Delta\varphi = 128$ мВ?

- 4.20. Определите постоянную времени и характеристическую длину гигантского аксона кальмара, если удельное сопротивление аксоплазмы составляет 314 Ом·см, емкость и сопротивление мембраны — 1,1 мкФ/см² и 1570 Ом·см² соответственно, а диаметр аксона — 500 мкм.
- 4.21. Определите постоянную времени и характеристическую длину нервного волокна омара, если удельное сопротивление аксоплазмы составляет 173 Ом·см, емкость и сопротивление мембраны — 1,3 мкФ/см² и 2360 Ом·см² соответственно, а диаметр волокна — 75 мкм.
- 4.22. Определите постоянную времени и характеристическую длину мышечного волокна лягушки, если удельное сопротивление цитоплазмы составляет 418 Ом·см, емкость и сопротивление мембраны — 5 мкФ/см² и 4500 Ом·см² соответственно, а диаметр волокна — 45 мкм.
- 4.23. Две стеклянные пластинки, каждая шириной l , расположены параллельно друг другу с зазором $d = 0,2$ мм. Если они вертикально погружены в воду при 20 °С, на какую высоту h над поверхностью поднимется вода между пластинами? Поверхностное натяжение воды $\sigma = 0,0728$ Н/м. Краевой угол смачивания $\theta = 0^\circ$.
- 4.24. Пластины плоского конденсатора погружены в воду. К пластинам прикладывают напряжение φ . Замена воздуха на воду между пластинами приводит к понижению энергии системы. Поэтому вода втягивается в зазор до высоты h . Оценить высоту подъема воды при условии, что зазор d составляет 0,1 мм, а напряжение $\varphi = 100$ В. Электрическую силу подъема воды можно найти как $F_{эл} = dW/dh$, где $W = C\varphi^2/2$ — энергия заряженного конденсатора.
- 4.25. Определить разность электрохимических потенциалов $\Delta\bar{\mu}_H$ на тилакоидной мембране хлоропласта для стационарного состояния, когда $\Delta pH = 3$, а трансмембранный электрический потенциал $\Delta\varphi$ равен 30 мВ.
- 4.26. Рассчитать величину ΔpH , создаваемого на тилакоидной мембране при действии короткой вспышки (перенос одного электрона по ЭТЦ), если известно, что буферная емкость тилакоидов составляет 0,18 моль Н⁺ на моль хлорофилла (Хл), а на одну ЭТЦ (на одну молекулу Хл Р700) приходится 500 молекул Хл.

- 4.27. Какое соотношение концентраций АТФ/АДФ может быть достигнуто в суспензии освещенных хлоропластов за счет ΔpH , равного 3 ед., и электрического потенциала $\Delta\varphi = 20$ мВ при концентрации фосфата в среде 10 мМ? Стандартное изменение термодинамического потенциала ΔG°_{ATP} при синтезе АТФ принять равным 32 кДж/моль, а стехиометрическое отношение $n = H^+/ATP = 3$.
- 4.28. Определить уровень $\Delta\bar{\mu}_{H^+}$ на тилакоидной мембране освещенных изолированных хлоропластов, необходимый, чтобы отношение $[ATP]/([ADP][P])$ достигло значения $30\,000\text{ M}^{-1}$. Принять, что отношение H^+/ATP равно трем ($n = 3$), $\Delta G^{\circ}_{ATP} = 32$ кДж/моль, а $t = 25$ °С. Найти соответствующий уровень ΔpH , если $\Delta\varphi = 30$ мВ.
- 4.29. Транспорт воды через полупроницаемые мембраны (проницаемые только для воды, но не для растворенных веществ) при наличии на мембране разности осмотического давления описывается уравнением

$$J_V = L_p \Delta\pi = \frac{P_f \bar{V}_w}{RT} \Delta\pi.$$

Здесь J_V — объемный поток воды (объем воды, переносимый через единицу площади мембраны в единицу времени $J_V = \frac{1}{S} \frac{dV}{dt}$), $\Delta\pi$ — разность осмотического давления на мембране, $\bar{V}_w = 18$ см³/моль — мольный объем воды, L_p — гидравлическая проводимость мембраны и P_f — коэффициент осмотической водной проницаемости мембраны.

Суспензию эритроцитов в 250 мМ растворе сахарозы быстро смешали с более концентрированным раствором. Концентрация сахарозы после смешивания стала равной 350 мМ. Определить гидравлическую проводимость L_p и коэффициент осмотической водной проницаемости мембраны эритроцита P_f при 37 °С, если через 700 мс после смешивания объем клеток уменьшился на 20 %. Изменением концентрации сахарозы во внешнем растворе и площади поверхности эритроцита пренебречь. Отношение площади поверхности эритроцита начальному объему $\frac{S}{V_0}$ принять равным $13\,500\text{ cm}^{-1}$. Сахароза через мембрану эритроцитов не проникает.

4.30. Цианиновые красители используются как флуоресцентные зонды для определения мембранного потенциала клеток. Молекулы цианиновых красителей заряжены положительно и накапливаются в цитоплазме клеток при отрицательном мембранном потенциале. Накопление красителя в цитоплазме приводит к концентрационному тушению флуоресценции. Таким образом, создание положительного потенциала внутри приводит к усилению флуоресценции, а отрицательного — к ее тушению.

Для определения мембранного потенциала эритроцитов к суспензии клеток добавили цианиновый флуоресцентный зонд diS-C₃-(5). После установления стационарного уровня флуоресценции к суспензии эритроцитов добавили ионофор валиномицин, значительно повышающий проницаемость мембраны для ионов K⁺. Если среда, в которой находились клетки, содержала 102 мМ K⁺, то после добавления валиномицина интенсивность флуоресценции не менялась. Если среда содержала 153 мМ K⁺, флуоресценция возрастала, а если 51 или 0 мМ K⁺ — она убывала. Определить величину потенциала на эритроцитарной мембране до добавления ионофора при 37 °С, если в цитоплазме концентрация K⁺ равна 153 мМ. В отсутствие валиномицина мембрана эритроцитов плохо проницаема для катионов.

4.31. Ионофор нигерицин переносит через мембрану один ион K⁺ в обмен на один ион H⁺. Нигерицин используют, чтобы уравнивать величину pH в цитозоле клеток и во внешней среде. Для этого клетки помещают в среду, где концентрация ионов K⁺ равна концентрации этих ионов в цитозоле клеток, и добавляют ионофор. Показать, что в этой системе после установления равновесия величина pH цитозоля сравняется с величиной pH среды. Какой будет разница величин pH цитозоля и внешней среды после добавления нигерицина, если концентрация K⁺ в среде будет в 10 раз меньше концентрации в цитозоле?

4.32. Na⁺/K⁺-АТФаза — фермент, который осуществляет активный транспорт одновалентных катионов через клеточную мембрану. За один цикл работы фермента из клетки выводится три иона Na⁺ в обмен на два иона K⁺. В стационарном состоянии поток иона, создаваемый ферментом, полностью компенсируется пассивным потоком утечки, обусловленным мембранной про-

нищаемостью. Используя приближение постоянного поля для токов утечки, показать, что стационарный потенциал, возникающий на мембране при работе Na^+/K^+ -АТФазы, можно рассчитать с помощью уравнения Томаса:

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{\kappa P_K [K^+]_{out} + P_{Na} [Na^+]_{out}}{\kappa P_K [K^+]_{in} + P_{Na} [Na^+]_{in}},$$

где P_K и P_{Na} — проницаемость мембраны для ионов K^+ и Na^+ соответственно, $\kappa = 3/2$. Индексы *in* и *out* относятся к цитоплазме и внешней среде.

Раздел 5 БИОФИЗИКА ФОТБОБИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Характеристики светового излучения

Световое излучение характеризуется длиной волны электромагнитных колебаний, частотой и энергией квантов света. Энергия кванта света

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (5.1)$$

где h — постоянная Планка, c — скорость света в вакууме, ν и λ — частота и длина волны светового излучения соответственно.

В фотохимии и фотобиологии, когда количество вещества выражают в молях, концентрацию — в молях на литр, принято использовать энергию не одного фотона, а числа Авогадро ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹) фотонов. Энергию моля квантов называют *Эйнштейном* (Е).

$$E = N_A h\nu. \quad (5.2)$$

Величина 1 эйнштейна зависит от длины волны света.

Поток излучения (мощность излучения) Φ — энергия, переносимая через некоторую поверхность за единицу времени (Вт, Дж/с, эйнштейн/с):

$$\Phi = \frac{dE}{dt}. \quad (5.3)$$

Интенсивность света I — поток света, падающий на единицу площади поверхности, перпендикулярной направлению распространения света (Вт/м², Дж/(м²·с), эйнштейн/(м²·с)):

$$I = \frac{\Phi}{S}. \quad (5.4)$$

Доза излучения D — произведение интенсивности на время излучения:

$$D = It \text{ (Дж/м}^2\text{, эйнштейн/м}^2\text{)}.$$

Например, энергия 1 эйнштейна с длиной волны 300 нм составляет $E = \frac{6 \cdot 10^{23} \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{3 \cdot 10^{-7}} = 4 \cdot 10^5$ Дж, а с длиной волны 500 нм

$$E = \frac{6 \cdot 10^{23} \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{5 \cdot 10^{-7}} = 2,4 \cdot 10^5 \text{ Дж.}$$

Обе полученные величины соответствуют 1 эйнштейну светового излучения, но 1 эйнштейн излучения с длиной волны 300 нм имеет большую энергию, чем 1 эйнштейн излучения с длиной волны 500 нм.

Если 1 эйнштейн попадает на площадь в 1 м^2 за 1 с, то интенсивность светового потока при 300 нм $I = 1 \text{ эйнштейн}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}) = 400 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}) = 400 \text{ кВт}/\text{м}^2$, а при 500 нм $I = 1 \text{ эйнштейн}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}) = 240 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}) = 240 \text{ кВт}/\text{м}^2$.

Электронно-возбужденные состояния молекул

Полная энергия молекулы E складывается из энергии электронного возбуждения E_e , колебательной энергии E_v и вращательной энергии E_r . Таким образом, при поглощении кванта света молекулой полное изменение энергии составляет:

$$h\nu = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r, \quad \Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r.$$

Возможные электронные переходы и энергетические состояния молекулы обычно представляются в виде схемы уровней энергии, где каждый электронный уровень расщепляется на ряд колебательных подуровней, а каждый колебательный — на ряд вращательных (рис. 5.1).

На каждом заполненном энергетическом уровне может находиться только два электрона, имеющих противоположные собственные магнитные моменты (спины). Если невозбужденной молекуле сообщить энергию в форме кванта света, то произойдет переход одного электрона с основного заполненного уровня на один из более высоких незаполненных уровней. Молекула при этом оказывается в электронно-возбужденном состоянии. Обратный переход с нижних возбужденных энергетических уровней (S_1, T_1) на основной уровень (S_0) может сопровождаться испусканием фотонов — *люминесценцией*. Люминесценция, обусловленная переходом электрона с уровня

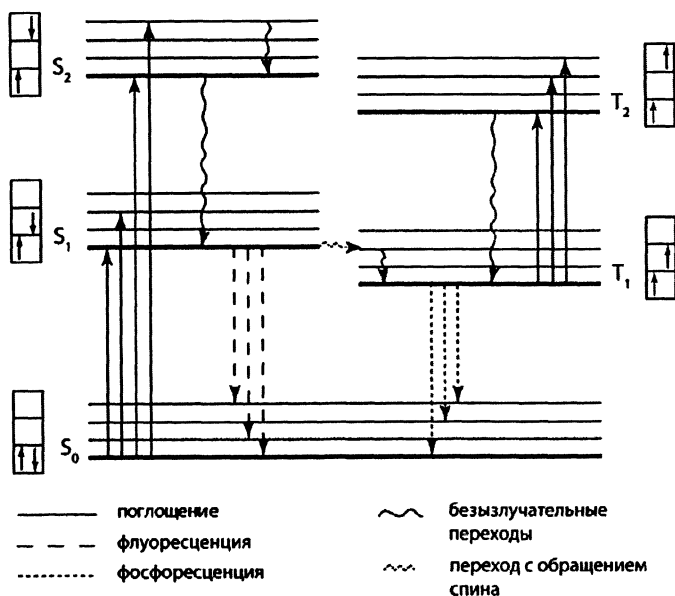
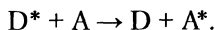


Рис. 5.1. Электронные переходы и направления спинов электронов в различных состояниях молекулы. S_0 — невозбужденное состояние, S_1 , S_2 , T_1 , T_2 — возбужденные синглетные и триплетные состояния. Около каждого электронного уровня показаны спины электронов

S_1 на S_0 , называется флуоресценцией, а переходом с T_1 на S_0 — фосфоресценцией. Поглощение кванта света молекулой переводит ее из основного в электронно-возбужденное состояние. Молекула может оказаться в возбужденном состоянии не только за счет прямого поглощения кванта света, но и в результате ряда других процессов. Одним из них является безызлучательный перенос энергии от другой возбужденной молекулы. В результате такого *миграционного* переноса энергии возбужденная молекула донора D^* энергии переходит в основное (невозбужденное) состояние D , а молекула акцептора энергии переходит из невозбужденного состояния A в возбужденное A^* .



Миграция энергии может происходить между молекулами одного вещества и между хромофорными группами одной молекулы.

В белках возможен перенос энергии возбуждения с одного аминокислотного остатка на другой. Например, с триптофана на тирозин.

Поглощение света биосистемами

Способность молекул поглощать свет лежит в основе спектрофотометрии, широко используемой в биологии и медицине для качественного и количественного анализа и для выяснения химической структуры веществ. Поглощение света проявляется в ослаблении светового потока после прохождения через исследуемый объект. Величина $T = I/I_0$ называется коэффициентом пропускания, где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего света. Увеличение концентрации вещества в растворе приводит к снижению пропускания. Для монохроматического света эти закономерности выражаются законом Бугера — Ламберта — Бера:

$$D = -\lg T = \lg(I_0/I) = \epsilon cl, \quad (5.5)$$

где D — оптическая плотность образца, I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего света, c — концентрация вещества (моль/л), ϵ — молярный коэффициент поглощения (л/(моль·см)), l — длина оптического пути (см). Молярный коэффициент поглощения характеризует величину оптической плотности (D) раствора вещества с концентрацией 1 моль/л в кювете с длиной оптического пути (l), равной 1 см. Связь между коэффициентом пропускания (T) и оптической плотностью

$$T = 10^{-D} = 10^{-\epsilon cl}. \quad (5.6)$$

В отличие от коэффициента пропускания (T) оптическая плотность (D) является величиной аддитивной, т. е., оптическая плотность смеси двух растворов, не взаимодействующих между собой, равна сумме оптических плотностей каждого из них.

Зависимости D или ϵ от длины волны называются *спектрами поглощения*.

В ряде случаев для определения способности молекулы или молекулярного агрегата поглощать свет используют не молярный коэффициент поглощения (ϵ), а поперечное сечение поглощения (σ). Поперечное сечение поглощения — площадка, при попадании в которую происходит поглощение кванта света. Соотношение между

поперечным сечением поглощения, измеренным в см², и молярным коэффициентом поглощения:

$$\sigma = \frac{1000}{N_A \cdot \lg e} = 3,817 \cdot 10^{-19} \cdot \varepsilon. \quad (5.7)$$

Пример 5.1. Рассчитать концентрации смеси двух веществ c_1 и c_2 при известном спектре поглощения этой смеси и каждого из поглощающих компонентов.

Решение: Если молярные коэффициенты поглощения веществ А и В на длинах волн λ_1 и λ_2 равны $\varepsilon_{A, \lambda_1}$, $\varepsilon_{A, \lambda_2}$ и $\varepsilon_{B, \lambda_1}$, $\varepsilon_{B, \lambda_2}$, а поглощение для тех же двух длин волн смеси равны D_{λ_1} и D_{λ_2} , то

$$D_{\lambda_1} = \varepsilon_{A, \lambda_1} \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon_{B, \lambda_1} \cdot c_2 \cdot l,$$

$$D_{\lambda_2} = \varepsilon_{A, \lambda_2} \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon_{B, \lambda_2} \cdot c_2 \cdot l.$$

Решение этой системы линейных уравнений позволяет найти концентрации веществ c_1 и c_2 .

Люминесценция

Главными характеристиками люминесценции являются: спектр люминесценции, ее квантовый выход, спектр возбуждения люминесценции, время жизни молекулы в возбужденном состоянии.

Спектр люминесценции — зависимость интенсивности люминесценции от длины волны люминесценции.

Спектр возбуждения люминесценции — зависимость интенсивности люминесценции от длины волны возбуждающего света.

Квантовый выход люминесценции (ϕ) равен вероятности испускания света возбужденной молекулой и равен отношению числа излученных квантов к числу поглощенных квантов.

Из определения квантового выхода люминесценции следует $\phi = \frac{I_x}{I_0 - I}$, где I_x — интенсивность люминесценции; I_0 и I — интенсивности падающего (возбуждающего люминесценцию) и прошедшего через объект света. Отсюда получаем

$$I_x = KI_0(1 - T)\phi, \quad (5.8)$$

где $(1 - T)$ — величина поглощения,

T — величина коэффициента пропускания ($T = 10^{-\varepsilon c l}$),

K — коэффициент пропорциональности, зависящий от способа измерения.

При малых оптических плотностях растворов ($D < 0,1$) и интенсивность люминесценции пропорциональна концентрации люминесцирующего вещества.

Время жизни возбужденных состояний

Вероятность перехода из возбужденного в основное состояние может быть описано константой скорости перехода k , которая по физическому смыслу эквивалентна константе мономолекулярной реакции. Кинетика перехода может быть описана реакцией первого порядка $\frac{dS^*}{dt} = -k \cdot S^*$, где S^* — количество возбужденных молекул.

После интегрирования получаем уравнение, описывающее изменение интенсивности люминесценции в зависимости от времени после окончания возбуждения (I_n^t)

$$I_n^t = I_n^0 e^{-kt},$$

где I_n^0 — интенсивность люминесценции при $t = 0$.

Величина, обратная k , имеет размерность времени и называется временем жизни молекулы в возбужденном состоянии $\tau = 1/k$. Время жизни возбужденного состояния — это то время, в течение которого число возбужденных молекул уменьшится в e раз.

$$I_n^t = I_n^0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (5.9)$$

Существует несколько путей перехода молекулы из возбужденного состояния в основное: излучательный переход (флуоресценция) и безизлучательные переходы (внутренняя конверсия, взаимодействие с тушителем). Каждый путь характеризуется соответствующей константой, тогда квантовый выход флуоресценции:

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_d + k_q[Q]},$$

где k_f — константа флуоресценции, k_d — константа внутренней конверсии (тепло), $k_q[Q]$ — произведение бимолекулярной константы взаимодействия с тушителем на концентрацию тушителя.

При этом время жизни τ составит:

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_d + k_q[Q]},$$

$$\frac{\varphi_f^\circ}{\varphi_f} = 1 + \frac{k_q[Q]}{k_f + k_d},$$

$$\frac{\varphi_f^\circ}{\varphi_f} - 1 = \tau^\circ, \quad k_q[Q] = K[Q].$$

где φ_f° и φ_f — квантовый выход флуоресценции в присутствии тушителя и без него, τ° — время жизни в отсутствие тушителя, K — константа тушения.

Тогда

$$I = \frac{I^\circ}{1 + K[Q]}, \quad (5.10)$$

где I° — интенсивность флуоресценции в отсутствие тушителя.

Это уравнение (уравнение Штерна — Фольмера) описывает зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации тушителя.

Пример 5.2. Найти константу излучательной диссипации энергии возбуждения хлорофилла и константу теплового тушения хлорофилла, если квантовый выход флуоресценции хлорофилла в растворе 10 %, а время жизни возбужденного состояния — $5 \cdot 10^{-9}$ с.

Решение: Квантовый выход флуоресценции хлорофилла в растворе:

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_d} = k_f \tau,$$

где k_f — константа флуоресценции, k_d — константа внутренней конверсии (тепло), τ — время жизни возбужденного состояния хлорофилла в присутствии излучательной и тепловой диссипации энергии.

$$k_f = \frac{\varphi_f}{\tau} = \frac{0,2}{5 \cdot 10^{-9}} = 2 \cdot 10^7 \text{ (с}^{-1}\text{)}.$$

$$k_d = \frac{1}{\tau} - k_f = \frac{1}{5 \cdot 10^{-9}} - 2 \cdot 10^7 = 1,8 \cdot 10^8 \text{ (с}^{-1}\text{)}.$$

Задачи*

- 5.1. Каково соотношение интенсивностей света от источников света с длиной волны 450, 550 и 650 нм, обеспечивающих равное количество квантов в световом пучке?
- 5.2. Каково поперечное сечение поглощения молекулы β -каротина, если оптическая плотность $2 \cdot 10^{-6}$ М раствора в максимуме поглощения составляет 0,28?
- 5.3. При поглощении 2 эйнштейнов света длиной волны 450 нм образуется 0,2 моля продуктов фотохимической реакции. Какова величина поглощенной энергии и фотохимическая эффективность этой реакции?
- 5.4. Фотохимическая реакция разложения органического вещества, максимум спектра поглощения которого соответствует излучению источника света мощностью излучения $6 \cdot 10^{-4}$ эйнштейн/см². Через 30 с в 1 см кювете объемом 2 мл оптическая плотность в максимуме поглощения изменилась с 0,42 до 0,38 ($\epsilon_{\max} = 1,5 \cdot 10^4$ л/(моль·см)). Определите квантовый выход фотохимической реакции, если из одной молекулы исходного вещества образуется одна молекула бесцветного продукта реакции.
- 5.5. Какой процент возбужденных молекул хлорофилла останется в образце через $2 \cdot 10^{-9}$ с, если распад возбужденных состояний происходит по кинетике мономолекулярного распада с константой $2 \cdot 10^8$ с⁻¹?
- 5.6. В процессе фотосинтеза в 1 моле глюкозы запасается энергия $\Delta G = 2826$ кДж. Для синтеза одной молекулы глюкозы через электрон-транспортную цепь переносится 24 электрона, причем для переноса одного электрона необходимо 2 кванта света с $\lambda = 700$ нм. Каков максимальный (без потери энергии) коэффициент полезного действия фотосинтеза?
- 5.7. Раствор соединения А имеет $D_{280} = 0,45$ и $D_{400} = 0,3$. Раствор соединения Б имеет $D_{280} = 0,004$ и $D_{400} = 0,81$. 2 мл раствора А смешали с 1 мл раствора Б. Получили смесь, имеющую $D_{280} = 0,3$ и $D_{400} = 0,46$. Имеется ли взаимодействие между А и Б?

* На сайте кафедры биофизики биологического факультета МГУ (www.biophys.msu.ru) представлены задачи по фотобиологии, для решения которых необходим компьютер.

- 5.8. Оцените концентрацию хлорофилла в листе толщиной около 200 мкм, если в максимуме полосы поглощения хлорофилл поглощает 99 % падающего света. Молярный коэффициент поглощения хлорофилла составляет 10^5 л/(моль·см).
- 5.9. Оцените среднюю концентрацию гемоглобина в эритроците, если при разведении крови в 2000 раз и разрушении клеточных мембран в кювете толщиной 1 см регистрируется ослабление светового потока в максимуме поглощения гемоглобина в 1,23 раза. Молярный коэффициент поглощения гемоглобина составляет $8 \cdot 10^4$ л/(моль·см). Объемное содержание эритроцитов в крови составляет 45 %.
- 5.10. Молярный коэффициент экстинкции при 800 нм для комплекса фотосинтетического реакционного центра составляет $\epsilon_{800} = 288 \text{ мМ}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Величина оптического поглощения раствора этого комплекса в 1 мм кювете при 800 нм равна 0,1. Определите молекулярную концентрацию комплекса.
- 5.11. Известно, что белок содержит восемь тирозиновых остатков (максимум поглощения тирозина находится на 295 нм). Обнаружено возрастание D_{295} на 1/3 при увеличении рН от 9,6 до 11,7, затем при изменении рН до 6 и ниже наблюдается уменьшение D_{295} до 2/3 от исходного. Что можно сказать о структуре белка?
- 5.12. Время жизни возбужденного состояния хлорофилла в растворе $5 \cdot 10^{-9}$ с. В составе фотосинтетического аппарата растений время жизни возбужденного состояния $2 \cdot 10^{-10}$ с. Найти константу фотохимического тушения хлорофилла в составе фотосинтетического аппарата растений.
- 5.13. Квантовый выход флуоресценции хлорофилла в растворе 20 %, а время жизни возбужденного состояния — $5 \cdot 10^{-9}$ с. Найти время жизни возбужденного состояния хлорофилла в составе фотосинтетического аппарата растений, если квантовый выход флуоресценции в этих условиях равен 0,8 %.
- 5.14. Определить квантовый выход флуоресценции вещества X (Q_x), если при использовании одного и того же возбуждающего света известно соотношение I_x/I_c , где I_x — интенсивность флуоресценции исследуемого вещества, I_c — стандарта. Оптическая плотность при данной длине волны возбуждения A_x и A_c , причем $A_x < 0,1$ и $A_c < 0,1$. Квантовый выход стандарта Q_c .

- 5.15. Известно, что флуоресценция белков, не содержащих особых флуорофоров, обусловлена наличием остатков триптофана, тирозина и фенилаланина. Как можно объяснить смещения максимума флуоресценции белка при его переводе в новый растворитель в длинноволновую или коротковолновую область?
- 5.16. Вещество не влияет на квантовый выход свободных ароматических аминокислот, но изменяет квантовый выход флуоресценции белка. Как можно объяснить это явление?
- 5.17. Для определения доступности триптофановых остатков используют тушение его флуоресценции иодид-ионами. Известно, что белок содержит восемь триптофановых остатков и иодид-ионы тушат 25 % флуоресценции. Как можно объяснить этот факт? Считать, что флуоресценция доступных иодид-ионам остатков триптофана тушится полностью.
- 5.18. При добавлении тушителя KI до концентрации 0,2 моль/л интенсивность триптофановой флуоресценции сывороточного альбумина снижается в 1,4 раза. Какая концентрация KI должна снизить исходный уровень флуоресценции белка в два раза?
- 5.19. Константа взаимодействия триптофана с тушителем (I) $1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Каково собственное время жизни флуоресценции триптофана, если при добавлении тушителя концентрацией 0,5 моль/л интенсивность флуоресценции снизилась в 3,5 раза?
- 5.20. К водной суспензии липидных везикул добавили флуоресцентный зонд, который полностью вошел в липидную фазу. Затем к суспензии добавили тушитель флуоресценции Q . Зависимость интенсивности флуоресценции зонда от концентрации тушителя в суспензии описывалась уравнением Штерна — Фольмера с кажущейся бимолекулярной константой скорости тушения k_a . Эксперимент повторили при различных концентрациях липида в системе. Зависимость $1/k_a$ от объемной доли липидной фазы α_m была линейной и описывалась уравнением $1/k_a = A \cdot \alpha_m + B$. Выразить истинную бимолекулярную константу скорости тушения k_m и коэффициент распределения тушителя между липидной и водной фазами β через коэффициенты A и B . Определить истинную бимолекулярную константу скорости тушения k_m для флуоресцентного зонда 1-олеоил-2-гексаноил-НБД-глицерола (NBD-DG) и тушителя 5-доксилстеариновой

кислоты в суспензии везикул из яичного лецитина, а также коэффициент распределения тушителя между липидной и водной фазами β , если коэффициенты линейной зависимости $1/k_a$ от α_m равны $A = 9,1 \cdot 10^{-10}$ М·с и $B = 9,9 \cdot 10^{-14}$ М·с.

- 5.21.** В растворе имеются вещества А и В. Вещество А поглощает свет, но само не люминесцирует, а передает поглощенную энергию веществу В. Как доказать миграцию энергии с вещества А на вещество В?
- 5.22.** Поглощение раствора красителя 2,6-дихлорофенолиндофенола ($M = 290$ г/моль) при 600 нм зависит от рН. Краситель может существовать в растворе в двух формах — протонированной (АН) и депротонированной (A^-) (рК = 5,9). Коэффициенты молярной экстинкции при 600 нм этих двух форм равны $\epsilon(\text{НА}) = 2700 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $\epsilon(A^-) = 22\,000 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить оптическую плотность красителя (0,29 мг/л) при рН = 6,5 на 600 нм в кювете 1 см.

Раздел 6

СЕДИМЕНТАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ И ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ

Введение

Рассмотрим частицу, находящуюся в жидкой среде под действием силы тяжести после установления равновесия. На такую частицу действуют две силы: сила тяжести mg и сила трения f_{mp} . В равновесии эти силы равны по величине и направлены в противоположные стороны. Используя выражение, описывающее трение в жидкой среде (формулу Стокса), для сферической частицы имеем:

$$mg = f_{mp} = 6\pi\eta Rv,$$

где m — масса частицы, η — вязкость среды, R — радиус частицы и v — скорость частицы. Кроме того, необходимо учесть архимедову силу, также препятствующую оседанию частицы:

$$(\rho_{\text{част}} - \rho_{\text{раств}})Vg = 6\pi\eta Rv, \quad (6.1)$$

где V — объем частицы, а ρ — плотность. Соответственно частица будет тонуть (седиментировать) или всплывать (флотировать) в зависимости от соотношения плотностей.

Теперь рассмотрим случай, когда сила тяжести дополнена центробежной силой (самой силой тяжести пренебрежем, так как нас будут интересовать центробежные силы, значительно превосходящие по величине mg). В этом случае архимедова сила и сила, действующая на частицу, будут пропорциональны $\omega^2 l$, где l — расстояние до центра вращения, а ω — угловая скорость в радианах:

$$F_a = V\rho_{\text{раств}}\omega^2 l,$$

$$F_{\text{действ}} = V\rho_{\text{част}}\omega^2 l. \text{ — центробежная сила}$$

Запишем уравнение, описывающее движение частицы:

$$(\rho_{\text{част}} - \rho_{\text{раств}})V\omega^2 l = 6\pi\eta Rv. \quad (6.2)$$

Введем обозначение $S = v/\omega^2 l$, S называется коэффициентом седиментации, т. е. отношением скорости оседания к действующему ускорению. Формально коэффициент седиментации измеряется в секундах, но в литературе принято обозначение «Сведберг» или S ($1S = 10^{-13}$ сек). Таким образом, для сферической частицы:

$$S = \frac{(\rho_{\text{част}} - \rho_{\text{раств}}) \cdot V}{6\pi\eta R} = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_{\text{част}} - \rho_{\text{раств}}) \cdot R^2}{\eta}. \quad (6.3)$$

Зная коэффициент седиментации, можно примерно оценить массу оседающей частицы. Для этого выразим радиус частицы из полученного уравнения:

$$R = 3 \cdot \sqrt{\frac{s\eta}{2 \cdot (\rho_{\text{част}} - \rho_{\text{раств}})}}. \quad (6.4)$$

Выражение для массы частицы примет следующий вид:

$$m = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_{\text{част}} = \frac{18\pi}{\sqrt{2}} \cdot \rho_{\text{част}} \cdot \left(\frac{s\eta}{\rho_{\text{част}} - \rho_{\text{раств}}} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (6.5)$$

Соответственно молярная масса частиц в системе единиц СИ $M_r = mN_A \cdot 1000$.

Приведенное выше рассмотрение процесса седиментации является упрощенным, в реальных условиях частицы практически не бывают сферическими, на процесс оседания влияют диффузионные явления и гидратация. Для случая несферических частиц обычно вводят поправки к коэффициенту вязкого трения (см. доп. литературу), диффузионные процессы сильно усложняют уравнения и не будут рассмотрены. Влияние гидратации макромолекул на их седиментацию может быть рассмотрено следующим образом. Предположим, что в среднем каждая макромолекула связала 10 % воды по массе (т. е. степень гидратации $\Delta = 0,1$), это означает, что эффективная масса выросла на 10 %, вырос и радиус эффективной частицы примерно как $\sqrt[3]{\delta}$, а эффективная плотность снизилась (при условии что частица седиментировала). Исходя из этих соображений следует модифицировать исходные данные о плотности макромолекул и провести расчеты. Затем следует вычесть из полученной молярной массы вклад гидратной оболочки.

Пример 6.1. Медный шарик ($r = 1$ см) тонет в глицерине ($\rho = 1,26$ г/см³) под действием силы тяжести, определить стационарную скорость оседания. Во сколько раз быстрее оседает медный шарик, движущийся равномерно под действием центробежной силы, если угловая скорость равна 100 рад/сек, а расстояние до центра ротора 40 см (силой тяжести пренебречь)? Плотность меди 8,93 г/см³, вязкость глицерина 4000 мПа·сек (30 °С).

Решение: Стационарная скорость седиментации шарика:

$$v = \frac{2R^2 g \cdot (\rho_{\text{част}} - \rho_{\text{раств}})}{9\eta} \approx \frac{2 \cdot 10^{-4} (\text{м}^2) \cdot 10 (\text{м/с}^2) \cdot (8930 - 1260) (\text{кг/м}^3)}{9 \cdot 4 (\text{Па} \cdot \text{с})} = 0,426 \text{ м/с}.$$

Скорость седиментации в процессе центрифугирования:

$$v = \frac{2R^2 \omega^2 l \cdot (\rho_{\text{част}} - \rho_{\text{раств}})}{9\eta} \approx \frac{2 \cdot 10^{-4} (\text{м}^2) \cdot 10^4 (1/\text{с}^2) \cdot 0,4 (\text{м}^2) \cdot (8930 - 1260) (\text{кг/м}^3)}{9 \cdot 4 (\text{Па} \cdot \text{с})} = 170,4 \text{ м/с}.$$

Пример 6.2. Коэффициент седиментации сферического негидратированного белка А ($\rho = 1,120$ г/см³) равен 2,5S. Определите коэффициент седиментации сферического негидратированного белка В, имеющего такую же плотность и вдвое меньший радиус. Определите коэффициент седиментации белка В, если его степень гидратации $\delta = 1,1$.

Решение: Поскольку коэффициент седиментации для сферических частиц пропорционален квадрату радиуса, коэффициент седиментации белка В будет в $2^2 = 4$ раз меньше коэффициента седиментации белка А. $S_B = 2,5/4 = 0,625$. Если степень гидратации $\delta = 1,1$, то эффективное изменение плотности частицы есть:

$$\rho_{\text{эф}} = \frac{m_{\text{белка}} + m_{\text{воды}}}{V_{\text{белка}} + V_{\text{воды}}} = \frac{m_{\text{белка}} + \delta \cdot m_{\text{белка}}}{\frac{m_{\text{белка}}}{\rho_{\text{белка}}} + \frac{m_{\text{воды}}}{\rho_{\text{воды}}}} = \frac{1 + \delta}{\rho_{\text{воды}} + \delta \cdot \rho_{\text{белка}}} \cdot \rho_{\text{белка}} \cdot \rho_{\text{воды}} \approx \approx 1053 (\text{кг/м}^3).$$

Исходная разность плотностей составляла $\delta\rho_{негидр} = 1120 - 1000 = 120$ (кг/м³), после гидратации $\delta\rho_{гидр} = 1053 - 1000 = 53$ (кг/м³). Отношение разностей плотностей составляет 0,44. Аналогично вычислим отношение объемов негидратированного и гидратированного белка В:

$$\frac{V_{белка}}{V_{белка} + V_{воды}} = \frac{m_{белка}}{\rho_{белка}} \cdot \left(\frac{m_{белка}}{\rho_{белка}} + \frac{m_{воды}}{\rho_{воды}} \right)^{-1} = \frac{\rho_{воды}}{\rho_{воды} + \delta \cdot \rho_{белка}} = 0,448.$$

Кубический корень из отношения объемов есть отношение радиусов, т. е. $R_{белка} = \sqrt[3]{0,448 \cdot R_{эф}} = 0,77R_{эф}$.

Таким образом, коэффициент седиментации гидратированного белка В выражается через коэффициент седиментации негидратированного белка В следующим образом:

$$S_{гидр} = S_{негидр} \cdot \frac{\delta \cdot \rho_{гидр}}{\delta \cdot \rho_{негидр}} \cdot \left(\frac{R_{эф}}{R_{белка}} \right)^2 = S_{негидр} \cdot 0,44 \cdot 0,77 = 0,847.$$

Обратите внимание, насколько сильно влияет на коэффициент седиментации высокая степень гидратации, причем основной вклад в снижение коэффициента седиментации вносит снижение плотности эффективной частицы.

Задачи

- 6.1. Определите силу, действующую на одну молекулу белка, находящуюся в роторе ультрацентрифуги на расстоянии 10 см от центра, если ротор совершает 36 000 об/мин, а молекулярная масса белка 10 kDa. Какова удельная сила, действующая на 1 г белка в подобных условиях?
- 6.2. Коэффициент седиментации сферического негидратированного белка А равен 6S. Определите коэффициент седиментации белка А при степени гидратации $\Delta = 0,15; 0,3; 0,6$ и 1,2. Определите коэффициент седиментации белка А, молекулы которого не гидратированы, но 25 % объема в центре глобулы заменены растворителем. Плотность негидратированного белка А составляет 1,25 г/см³.

- 6.3. Проба сферического негидратированного белка А находится в пробирке в роторе ультрацентрифуги на расстоянии 12 см от центра ротора. Получите функцию, связывающую линейную скорость оседания молекул белка с угловой скоростью вращения ротора, если коэффициент седиментации белка А равен 4S. Постройте график зависимости $v(\omega)$ в пределах $6 \cdot 10^3 - 48 \cdot 10^3$ об/мин и оцените время, необходимое для проведения ультрацентрифугирования при разных угловых скоростях.
- 6.4. Пробирка для ультрацентрифугирования заполнена раствором соли с линейным градиентом плотности от поверхности до дна $1-3,5$ г/см³. В пробирку помещена проба белка с плотностью $1,6$ г/см³ (молекулы белка считать сферическими). Получите выражение, связывающее скорость движения молекул белка с их положением в пробирке для двух случаев: а) проба помещена на поверхность раствора; б) проба помещена на дно пробирки. Постройте графики полученных зависимостей. Угловая скорость вращения ротора $42\ 000$ об/мин, длина столбика раствора в пробирке 20 см, коэффициент седиментации белка в воде $14S$, дно пробирки находится на расстоянии 25 см от центра вращения, вязкость раствора считать постоянной и равной вязкости воды 1 мПа·сек (20°C).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

К разделу 1

1. *Гроссман С., Тернер Дж.* Математика для биологов. М.: Высш. школа, 1983. 383 с.
2. *Понтрягин Л. С.* Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.: Наука, 1970. 332 с.
3. *Ризниченко Г. Ю.* Лекции по математическим моделям в биологии. Часть 1. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2002. 232 с.
4. *Рубин А. Б.* Биофизика. В 2 т. Изд. 3-е. Учебник. М.: Изд. Моск. ун-та; Наука. Т. I. Теоретическая биофизика. 2004. 448 с.
5. *Филиппов А. Ф.* Сборник задач по дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1985. 128с.

К разделу 2

1. *Рубин А. Б.* Термодинамика биологических процессов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. 290с.
2. *Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов. М.: Мир, 1976. 600 с.
3. Задачи по физической химии: Учебное пособие / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин. М.: Экзамен, 2005. 320 с.
4. *Нобел П.* Физиология растительной клетки. М.: Мир, 1973. 287 с.
5. *Пригожин И., Конденуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 461 с.
6. *Агеев Е. П.* Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах: Учебное издание для студентов, аспирантов и преподавателей химических специальностей. М.: Эдиториал УССР, 2001. 136 с.

К разделу 3

1. *Волькенштейн М. В.* Физика и биология. М.: Наука, 1980. 152 с.

2. *Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н.* и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону (справочник). М.: Изд. АН СССР, 1962. 214 с.
3. *Мигдал А. Б., Крайнов В. П.* Приближенные методы квантовой механики. М.: Наука, 1966. 152 с.
4. *Волькенштейн М. В., Голованов И. Б., Соболев В. М.* Молекулярные орбитали в энзимологии. М.: Наука, 1982. 240 с.
5. *Давыдов А. С.* Квантовая механика. М.: ФМ, 1963. 748 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.
7. *Рубин А. Б.* Биофизика. В 2 т. Изд. 3-е. Учебник. М.: Изд. Моск. ун-та; Наука. Т. I. Теоретическая биофизика. 2004. 448 с.

К разделу 4

1. *Нобел П.* Физиология растительной клетки. М.: Мир, 1973, 287 с.
2. *Котык А., Яначек К.* Мембранный транспорт. М.: Мир, 1980.
3. *Hille B.* Ion Channels of Excitable Membrane. Sunderland, Massachusetts USA. 814 с.

К разделу 5

1. *Владимиров Ю. А., Потапенко А. Я.* Физико-химические основы фотобиологических процессов. М.: Дрофа, 2006. 285 с.
2. *Лакович Дж.* Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986.
3. Современные методы биофизических исследований. Практикум по биофизике / Под ред. А. Б. Рубина. М.: Высш. шк., 1988. 359 с.

К разделу 6

1. *Остерман Л. А.* Методы исследования белков и нуклеиновых кислот. Электрофорез и центрифугирование. М.: Наука, 1981.

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ

Раздел 2

- 2.1. 30,6 кДж/моль.
2.2. 41,4 %.
2.3. 6 и 91 молекул АТФ.
2.4. -138,5 Дж/моль·К.
2.5. а) 22,4 Дж/К; б) 320 К; в) 45,4 Дж/К; г) 113,3 Дж/К.
2.7. Для $\text{CCl}_4 - \Delta G^\circ = -3,8$ кДж/моль, для диоксана $- \Delta G^\circ = 1,6$ кДж/моль, для $\text{H}_2\text{O} - \Delta G^\circ = 12,9$ кДж/моль. Ассоциация молекул N-метилацетамида термодинамически более выгодна в четыреххлористом углероде (наименьшее значение ΔG°).
2.8. 4,5 кг.
2.9. 2 градуса.
2.10. -488,8 кДж/моль.
2.11. $\text{C}-\text{C} - 79$ ккал/моль; $\text{C}=\text{C} - 141$ ккал/моль; $\text{C}\equiv\text{C} - 194$ ккал/моль.
2.12. 41,7 кДж.
2.13. -33 мВ.
2.14. а) 4,76; б) 3,87; в) 4,21.
2.15. $4,6 \cdot 10^{-9}$ М.
2.16. $1,46 \cdot 10^{-4}$
2.17. Концентрация АТФ при равновесии $\approx 10^{-11}$ М, концентрация АТФ после освещения 1 мМ, $\Delta G = 44,3$ кДж/моль.
2.18. $K = 0,2$, $\Delta G^\circ = 4148$ Дж/моль.
2.19. -40,5 кДж/моль.
2.20. 18,3.
2.21. $1,7 \cdot 10^4$.
2.22. $\approx 1,4$ мМ.
2.23. -11,1 ккал/моль.
2.24. $\approx 8 \cdot 10^{-4}$ М.
2.25. -11,8 кДж/моль.
2.26. -23,7 кДж/моль.
2.27. -464 Дж/моль.

2.28. При концентрации компонентов реакции 1 мМ $\Delta G = 0$ Дж/моль, поэтому реакция $A + B \leftrightarrow C$ находится в равновесии. При уменьшении концентрации до 1 мкМ $\Delta G = 17,8$ кДж/моль, поэтому реакция будет протекать в сторону образования веществ А и В.

2.29. 70 %.

2.30. Уменьшится в четыре раза.

2.31. $P - P_e = \{100/(100+7,3)\} \cdot 24,37 \cdot 50 \cdot 0,001 = 1$ бар = 0,1 МПа;
 $\Delta V/V = 1/100 \cdot 100 \% = 1 \%$.

2.32. $P_0 = \pi_0^i - \pi_0^o \approx \pi_0^i$; $L_p = \frac{V \cdot \ln 2}{A \cdot (\varepsilon + \pi_0^i) \cdot \tau_w^{1/2}} \approx \frac{\pi r^2 l \cdot \ln 2}{2\pi r l \cdot (\varepsilon + P_0) \cdot \tau_w^{1/2}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ м} \cdot \text{Мпа}^{-1} \cdot \text{с}^{-1/2}$.

2.33. $A = \mu_{x+y} - 2\mu_z$, 5 кДж/моль.

2.34. Изменение концентраций оптических изомеров описывается уравнениями:

$$\frac{d[L]}{dt} = k([D] - [L]),$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k([L] - [D]).$$

Здесь k – константа скорости реакции. Пусть $x = [L]_0 - [L] = [D] - [D]_0$, тогда $\frac{dx}{dt} = k([L]_0 - x) - k([D]_0 + x)$. Решение этого дифференциального уравнения: $x = \frac{[L]_0 - [D]_0}{2}(1 - e^{-2kt})$. Отсюда следует, что

$$[L] = \frac{1}{2}([L]_0 \cdot (1 + e^{-2kt}) + [D]_0 \cdot (1 - e^{-2kt})),$$

$$[D] = \frac{1}{2}([L]_0 \cdot (1 - e^{-2kt}) + [D]_0 \cdot (1 + e^{-2kt})).$$

По определению химического сродства:

$$A = \mu(L) - \mu(D) = \mu^0(L) + RT \ln [L] - \mu^0(D) - RT \ln [D] =$$

$$= -\Delta G^0 + RT \ln \frac{[L]}{[D]} = RT \ln K + RT \ln \frac{[L]}{[D]} = RT \ln \frac{[L]}{[D]} =$$

$$= RT \cdot \ln \frac{[L]_0 \cdot (1 + e^{-2kt}) + [D]_0 \cdot (1 - e^{-2kt})}{[L]_0 \cdot (1 - e^{-2kt}) + [D]_0 \cdot (1 + e^{-2kt})}.$$

Здесь K — константа равновесия реакции рацемизации, которая по условию задачи равна 1 ($K = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}}$). Скорость реакции рацемизации равна:

$$v = \frac{dx}{dt} = k([L]_0 - [D]_0) \cdot e^{-2kt}.$$

Производство энтропии в результате протекания химической реакции равно:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{Av}{T} = kR \cdot ([L]_0 - [D]_0) \cdot e^{-2kt} \cdot \ln \frac{[L]_0 \cdot (1 + e^{-2kt}) + [D]_0 \cdot (1 - e^{-2kt})}{[L]_0 \cdot (1 - e^{-2kt}) + [D]_0 \cdot (1 + e^{-2kt})}.$$

$$2.34. dS = \frac{\partial_e Q}{T} + \frac{\partial_i Q}{T}, 10 \text{ кДж/К.}$$

$$2.35. L_p = 1,24 \cdot 10^{-12} \text{ м/(Па·с)}, P_f = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ м/с.}$$

2.36. Если $J_v = 0$, то $P_{pl} = \sigma \Delta p$. Для сорбита $P_{pl} = 1 \cdot RT \cdot 0,4$; для диметилформамида $P_{pl} = \sigma RT \cdot 0,5$, тогда $\sigma = 0,8$.

Раздел 3

3.1. Коэффициент отражения $R = 1$. Характерная глубина проникновения частицы вглубь барьера $L = \left(\frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_m - E)}\right)^{-1}$.

Отличие от классической ситуации заключается именно в эффекте проникновения частицы вглубь барьера — барьер не является абсолютно жестким, как в классическом случае. Классический образ — мяч падает не на жесткую стенку, а на упругую, типа волейбольной сетки.

Оценка для длины проникновения электрона вглубь барьера $L \approx 8 \cdot 10^{-9} \text{ см} = 0,8 \text{ \AA}$. Эта оценка иллюстрирует тот факт, что стенки квантового потенциального ящика достаточно размыты. Это не деревянный или металлический сундук для шариков.

3.2. Коэффициент прохождения $T = \frac{4p_1 p_2}{(p_1 + p_2)^2}$, коэффициент отра-

жения $R = \frac{(p_1 - p_2)^2}{(p_1 + p_2)^2}$, где $p_1 = \sqrt{2mE}$, $p_2 = \sqrt{2m(E - U_m)}$ — им-

пульсы частицы в первой и второй областях соответственно. Элементарно проверяется, что $T + R = 1$.

Отличие поведения квантовой частицы от классической очевидно — классическая пуля не может отразиться от листа бумаги. Есть оптическая аналогия данному квантовому эффекту — луч света падает на стеклянную пластинку. Пластинка прозрачна, т. е. высота барьера достаточно низкая, вместе с тем на границе раздела воздух/стекло резко меняются свойства среды — показатель преломления. Это приводит к тому, что помимо преломленной (прошедшей) волны всегда существует отраженная волна.

Если $E = U_m$, то из вышеприведенных формул сразу получим, что $p_2 = 0$ и соответственно $T = 0$, $R = 1$.

- 3.3. Форма потенциального барьера примет треугольную форму, т. к. теперь потенциальная энергия электрона зависит от координаты $U(x) = -eGx + U_m$ (рис. 3.11). Интерпретация явления холодной эмиссии металлов очевидна — потенциальный барьер из бесконечно толстого превратился в барьер конечной ширины (на рисунке стрелочки символизируют процесс проникновения). Чем больше напряженность поля, тем круче вниз идет прямая и тем меньше ширина барьера и, следовательно, выше вероятность туннелирования электрона из металла.

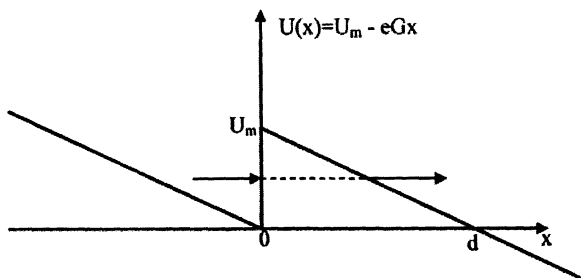


Рис. 3.11. Деформация прямоугольного потенциала при действии внешнего электрического поля

Оценка напряженности поля, вызывающего туннельную ионизацию молекулы. Для этого примем модель молекулы в виде прямоугольного потенциального ящика, дно которого совпадает с энергией электрона (верхняя занятая орбиталь). Тогда высота стенок этого ящика U_m равна потенциалу ионизации, т. е. $U_m = 3$ эВ, а энергия электрона $E = 0$. Подчеркнем, что

$E = 0$ обусловлено выбором точки отсчета энергии для удобства вычислений. Реально энергия электрона отнюдь не равна нулю и мы используем ее значение для оценки частоты осцилляций электрона в потенциальном ящике. Для простоты пренебрежем сдвигом электронных энергетических уровней и деформацией формы ящика. Тогда наша модель представлена на рисунке и ширина барьера d определяется по оси x . Используя формулу Гамова (3.12), вычислим проникаемость барьера треугольной формы:

$$D = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2mU_m} \frac{2}{3} d \right\}$$

Теперь возникает вопрос: каково характерное время проникновения частицы сквозь барьер? Ответ на этот вопрос следующий. Коэффициент D определяет вероятность проникновения частицы сквозь барьер. Эту вероятность можно связать с характерным временем τ , по прошествии которого частица обязательно протуннелирует. Частица совершает попытки проникновения, и, допустим, N -я попытка удалась. Если эти N попыток были произведены в течение времени τ , можно написать $\tau \frac{N}{\tau} D = 1$, т. е. вероятность реализовалась. Отношение $\nu = N/\tau$ можно принять за частоту совершения этих попыток. Тогда $\tau = (\nu D)^{-1}$. Из этого равенства можно выразить ширину барьера

$$d = \frac{3\hbar \ln(\nu\tau)}{4\sqrt{2mU_m}}$$

Ширину барьера можно также выразить из профиля потенциального барьера (см. рисунок 3.11):

$$d = \frac{U_m}{eG}$$

Приравнивая эти выражения и делая необходимые преобразования, получим выражение для напряженности поля G :

$$G = \frac{4U_m \sqrt{2mU_m}}{3e\hbar \ln(\nu\tau)}$$

В этом выражении все величины известны, за исключением частоты ν . Что такое частота совершения попыток проникнове-

ния сквозь барьер в данном случае? Эту частоту можно соотнести с частотой осцилляций электрона в потенциальном ящике. Как оценить частоту осцилляций? Энергия электрона в ящике

$$E = \frac{mV^2}{2} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \approx \frac{h^2}{8mL^2} = h\nu \Rightarrow \nu = \frac{h}{8mL^2}.$$

Из этой цепочки равенств понятен вывод. Обозначения: V — это скорость электрона в ящике, λ — дебройлевская длина волны, которая для основного состояния равна удвоенной ширине ящика, т. е. $\lambda = 2L$. Пусть молекула имеет характерный линейный размер порядка 5 \AA , тогда частота осцилляций получится порядка $\nu \approx 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Заметим, эта грубая оценка дала правильный порядок частоты электронных осцилляций. Теперь у нас есть значения всех необходимых величин, и мы можем вычислить G . Подставив их в формулу и сделав вычисления, получим $G \approx 5 \cdot 10^6 \text{ В/см}$. Насколько велико это поле? Оно на один-два порядка меньше внутриатомного, внутримолекулярного электрического поля. Поле такой напряженности может создать полярная молекула, например, молекула воды в радиусе 5 \AA . Этого вполне достаточно, чтобы вызвать подобного рода электронный процесс.

На примере этой задачи мы видим, что простые, «пальцевые» модели позволяют представить возможный механизм внутримолекулярных элементарных процессов.

- 3.4. Решение этой задачи приводится практически в любом учебнике по квантовой механике. Если вам, дорогой читатель, не удалось решить эту задачу самостоятельно, то найдите ее решение в учебнике по квантовой механике, например, в [5]. Это тем более полезно, что при этом вы перелистаете этот учебник и, возможно, бывает и такое, вас заинтересует этот предмет. Здесь мы приводим один из возможных окончательных вариантов написания уравнения для определения допустимых значений энергии E частицы, локализованной в прямоугольной потенциальной яме конечной глубины:

$$\frac{d}{\hbar} \sqrt{2mE} = n\pi - 2 \operatorname{arctg} \left(\sqrt{\frac{E}{U_m - E}} \right). \quad (1)$$

Это трансцендентное уравнение, которое может быть решено либо численно, либо графически. Здесь n — натуральное

число. Попробуйте решить это уравнение графически (это элементарно, когда точность не важна), и вы убедитесь, что энергетический спектр не только дискретен, но и имеет конечное число уровней. Переход к пределу $U_m \rightarrow \infty$ тривиален, и мы получаем энергетический спектр для бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной ямы:

$$E_n = \frac{\pi^2 n^2 \hbar^2}{2m d^2} \equiv \frac{n^2 h^2}{8m d^2}, \quad (2)$$

который однозначно совпадает с результатом (3.0), полученным с помощью волновой аналогии (см. вводную часть раздела). Здесь n — натуральные числа. Как видно из этой формулы, энергетический спектр не является эквидистантным — расстояние между соседними энергетическими уровнями увеличивается с ростом номера n .

Если частица локализована в яме, т. е. ее энергия меньше высоты стенок ямы $E < U_m$, то области пространства $x < 0$ и $x > d$ являются для нее классически недоступными. Характерная длина проникновения частицы вглубь этой области есть

$$L = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(U_m - E_n)}}.$$

Из этого выражения совершенно очевидно, что чем выше энергия частицы E_m , тем больше величина L . Этот пример еще раз показывает, что границы потенциального ящика для квантовой частицы достаточно размыты. При стремлении $E_n \rightarrow U_m$ величина $L \rightarrow \infty$. Исходя из этого, можно условно изобразить стенки потенциального ящика примерно следующим образом — пунктирная линия на рис. 3.12.

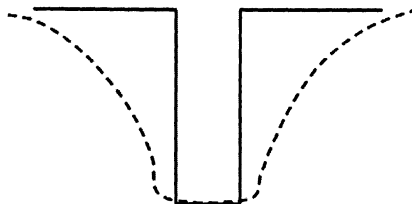


Рис. 3.12. Иллюстрация «размытости» границ потенциального ящика для квантовой частицы

Если основываться на этих качественных рассуждениях, становится понятно, что чем выше возбуждение молекулы (чем выше энергетический уровень, занимаемый электроном), тем легче этому электрону «выпрыгнуть» из потенциальной ямы — осуществить химическую или биохимическую реакцию.

- 3.5. Эта задача также является традиционной для первого знакомства со свойствами квантовых объектов. Ответ легко получить, решая уравнение Шредингера с соответствующими условиями на границах резкого изменения потенциала. Заметим, что, если частица движется как бы поверх ямы, вовсе не означает, что она эту яму не чувствует. Выпишем ответ

$$R = 1 - T = 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k_1}{k_2} - \frac{k_2}{k_1} \right)^2 \sin^2(k_2 d)},$$

где $k_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U_m)}$, $k_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$, T — коэффициент прохождения барьера (ямы).

Из этой формулы видно, что если $k_1 \neq k_2$, то $R > 0$, что означает существование отраженной волны. Условие $k_1 \neq k_2$ выполняется всегда, если $U_m \neq 0$. Однако существует интересный случай, когда выполняется равенство $\sin(k_2 d) = 0$. В этом случае $R = 0$ и отраженной волны нет ($T = 1$). Это условие выполняется, когда $k_2 = \frac{n\pi}{d}$, n — целые числа. Это аналог оптического явления — просветления оптики (интерферометр Фабри — Пьеро).

Известен также эффект Рамзауэра — рассеяние пучка электронов атомами благородных газов, когда при определенных значениях энергии электронов газ становится прозрачным.

Причина, вызывающая появление отраженной волны от потенциальной ямы, обусловлена резким изменением потенциала. Если бы яма была образована плавно меняющимся потенциалом, то отражения не было бы.

- 3.6. Надо в формуле (1) (см. решение задачи 3.4) положить $E = U_m$. Тогда получим

$$n_{\max} = \frac{d}{\pi \hbar} \sqrt{2mU_m} + 1.$$

В потенциальной яме всегда будет хотя бы один энергетический уровень, что следует из этой формулы. Когда $n_{\max} \rightarrow 1$? Тогда, когда $d \rightarrow 0$, или $U_m \rightarrow 0$, или они вместе.

- 3.7.** Сдвинуть энергетические уровни в прямоугольной потенциальной яме, не меняя ее формы, можно, изменив ее глубину, или ширину, или то и другое вместе. Изменить глубину потенциальной ямы просто — надо поместить ее в электростатическое поле. Так, например, для электрона добавочная энергия будет равна $\Delta E = \pm e\varphi$, где φ — электростатический потенциал, который мы полагаем постоянным в области ямы. Сдвиг уровней вверх или вниз относительно их начального положения будет зависеть от знака электростатического потенциала. Например, точечный диполь μ создает электростатический потенциал $\varphi = \frac{\mu \cos(\theta)}{\epsilon r^2}$, где θ — угол относительно оси диполя, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, r — радиус-вектор точки наблюдения. Возьмем в качестве диполя молекулу воды $\mu = 1,5 \cdot 10^{-18}$ D, поместим ее в среду с низкой диэлектрической проницаемостью, характерной для белковых сред $\epsilon \approx 3$, тогда этот диполь сдвинет электронные уровни на 0,5 эВ, если подойдет к яме на расстояние порядка 1,5 Å. Достаточно близко, но и сдвиг весьма не мал. Для сравнения тепловая энергия $kT|_{T=300\text{ К}} \approx 0,026$ эВ, т. е. в 20 раз меньше. Заметим, что таким способом можно подстраивать энергетические уровни под условия энергетического резонанса, необходимого для осуществления туннельного перехода частиц из одной потенциальной ямы в другую (см. следующие задачи).

Как можно изменить ширину ямы? Если форму прямоугольного потенциала не менять, то ширину ямы можно изменить, только изменив линейные размеры самой системы. Например, в молекулярной цепочке с сопряженными связями добавить или убрать одно или несколько звеньев. Другими словами, надо изменить структуру объекта, создающего такой потенциал.

- 3.8.** Для ответа на этот вопрос надо записать решение уравнения Шредингера для каждой из пяти областей, указанных на рисунке 3.6. Затем, используя условия сшивки волновых функций и условия на бесконечности, записать систему алгебраических уравнений (их будет восемь!). Эта система достаточно легко

упрощается до двух уравнений. Из условия нетривиальности решений этой системы уравнений получим уравнение для определения допустимых (собственных) значений энергии частицы в таком потенциале. Для случая, изображенного на рисунке ба, это уравнение имеет вид:

$$\sin^2(2Y - kd) - \exp\{-2\lambda L\} \cdot \sin(kd) \cdot \sin(2Y + kd) = 0, \quad (3)$$

где $Y = \arctg\left(\frac{l}{k}\right)$, $k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$, $l = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_m - E)}$.

Для случая, изображенного на рисунке 3.6б, аналогичное уравнение имеет вид:

$$\begin{aligned} & \sin(2Y - kd) \cdot \sin(2Y - kd_1) - \\ & - \exp\{-2\lambda L\} \cdot \sin(kd) \cdot \sin(2Y + kd_1) = 0, \end{aligned} \quad (4)$$

где обозначения те же, что и выше.

Если расстояние между ямами L достаточно велико или глубина ямы большая, а энергетический уровень расположен вблизи дна ямы так, что выполняется неравенство $U_m - E \gg 1$, то экспоненциальная функция, входящая в эти уравнения, является малой величиной, $\exp\{-2\lambda L\} \ll 1$, и ей можно пренебречь. Тогда эти уравнения распадаются на два независимых уравнения для изолированных ям. Если же этой экспонентой нельзя пренебречь, то энергетические уровни надо будет определять из решения полных уравнений и, очевидно, полученные значения энергии будут отличаться от таковых для изолированных ям. Следовательно, появление второй ямы вблизи первой сдвигает энергетические уровни. Это происходит всегда, независимо от параметров ямы. Параметр $D = \exp\{-2\lambda L\}$, определяемый экспоненциальной функцией, характеризует меру взаимодействия потенциальных ям и по своему смыслу является интегралом перекрывания волновых функций частицы, локализованной в этих ямах.

- 3.9.** Возможен или невозможен туннельный переход частицы из одной ямы в другую, определяется тем, имеют или не имеют нетривиальные решения уравнения (3) и (4) (см. решение задачи 3.8). Другими словами, есть ли разрешенные энергетические уровни, одинаковые для обеих ям, — это так называемое условие

энергетического резонанса, необходимое для осуществления туннельного перехода, так как вытекает из требования сохранения энергии при переходе. Для случая симметричных ям такие уровни всегда найдутся. Чтобы убедиться в этом, надо доказать, что уравнение (3) всегда имеет решение. В случае неодинаковых ям этого однозначно сказать нельзя. Вполне вероятно, что уравнение (4) может и не иметь решений при данных значениях параметров, входящих в условие. Для того чтобы осуществить туннельный переход в случае несимметричных ям, надо подобрать соответствующие значения этих параметров. В реальных системах такой «подбор» осуществляется с помощью различных релаксационных механизмов, настраивающих систему нужным образом. Некоторых аспектов возможной настройки мы касались при обсуждении задач темы «Потенциальная ступенька и возможный механизм действия катализатора».

Из уравнений (3) и (4) следует, что прозрачность барьера, разделяющего ямы, в обоих случаях одинакова и определяется параметром $D = \exp\{-2\lambda L\}$. Однако это отнюдь не означает, что характерное время туннельного переноса частицы из одной ямы в другую также будет одинаковым в обоих случаях. Прежде чем осуществится туннельный перенос, как мы уже сказали, необходимо настроить систему в энергетический резонанс. Различие характерных времен туннельного переноса будет определяться различием в скорости настройки системы в этих случаях. Как эта настройка будет происходить — предмет отдельного рассмотрения. Мы его здесь касаться не будем. Единственно заметим, что скорость переноса в симметричном случае, скорее всего, будет выше.

- 3.10.** Эта задача иллюстрирует важность начальных условий. Если в начальный момент времени частица локализована в правой (более мелкой) яме (рис. 3.7 а, б), то для туннельного перехода этой частицы в левую (более глубокую) потенциальную яму остаются справедливыми рассуждения и уравнения задачи 3.8. Когда мы говорим, что частица локализована в потенциальной яме, то, если не оговорено особо, мы полагаем, что она занимает основной энергетический уровень. Дождавшись благоприятных условий, частица из правой ямы перейдет в левую яму. Если допустить, что в системе действуют релаксационные про-

цессы, то частица, попав в левую яму, может спуститься на ее основной энергетический уровень, который расположен существенно ниже дна правой ямы. Эта ситуация, которую можно принять за второй возможный начальный случай, существенно отличается от предыдущей ситуации. В этом случае частица может остаться локализованной в левой яме. Дело в том, что для осуществления перехода частицы в правую яму ей необходимо сначала приобрести дополнительную энергию и перейти на энергетический уровень левой ямы, который расположен выше дна правой потенциальной ямы. Понятно, что минимальной энергией при этом является энергия, равная ΔU (см. рис. 3.7). В действительности дополнительная энергия, которую необходимо приобрести, будет больше, так как резонансный энергетический уровень расположен выше дна правой ямы. Не вдаваясь в детали, можно грубо оценить вероятность p_r создания условий для осуществления туннелирования частицы из левой ямы в правую яму — $p_r \approx \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right)$. Эта вероятность обусловлена «тепловым» забросом частицы на необходимый энергетический уровень. Если $\Delta U \gg kT$, то эта вероятность весьма мала, поэтому частице придется долго «ждать», и вполне определенно можно сказать, что она локализована в левой яме. Ускорить процесс перехода частицы, первоначально локализованной в левой яме, в правую яму (см. рис. 3.7 а, б) можно с помощью электростатических взаимодействий (см. задачи темы «Потенциальная ступенька и возможный механизм действия катализатора»).

- 3.11.** Помощь катализатора точно не понадобится в случае, изображенном на рисунке 3.6 а, а также на рисунке 3.7 а, при условии, что частица исходно локализована в правой яме. Помощь катализатора может потребоваться, но может и не понадобиться в случае, изображенном на рисунке 3.6 б, а также на рисунке 3.7 б, при условии что частица исходно локализована в правой яме. Помощь катализатора обязательно потребуется в случаях, изображенных на рисунках 3.7 а и 3.7 б, при условии, что частица исходно локализована в левой яме (см. задачу 3.10). В этих последних случаях помощь катализатора должна быть наиболее существенной. Катализатор должен обладать сильным

электростатическим полем и/или мощным конформационным действием (см. тему «Потенциальная ступенька и возможный механизм действия катализатора»).

3.12. Оценку характерного времени реакции $P^+Q_A^- \rightarrow PQ_A$ проведем по формуле (см. задачу 3.3) $\tau \approx \frac{1}{\nu D}$, где $D \approx \exp\{-2\lambda L\}$,

$$\lambda = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_m - E)}, \quad \nu \approx 10^{15} \text{ с}^{-1} - \text{частота осцилляций электрона}$$

в потенциальной яме. Здесь неопределенным параметром является высота стенок ямы U_m . Представим три возможных варианта оценки. 1) Примем, что $U_m = 1,4$ эВ. Тогда $\lambda \approx 5,1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$ и характерное время $\tau \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$, что почти на два порядка меньше, чем в эксперименте. 2) Понятно, что выбор $U_m = 1,4$ эВ совершенно произволен и необоснован. Для оценки U_m мы должны использовать информацию о потенциале ионизации хинона, который может оказаться достаточно высоким: $U_m = 10$ эВ (см. введение). Вместе с тем мы знаем, что, во-первых, хинон находится в конденсированной среде и его потенциал ионизации в этом случае может оказаться существенно ниже, а, во-вторых, между хиноном и димером располагаются другие центры локализации электрона (см. рис. 3.8). Хотя потенциальные ямы этих центров локализации менее глубокие, чем у хинона, но так как они меняют профиль потенциального барьера между хиноном и димером, то оказывают влияние на его прозрачность (это так называемый эффект суперобмена). Основываясь на этом, мы совершенно интуитивно примем $U_m = 2$ эВ. Тогда для характерного времени получим оценку $\tau \approx 10 \text{ с}$, что примерно на два порядка больше экспериментального значения. Из этих оценок надо увидеть следующее: изменение высоты барьера «всего» на 0,6 эВ привело к изменению характерного времени почти на четыре порядка. 3) Этот вариант немного отличается от метода оценки с помощью прямоугольных барьеров и основан на рассмотрении более реалистичных потенциалов. Не вдаваясь в детали, скажем, что вероятность туннельного перехода в этих случаях пропорциональна $D \approx \exp\left\{-2\frac{L}{a}\right\}$, где a — так называемый эффективный радиус локализации частицы. В нашем

случае $a \approx d = 2 \text{ \AA}$, тогда $\tau \approx 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}$. Легко показать, что при

радиусе локализации $a \approx 1,7 \text{ \AA}$ мы получим для времени туннелирования $0,1 \text{ с}$.

Итак, мы провели оценку характерного времени туннельного перехода электрона с хинона на димер в условиях резонанса их энергетических уровней. Представленные здесь оценки являются весьма грубыми и приблизительными, так как в них не учитывается вклад от релаксации среды, необходимой для создания условий такого энергетического резонанса уровней. Более реалистичные оценки дают для характерного времени резонансного перехода величину порядка $\tau \approx 10^{-6} \text{ с}$. Это согласуется с экспериментальной оценкой так называемого электронного матричного элемента [7].

Что касается творческого задания, то это актуальная тема, интенсивно обсуждаемая в научной литературе в настоящее время. Попробуйте добиться успеха в интерпретации этого эффекта.

3.13. Зададим аналитическую форму потенциала:

$$0, \quad x < x_1$$

$$U(x) = U_m, \quad x_1 \leq x \leq x_2$$

$$0, \quad x > x_2.$$

Энергия частицы равна E :

$$\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U_m - E)} dx = \sqrt{2m(U_m - E)}(x_2 - x_1).$$

Ширина барьера $d = |x_2 - x_1|$,

$$D_1 = \exp\left\{-\frac{d}{a}\right\}, \quad \text{где } \frac{1}{a} = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_m - E)}.$$

3.14. Зададим аналитическую форму потенциала. Форма треугольного потенциала задается двумя линейными функциями вида $U(x) = kx + b$.

Определим k и b для левой ветви:

$$E = k_1 x_1 + b_1,$$

$$U_m = k_1 x_m + b_1.$$

Отсюда

$$k_1 = \frac{U_m - E}{x_m - x_1}, \quad b_1 = E - \frac{U_m - E}{x_m - x_1} x_1 = \frac{E x_m - U_m x_1}{x_m - x_1}.$$

Тогда левая ветвь описывается функцией

$$U_1(x) = \frac{U_m - E}{x_m - x_1} x - \frac{U_m x_1 - E x_m}{x_m - x_1}.$$

Аналогично для правой ветви:

$$E = k_2 x_2 + b_2,$$

$$U_m = k_2 x_m + b_2.$$

Отсюда

$$k_2 = \frac{U_m - E}{x_m - x_2}, \quad b_2 = E - \frac{U_m - E}{x_m - x_2} x_2 = \frac{E x_m - U_m x_2}{x_m - x_2}.$$

Тогда левая ветвь описывается функцией

$$U_2(x) = -\frac{U_m - E}{x_2 - x_m} x + \frac{U_m x_2 - E x_m}{x_2 - x_m}.$$

В выражениях для $U_1(x)$ и $U_2(x)$ учтено, что $x_1 < x_m$, $x_2 > x_m$.

Потенциал

$$U_1(x), \quad x_1 \leq x \leq x_m$$

$$U(x) =$$

$$U_2(x), \quad x_m \leq x \leq x_2.$$

Вычисляем интегралы

$$I = \int_{x_1}^{x_m} \sqrt{U_1(x) - E} dx + \int_{x_m}^{x_2} \sqrt{U_2(x) - E} dx,$$

$$\begin{aligned} \int_{x_1}^{x_m} \sqrt{\frac{U_m - E}{x_m - x_1} x - \frac{U_m x_1 - E x_m}{x_m - x_1} - E} dx &= \sqrt{\frac{U_m - E}{x_m - x_1}} \int_{x_1}^{x_m} \sqrt{x - x_1} dx = \\ &= \sqrt{\frac{U_m - E}{x_m - x_1}} \frac{2}{3} (x - x_1)^{\frac{3}{2}} \Big|_{x_1}^{x_m} = \sqrt{U_m - E} \frac{2}{3} (x_m - x_1), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_{x_m}^{x_2} \sqrt{-\frac{U_m - E}{x_2 - x_m} x + \frac{U_m x_2 - E x_m}{x_2 - x_m} - E} dx &= \sqrt{\frac{U_m - E}{x_2 - x_m}} \int_{x_m}^{x_2} \sqrt{x_2 - x} dx = \\ &= \sqrt{\frac{U_m - E}{x_2 - x_m}} \frac{2}{3} (x_2 - x)^{\frac{3}{2}} \Big|_{x_2}^{x_m} = \sqrt{U_m - E} \frac{2}{3} (x_2 - x_m). \end{aligned}$$

Тогда

$$I = \sqrt{U_m - E} \frac{2}{3} (x_2 - x_m + x_m - x_1) = \sqrt{U_m - E} \frac{2}{3} (x_2 - x_1) = \sqrt{U_m - E} \frac{2}{3} d,$$

где $d = |x_2 - x_1|$.

Обратим внимание на тот факт, что $D_2 = \exp\left\{-\frac{2d}{3a}\right\}$ не за-

висит от координаты вершины треугольника x_m (т. е. от положения максимума треугольного потенциала). Важны только ширина барьера на уровне энергии частицы E и величина U_m .

3.15. Зададим форму потенциала: $U(x) = -k(x - x_m)^2 + U_m$.

Найдем k :

$$E = -k(x_1 - x_m)^2 + U_m,$$

$$k = \frac{U_m - E}{(x_1 - x_m)^2}.$$

Учитывая симметрию параболы относительно вертикальной оси, проходящей через точку x_m , можно написать

$$|x_1 - x_m| = \frac{x_2 - x_1}{2} = \frac{d}{2},$$

тогда $k = \frac{4}{d^2}(U_m - E)$ и $U(x) = -\frac{4}{d^2}(U_m - E)(x - x_m)^2 + U_m$.

Вычисляем интеграл:

$$\begin{aligned} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{U(x) - E} dx &= \sqrt{U_m - E} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{1 - \frac{4(x - x_m)^2}{d^2}} dx = \\ &= \frac{d}{2} \sqrt{U_m - E} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{1 - \left(\frac{2(x - x_m)}{d}\right)^2} d\left(\frac{2(x - x_m)}{d}\right) = \frac{d}{2} \sqrt{U_m - E} \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \sqrt{1 - t^2} dt, \end{aligned}$$

где $\alpha_1 = \frac{2(x_1 - x_m)}{d}$, $\alpha_2 = \frac{2(x_2 - x_m)}{d}$.

{Делаем замену $t = \cos z$, тогда $dt = -\sin(z)dz$, $z_1 = \arccos \alpha_1$, $z_2 = \arccos \alpha_2$ }

$$\begin{aligned} \frac{d}{2} \sqrt{U_m - E} \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \sqrt{1-t^2} dt &= \frac{d}{2} \sqrt{U_m - E} \int_{z_1}^{z_2} \sqrt{-\sin^2 z} dz = \\ &= \{\alpha_1 = -1, z_1 = \pi, \alpha_2 = 1, z_2 = 0\} = \frac{d}{2} \sqrt{U_m - E} \int_0^\pi \sin^2 z dz = \\ &= \frac{d}{2} \sqrt{U_m - E} \left(\frac{\pi}{2} - \frac{1}{4} \sin 2z \Big|_0^\pi \right) = \frac{\pi}{4} \sqrt{U_m - E}. \end{aligned}$$

Окончательно для параболического потенциала

$$D_3 = \exp \left\{ -\frac{\pi d}{4 a} \right\}.$$

Сравнивая выражения для D , получим $D_2 > D_3 > D_1$.

$$3.16. \tau_1 = \frac{1}{vD} = \frac{1}{v} \exp \left\{ \frac{\hbar}{2} \sqrt{2nEd} \right\} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ с},$$

$$\tau_2 = \frac{1}{v} (e^{\alpha_1})^2 = 10^{-14} \cdot (8 \cdot 10^9)^2 = 10^{-14} \cdot 4 \cdot 10^6 = 4 \cdot 10^{-8} \text{ с}, v = 7 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1},$$

$$\tau_3 = 10^{-14} \cdot (8 \cdot 10^9)^{\frac{\pi}{4}} = 10^{-14} \cdot 6 \cdot 10^7 = 6 \cdot 10^{-7} \text{ с}.$$

- 3.17. Если задачу решать «честно», то решение будет не совсем простым и для радиальной части волновой функции приведет к уравнению Бесселя. Из граничных условий для функций Бесселя можно будет определить разрешенные энергетические уровни в данном потенциале. Однако перед нами не стоит задача «честного» решения, мы хотим оценить порядок возможных значений электронных энергий в таком потенциале. Поэтому мы примем, что ширина ямы (кольца) $d \rightarrow 0$, т. е. положим яму достаточно узкой. Мы знаем из предыдущих задач (задача 3.6), что при этом число разрешенных уровней в яме может быть весьма мало. Полагая, что электроны движутся по кольцу радиуса R с постоянными скоростями, применим метод квантования круговых орбит Бора — Зоммерфельда (3.13). Из этого условия сразу получим выражение для импульса электрона $p_n = \frac{n\hbar}{R}$, а для энергии $E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{n^2\hbar^2}{2mR^2}$. В нашей молекуле 6 π -электронов. Однако мы должны принять во внимание

правило Хюккеля для кольцевых ароматических молекул, согласно которому низшая связывающая орбиталь всегда занята двумя электронами, а все последующие являются дважды вырожденными, т. е. на них «сидит» по четыре электрона. Следовательно, в нашей молекуле будут заняты два нижних энергетических уровня. Переход на третий уровень потребует энергии

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2mR^2} (3^2 - 2^2). \text{ Из справочника [6] возьмем данные}$$

о длине связи C---C в бензоле и примем ее в качестве радиуса гексагонального кольца $R = 1,4 \text{ \AA}$. Тогда получим $\Delta E \approx 8,75 \text{ эВ}$. Из справочника [2] возьмем данные об энергии ионизации бензола 9,2 эВ. Из этих оценок мы видим, что наша бесконечно узкая потенциальная яма содержит мало уровней — всего три. Поглощение происходит в ультрафиолетовой области спектра с длиной волны в области 150 нм. Из экспериментальных данных известно, что одна из интенсивных линий поглощения бензола расположена в области 184 нм.

3.18. Этот интеграл вычисляется элементарно, если, конечно, знать, что такое интеграл Пуассона:

$$S = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-\xi^2 - \xi_d^2\} d\xi = \exp\{-\xi_d^2\} = \exp\left\{-\frac{d^2 m \omega}{\hbar}\right\}.$$

Из этого выражения видно, что интеграл перекрытия волновых функций гармонического осциллятора резко уменьшается с увеличением расстояния между минимумами потенциала d . В теории электрон-колебательных взаимодействий параметр

$$\xi_d^2 = \frac{d^2}{x_0^2} = \frac{d^2 m \omega}{\hbar}$$

характеризует силу электрон-колебательной

связи. Он показывает, как сильно должна перестроиться ядерная подсистема молекулы, для того чтобы достичь равновесия в ее новом электронном состоянии. Понятно, что чем больше масса осциллятора, тем труднее ему перестроиться. Ответьте на вопрос, почему труднее перестраиваться осцилляторам с более высокой частотой?

3.19. а) Статистический подход.

Задача состоит в вычислении свободной энергии гармонического осциллятора:

$$F = -k_B T \ln Z,$$

где Z есть сумма по состояниям классического гармонического осциллятора:

$$Z = \int_0^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2 + kx^2}{2m} \frac{1}{k_B T}} dx,$$

Учитывая, что $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2} dt = 2 \int_0^{\infty} e^{-t^2} dt = \sqrt{\pi}$ (интеграл Гаусса), получаем:

$$F = -k_B T \ln \left(\pi k_B T \sqrt{\frac{m}{k}} \right).$$

Таким образом, разность свободных энергий равна:

$$F = \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{k_A}{k_B}.$$

Для энтропии имеем

$$\Delta S = \frac{\partial \Delta F}{\partial T} = \frac{1}{2} k_B \ln \frac{k_A}{k_B}.$$

Как и следовало ожидать, разность свободных энергий полностью определяется энтропийным фактором. Соотношение заселенностей:

$$\frac{B}{A} = \sqrt{\frac{k_A}{k_B}}.$$

б) Кинетический подход.

Соотношение заселенностей B/A есть константа равновесия K реакции $A \rightleftharpoons B$, которая может быть выражена из констант скоростей прямой и обратной реакций:

$$e^{\frac{-\Delta F}{k_B T}} = \frac{B}{A} = \frac{k_{AB}}{k_{BA}}.$$

Константы скоростей прямой и обратной реакций могут быть выражены как произведение аррениусовского фактора на

частоту столкновений частицы в потенциальной яме с барьером:

$$k_{AB} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_A}{m}} e^{-\frac{E_0}{k_B T}}.$$

Отсюда,

$$\frac{B}{A} = \sqrt{\frac{k_A}{k_B}},$$

$$\Delta F = -k_B T \ln K = -\frac{1}{2} k_B T \ln \frac{k_A}{k_B},$$

$$\Delta S = \frac{\partial \Delta F}{\partial T} = \frac{1}{2} k_B \ln \frac{k_A}{k_B}.$$

Результат совпадает с уже полученным и дополнительно иллюстрирует, что разница заселенностей обусловлена различием частот колебаний в узкой и широкой ямах.

- 3.20.** Необходимо рассчитать время, за которое совершается работа против силы вязкого трения, равная кинетической энергии частицы. Работа силы равна $A = F\Delta x$. Сила вязкого трения: $F_{mp} = 6\pi r\eta v$, r — радиус частицы, η — вязкость среды, v — скорость частицы. Расстояние, которое проходит частица, выразим как произведение ее скорости на искомое время τ . Скорость частицы связана с ее кинетической энергией: $T = \frac{mv^2}{2}$. Приравняем

кинетическую энергию и работу силы трения:

$$T = F_{mp}\Delta x,$$

$$\frac{mv^2}{2} = (6\pi r\eta v)(v\tau).$$

Отсюда $\tau = \frac{m}{12\pi r\eta}$.

Для указанной в условии задачи частицы это время составляет 1 пс.

- 3.21.** Для нахождения объема клубка оценим его линейные размеры. Вектор, соединяющий концы цепи, записывается как

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i.$$

Средний квадрат его длины:

$$\langle R^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N r_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N r_i r_j \langle \cos \Theta \rangle,$$

Учитывая, что $\langle \cos \Theta \rangle = 0$, а длины всех звеньев равны r_0 :

$$\langle R^2 \rangle = N r_0^2,$$

$$\langle R \rangle = N^{\frac{1}{2}} r_0.$$

Объем глобулы пропорционален кубу ее линейных размеров:

$$V \propto R^3 = N^{\frac{3}{2}} r_0^3 = N^{\frac{3}{2}} v_0.$$

Таким образом, объем глобулы свободносочлененной цепи пропорционален числу звеньев в степени $3/2$ в отличие от обычной ситуации, когда объем пропорционален числу частиц (в первой степени).

- 3.22.** Необходимо применить закон сохранения энергии к процессу переноса заряда в реакционном центре, учитывая взаимодействие переносимого электрона с электростатическим полем в мембране. Приравняем разность окислительно-восстановительных потенциалов работе по переносу заряда против силы электростатического взаимодействия заряда с полем в мембране:

$$qU = qEd,$$

где q — переносимый заряд, E — напряженность поля в мембране.

Напряженность поля в мембране

$$E = \frac{\Delta \varphi_{\max}}{D}.$$

Тогда, $\Delta\varphi_{\max} = U \frac{D}{d}$.

Ответ: 1,6 В.

Раздел 4

4.1. $4 \cdot 10^{-2}$ см; $1,9 \cdot 10^{-2}$ см.

4.2. $8 \cdot 10^{-6}$ см²/с.

4.3. $3,15 \cdot 10^{-9}$ моль/(см²·с).

4.4. $3,75 \cdot 10^{-8}$ см²/с.

4.5. $4,8 \cdot 10^{-4}$ см/с.

4.6. ~100 нм; ~10 нм.

4.7. ≈104 мВ.

4.8. ≈ 7,0.

4.9. 36,6.

4.10. Скорость реакции, протекающей на границе мембрана — раствор, определяется по закону действующих масс, причем концентрация заряженного редокс-медиатора у поверхности мембраны зависит от поверхностного потенциала $\psi = \varphi F / (RT)$. $v = k_0[A^+_o][D]\exp(-z\psi)$; $v = v_0\exp(-z\psi)$; $\ln v = \ln v_0 - z\psi$. Отсюда видно, что $v_0/v = \exp(z\psi) = \exp(z\psi F / (RT)) \approx \exp(-1) = 0,368$. Скорость реакции снижается с повышением ионной силы раствора в связи со снижением концентрации редокс-реагента в зоне реакции у поверхности мембраны.

4.11. Из (4.16, 4.17) получаем

$$(a) \sigma = \sigma_{\max} \cdot (1 + K[M^+] \exp(-zF\varphi_s / RT))^{-1} = \\ = (1 + 1 \cdot 0,01 \cdot \exp(2 \cdot 12,5/25))^{-1} \approx 0,97,$$

$$(б) \sigma = \sigma_{\max} (1 + 100M^{-1} \cdot 10^{-2}M \cdot \exp(2 \cdot 25/25))^{-1} \approx 0,12.$$

4.12. Из уравнения Нернста находим равновесные концентрации c_+ и c_- внутри митохондрий при $\varphi = -116$ мВ: $c_+ \approx 10^{-3}$ М; $c_- \approx 10^{-7}$ М. Количество перенесенных через мембрану ионов составит $\Delta c_i V_i = \Delta c_0 V_0$, где $\Delta c_{i+} = 10^{-3} - 10^{-5} = 9,9 \cdot 10^{-4}$ М, а $\Delta c_{i-} = 10^{-5} - 10^{-7} = 9,9 \cdot 10^{-6}$ М. Соответствующие изменения Δc снаружи составят: $\Delta c_{o+} = 9,9 \cdot 10^{-4} / 5 \cdot 10^3 \approx 2 \cdot 10^{-7}$ М, $\Delta c_{o-} = 9,9 \cdot 10^{-6} / 5 \cdot 10^3 \approx 2 \cdot 10^{-9}$ М.

- 4.13. Равновесный K^+ -потенциал $\varphi_0 = -98$ мВ. Во всей области потенциалов с открытым состоянием канала (от -50 до 100 мВ) ток имеет выходящее направление, так как разность $(\varphi_m - \varphi_0) > 0$. При $\varphi_m = 0$ ток $I_0 \approx 2$ пА.
- 4.14. Равновесный Cl^- -потенциал $\varphi_0 = -90$ мВ. При $\varphi_m = 0$ ток $I_0 \approx 0,9$ пА.
- 4.15. $\varphi_0 = +128$ мВ.
- 4.16. Минимальный заряд, который необходимо перенести через мембрану для сдвига $\Delta\varphi = 100$ мВ, составит $\Delta Q = \Delta\varphi C = 0,1 \cdot 10^{-6} = 10^{-7}$ Кл/см², что соответствует $n = \Delta Q/zF \approx 10^{-12}$ моль/см². Изменение концентрации внутри клетки $\Delta c = nS/V$, где $S/V = 2/R$, составит $\Delta c = 10^{-12} \cdot 2/0,025 = 8 \cdot 10^{-11}$ моль/см³ или $8 \cdot 10^{-8}$ М (незначительный сдвиг на фоне 10^{-2} М).
- 4.17. Однократное срабатывание фотосистем I и II (без учета реакций Q-цикла) сопровождается переносом двух H^+ из среды во внутренний объем тилакоида. Максимальный потенциал равен $\Delta\varphi = \Delta Q/C$, где ΔQ — количество перенесенных зарядов, а C — емкость, равная произведению C_m на площадь участка: $C = C_m \cdot S$. Элементарный заряд составляет $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Подставляя значения, находим

$$\Delta\varphi = \frac{ne}{C_m S} = \frac{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}}{0,5 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2 \cdot 1,45 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2} \approx 0,045 \text{ В} = 45 \text{ мВ}.$$

4.18. 3 мс.

4.19. $4 \cdot 10^9$ ионов/с.

4.20. $\tau = 1,727$ мс; $\lambda = 0,25$ см.

4.21. $\tau \approx 3,1$ мс; $\lambda = 0,16$ см.

4.22. $\tau = 22,5$ мс; $\lambda = 0,11$ см.

4.23. Сила, поднимающая воду, пропорциональна поверхностному натяжению и протяженности границы трех сред (вода — стекло — воздух). Следовательно,

$$2\sigma l = V\rho g; \quad 2\sigma = dh\rho g;$$

$$h = 2\sigma/(\rho g) = 2 \cdot 0,0728 / (0,2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3 \cdot 9,8) = 0,074 \text{ м} = 7,4 \text{ см}.$$

4.24. В условиях равновесия вес воды ($F_{\text{мех}}$) уравнивается силой $F_{\text{эл}}$:

$$F_{\text{мех}} = mg = \rho Vg = \rho dhl g,$$

$$F_{эл} = \frac{d}{dh} \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 h \cdot l \cdot \phi^2}{2d} \right) = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \cdot l \cdot \phi^2}{2d}.$$

Приведенная формула для $F_{эл}$ не учитывает емкости воздушного зазора, заполняемого водой при подаче напряжения на пластины. Уточняющей поправкой можно пренебречь, так как $\varepsilon_{\text{воды}} \gg \varepsilon_{\text{возд}}$. Из равенства $F_{\text{мех}} = F_{эл}$ находим

$$h = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \phi^2}{2d^2 \rho \cdot g} = \frac{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 10^4}{2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3 \cdot 10 \text{ Н/кг}} \approx \frac{350}{10^4} = 0,035 \text{ м} = 3,5 \text{ см}.$$

4.25. ≈ 20 кДж/моль.

4.26. По определению буферная емкость равна: $\beta = \frac{dn_{\text{H}}}{dp_{\text{H}}} \approx \frac{n_{\text{H}}}{\Delta p_{\text{H}}}$, где

n_{H} — количество внесенных в среду протонов, а Δp_{H} — создаваемый сдвиг рН. Количество поступающих в тилакоид протонов n_{H} при переносе одного электрона по нециклическому пути равно двум в расчете на одну ЭТЦ ($n_{\text{H}} = 2$ моль H^+ /моль Р700). В расчете на 1 моль Хл значение n_{H} составит 2/500 (моль H^+ /моль Хл). Изменение рН после вспышки составит $\Delta p_{\text{H}} = n_{\text{H}}/\beta = (2/500)/0,18 \approx 0,02$. Следовательно, при действии короткой вспышки электрохимический градиент протонов представлен в основном электрической составляющей ($\Delta \varphi = 40\text{--}50$ мВ, см. задачу 4.17), а Δp_{H} — пренебрежимо мал.

4.27. Предполагаем, что изменение свободной энергии при пассивном переносе n протонов по градиенту $\Delta \mu_{\text{H}^+}$ равно изменению энергии в ходе синтеза АТФ:

$$n \cdot \Delta \bar{\mu}_{\text{H}^+} = \Delta G_{\text{АТФ}}^\circ + RT \ln \frac{[\text{АТФ}]}{[\text{АДФ}][\text{Ф}]}.$$

При подстановке численных значений RT в кДж/моль и $2,3RT/F$ в милливольтгах для температуры 25°C получим

$$n \cdot 5,7 \left(\Delta p_{\text{H}} + \frac{\Delta \varphi}{59} \right) = \Delta G_{\text{АТФ}}^\circ + 5,7 \cdot \lg \frac{[\text{АТФ}]}{[\text{АДФ}][\text{Ф}]}.$$

$$\lg \frac{[\text{АТФ}]}{[\text{АДФ}][\text{Ф}]} = \frac{1}{5,7} \left(n \cdot 5,7 \left(\Delta p_{\text{H}} + \frac{\Delta \varphi}{59} \right) - \Delta G_{\text{АТФ}}^\circ \right) \approx 4,4,$$

$$\frac{[\text{АТФ}]}{[\text{АДФ}]} = 10^{-2} \cdot 10^{4,4} = 10^{2,4} \approx 250.$$

$$4.28. \Delta \bar{\mu}_{H^+} = \frac{1}{n} (\Delta G_{ATP}^{\circ} + RT \ln 30000) \approx 19,2 \text{ кДж/моль.}$$

$$5,7 \left(\Delta pH + \frac{\Delta \varphi}{59} \right) = \Delta \bar{\mu}_{H^+}; \quad \Delta pH = 2,86.$$

4.29. Перепишем уравнение транспорта воды $J_V = LP \Delta \pi$ в следующем виде:

$$\frac{1}{S} \frac{dV(t)}{dt} = RT L_P (C_{in}(t) - C_{out}) = RT L_P \left(\frac{C_0 V_0}{V(t)} - C_{out} \right), \quad (*)$$

где $C_{in}(t)$ — концентрация осмотически активных веществ в цитоплазме эритроцита, $C_{out} = 350$ мМ — концентрация сахаразы во внешнем растворе после смешивания, $C_0 = 250$ мМ — концентрация осмотически активных веществ в цитоплазме до смешивания, а V_0 — объем эритроцита до смешивания. Здесь использовано уравнение Вант — Гоффа (4.30) и условие $C_{in}(t)V(t) = C_0 V_0$.

Решение дифференциального уравнения (*) при начальном условии $V|_{t=0} = V_0$:

$$\frac{V(t)}{V_0} - 1 + \frac{C_0}{C_{out}} \ln \left| \frac{C_0 - C_{out} \cdot V(t) / V_0}{C_0 - C_{out}} \right| = - \frac{RT S C_{out} L_P}{V_0} \cdot t.$$

Выразим из этого уравнения L_P :

$$L_P = - \frac{V_0}{RT S C_{out} t} \cdot \left(\frac{V(t)}{V_0} - 1 + \frac{C_0}{C_{out}} \ln \left| \frac{C_0 - C_{out} \cdot V(t) / V_0}{C_0 - C_{out}} \right| \right).$$

С учетом условия задачи $S/V_0 = 13\,500 \text{ см}^{-1}$, $t = 0,7 \text{ с}$, $V/V_0 = 0,8$, тогда $L_P = 1,24 \cdot 10^{-12} \text{ м/(Па·с)}$ и $P_f = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$.

4.30. $\varphi = \varphi_{out} - \varphi_{in} = 10,8 \text{ мВ}$.

4.31. После добавления нигерицина на мембране устанавливается электрохимическое равновесие $K^+_{in} + H^+_{out} \leftrightarrow K^+_{out} + H^+_{in}$ (индексы *in* и *out* относятся к цитоплазме и внешней среде). В равновесии $\tilde{\mu}(K^+)_{out} + \tilde{\mu}(H^+)_{in} = \tilde{\mu}(K^+)_{in} + \tilde{\mu}(H^+)_{out}$.

$$\begin{aligned} \mu_0(K^+) + RT \ln [K^+]_{out} + F \varphi_{out} + \mu_0(H^+) + RT \ln [H^+]_{in} + F \varphi_{in} = \\ = \mu_0(K^+) + RT \ln [K^+]_{in} + F \varphi_{in} + \mu_0(H^+) + RT \ln [H^+]_{out} + F \varphi_{out}, \end{aligned}$$

$$RT \ln \frac{[K^+]_{out}}{[K^+]_{in}} = RT \ln \frac{[H^+]_{out}}{[H^+]_{in}}.$$

Следовательно, $\frac{[K^+]_{out}}{[K^+]_{in}} = \frac{[H^+]_{out}}{[H^+]_{in}}$. Полученное соотношение показывает, что при равенстве концентраций ионов калия в цитоплазме и в среде ($[K^+]_{in} = [K^+]_{out}$) концентрации протонов также будут равны ($[H^+]_{in} = [H^+]_{out}$), т. е. $pH_{in} = pH_{out}$. Описанный в задаче прием выравнивания величин pH с помощью нигерицина используется для получения калибровочных кривых при измерении внутриклеточного pH с помощью флуоресцентных зондов.

$$\text{При } \frac{[K^+]_{out}}{[K^+]_{in}} = \frac{1}{10} \quad \Delta pH = pH_{out} - pH_{in} = -\lg \frac{[K^+]_{out}}{[K^+]_{in}} = -\lg 0,1 = 1.$$

4.32. При работе Na^+/K^+ -АТФазы потоки ионов калия и натрия связаны следующим образом: $2J^{акт}(Na^+) = -3J^{акт}(K^+)$. По условию поток иона, создаваемый ферментом, компенсируется потоком утечки: $J^{акт} = -J^{ym}$. Отсюда следует, что

$$-2J^{ym}(Na^+) = 3J^{ym}(K^+). \quad (*)$$

В приближении постоянного поля поток утечки равен

$$J^{ym} = P\psi \frac{C_{out} - C_{in} \exp \psi}{1 - \exp \psi}, \quad (**)$$

где P — проницаемость мембраны, C — концентрация иона, $\psi = F\phi/(RT)$ — безразмерный потенциал. При подстановке (**) в (*) получаем

$$\exp \psi = \frac{3/2 \cdot P_K [K^+]_{out} + P_{Na} [Na^+]_{out}}{3/2 \cdot P_K [K^+]_{in} + P_{Na} [Na^+]_{in}}. \text{ Отсюда}$$

$$\phi = \frac{\psi RT}{F} = \frac{RT}{F} \ln \frac{3/2 \cdot P_K [K^+]_{out} + P_{Na} [Na^+]_{out}}{3/2 \cdot P_K [K^+]_{in} + P_{Na} [Na^+]_{in}}.$$

Раздел 5

5.1. 1:0,82:0,69.

5.2. 5,8 нм².

5.3. 530 кДж, 10 %.

- 5.4. $1,23 \cdot 10^{-3}$.
- 5.5. В образце останется 67 % возбужденных молекул.
- 5.6. 34 %.
- 5.7. Взаимодействие отсутствует.
- 5.8. Около $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
- 5.9. 5,1 мМ.
- 5.10. 1,6 мкМ.
- 5.11. При рН = 9,6 шесть тирозиновых остатков находятся на поверхности. При рН = 11,7 происходит полное разворачивание — восемь тирозиновых остатков на поверхности, при рН = 6,0 белок снова сворачивается, но так, что четыре тирозиновых остатка оказываются на поверхности.
- 5.12. $4,8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$.
- 5.13. $2 \cdot 10^{-10} \text{ с}$.
- 5.14. $Q_r = \frac{I_x Q_c A_c}{I_c A_r}$
- 5.17. Для иодид-ионов доступны два триптофановых остатка. Все триптофановые остатки могут не иметь одинакового квантового выхода, и часть триптофановых остатков, находящихся на поверхности белка, может находиться в отрицательно заряженных участках.
- 5.18. 0,5 М.
- 5.19. $5 \cdot 10^{-9} \text{ с}$.
- 5.20. Объемная доля липидной фазы равна

$$\alpha_m = \frac{V_l}{V_l + V_w} = \frac{V_l}{V_o},$$

где V_l и V_w — объемы липидной и водной фаз, а V_o — общий объем суспензии. Общее количество тушителя в суспензии

$$v_o = [Q]_o V_o = [Q]_l V_l + [Q]_w V_w,$$

где $[Q]$ — концентрация тушителя в моль/л. Концентрации $[Q]_l$ и $[Q]_w$ связаны соотношением $\beta = \frac{[Q]_l}{[Q]_w}$, где β — коэффициент

распределения тушителя между липидной и водной фазами. После несложных преобразований получаем, что

$$[Q]_o = [Q]_l \left(\alpha_m + \frac{1}{\beta} - \frac{\alpha_m}{\beta} \right). \quad (*)$$

По условию задачи зависимость интенсивности флуоресценции зонда от $[Q]_0$ описывалась уравнением Штерна — Фольмера с бимолекулярной константой k_a :

$$\frac{I}{I_0} = 1 + k_a \tau [Q]_0 \quad (\tau - \text{время жизни молекулы зонда в возбужденном состоянии при отсутствии тушителя}).$$

Тушение флуоресценции зонда обусловлено молекулами тушителя в липидной фазе (по условию задачи зонд полностью находится в липидной фазе), следовательно,

$$\frac{I}{I_0} = 1 + k_m \tau [Q]_l. \quad \text{Приравнявая выражения для } \frac{I}{I_0}, \text{ получаем}$$

$$k_a [Q]_0 = k_m [Q]_l. \quad (**)$$

Из (*) и (**) следует, что

$$k_a \left(\alpha_m + \frac{1}{\beta} - \frac{\alpha_m}{\beta} \right) = k_m \quad \text{или} \quad \frac{1}{k_a} = \frac{1}{k_m} \left(1 - \frac{1}{\beta} \right) \alpha_m + \frac{1}{k_m \beta}.$$

Таким образом, коэффициенты A и B в зависимости $1/k_a$ от α_m равны $A = \frac{1}{k_m} \left(1 - \frac{1}{\beta} \right)$ и $B = \frac{1}{k_m \beta}$.

$$k_m = \frac{1}{A+B} = 1,1 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}, \quad \beta = \frac{A}{B} + 1 = 9200.$$

5.21. Надо измерить спектр возбуждения люминесценции вещества В. В нем обнаружатся максимумы, отвечающие как собственному поглощению вещества В, так и поглощению вещества А.

5.22. Отношение концентраций двух форм красителя связано с pK и pH раствора уравнением Хендерсона — Хессельбаха:

$$pH = pK + \lg \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (\text{это уравнение может быть получено путем}$$

логарифмирования выражения для константы диссоциации

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}).$$

Учитывая условие $[A^-]_0 = [A^-] + [HA]$ ($[A^-]_0$ — концентрация соли 2,6-дихлорофенолиндофенола в моль/л), получаем

$$[A^-] = \frac{[A^-]_0}{1 + 10^{pK - pH}}. \quad (*)$$

Оптическая плотность раствора равна

$$D = \varepsilon(HA)[HA]l + \varepsilon(A^-)[A^-]l = \varepsilon(HA)[A^-]_0 l + (\varepsilon(A^-) - \varepsilon(HA))[A^-]l,$$

где l — длина оптического пути. С учетом уравнения (*) получаем окончательную формулу:

$$D = [A^-]_0 \cdot l \cdot \frac{\varepsilon(A^-) + \varepsilon(HA) \cdot 10^{pK-pH}}{1 + 10^{pK-pH}}.$$

При $pH = 6,5$ раствор имеет оптическую плотность $D = 0,18$.

Раздел 6

6.1. Сила, действующая на одну молекулу белка, $F = m_{\text{белка}} \omega^2 l$, следовательно:

$$F_{\text{мол}} = \frac{10 \cdot 10^3}{6 \cdot 10^{-23}} \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{2\pi \cdot 36\,000}{60} \right)^2 \cdot 0,1 =$$

$$= 1,67 \cdot 10^{-23} \text{ (кг)} \cdot 1,44 \cdot 10^6 \cdot \pi^2 \left(1/c^2 \right) \cdot 0,1 \text{ (м)} \approx 2,4 \cdot 10^{-17} \text{ (Н)}.$$

Соответственно на 1 г белка действует сила

$$F_{\text{уд}} = F_{\text{мол}} \cdot (1 \text{ (г)} / m_{\text{белка}}) = 2,4 \cdot 10^{-17} \cdot (6 \cdot 10^{23} / 10 \cdot 10^3) =$$

$$= 1,44 \cdot 10^3 \text{ Н или } 144 \text{ кг}\cdot\text{с}.$$

6.2. Для определения коэффициентов седиментации гидратированного белка А воспользуемся выражениями, полученными в примере 6.2: $\rho_{0,15} = 1211$, $\rho_{0,3} = 1182$, $\rho_{0,6} = 1143$, $\rho_{1,2} = 1100$ (кг/м³). Отношения радиусов соответственно: $r_{0,15} = 0,94$, $r_{0,3} = 0,9$, $r_{0,6} = 0,83$, $r_{1,2} = 0,74$. Таким образом, коэффициенты седиментации белка А с разными степенями гидратации: $S_{0,15} = 4,8S$; $S_{0,3} = 3,9S$; $S_{0,6} = 2,9S$; $S_{1,2} = 1,8S$. Случай с полостью в центре глобулы отличается от случая гидратации тем, что радиус частицы остается прежним, изменяется лишь ее плотность. В данном случае плотность частицы может быть вычислена как средневзвешенное по объему:

$$\rho_{\text{эф}} = \frac{1}{2} (0,75 \rho_{\text{белка}} + 0,25 \rho_{\text{воды}}) = 1188 \text{ (кг/м}^3\text{)}.$$

Коэффициент седиментации в этом случае будет (см. пример 6.2):

$$S_{\text{полость}} = S_{\text{целый}} \cdot \frac{\delta \cdot \rho_{\text{полость}}}{\delta \cdot \rho_{\text{целый}}} = 6 \cdot \frac{188}{250} = 4,5 \text{ (S)}.$$

6.3. По определению $S = v/\omega^2 l$, следовательно:

$$\begin{aligned} v &= S l \omega^2 = 4 \cdot 10^{-13} (\text{с}) \cdot 0,12 (\text{м}) \omega^2 (1/\text{с}^2) = \\ &= 4,8 \cdot 10^{-14} \omega^2 (\text{м}/\text{с}) = 1,73 \cdot 10^{-7} \omega^2 (\text{мм}/\text{час}). \end{aligned}$$

Нетрудно видеть, что скорость оседания белка при скорости вращения ротора 6000 об/мин составляет около 68 мкм в час. При скорости же вращения ротора 48 000 об/мин скорость составит примерно 4,4 мм в час. Таким образом, для проведения центрифугирования на скорости 6000 об/мин потребуется порядка 150 часов!!! Такое время абсолютно неприемлемо как с точки зрения трудовых затрат, так и с учетом диффузионных процессов (которые мы не рассматривали), постоянно препятствующих концентрированию веществ. При скорости ротора 48 000 об/мин для того, чтобы проба прошла расстояние в 1 см потребуется порядка 2,5 часа, что уже вполне приемлемо.

6.4. По определению: $S = v/\omega^2 l$, следовательно, $v = S l \omega^2$. Рассмотрим первый случай. В начальный момент времени проба находится в воде, на расстоянии 5 см от центра вращения. И значение коэффициента седиментации совпадает с данным в условии, при погружении пробы в глубь пробирки плотность среды увеличивается и коэффициент седиментации принимает вид:

$$S_{эф} = S_{нач} \cdot \left(\frac{\delta \rho_{эф}}{\delta \rho_{нач}} \right) = 14 \cdot 10^{-13} \cdot \left(\frac{1600 - (12\,500 \cdot l + 375)}{1600 - 1000} \right) =$$

$= 4 \cdot 10^{-13} \cdot (2,04 - 20,83l) \approx 29 \cdot 10^{-13} \cdot (1 - 10l)$ с учетом зависимости плотности раствора от расстояния до центра ротора (в м!!!). Подставим полученное соотношение в выражение для скорости седиментации:

$$v \approx 29 \cdot 10^{-13} \cdot (1 - 10l) l \omega^2 = 29 \cdot 10^{-13} \cdot l \omega^2 (1 - 10l) (\text{м}/\text{с}).$$

Нетрудно видеть, что скорость движения молекул белка в описанных условиях имеет квадратичную зависимость от расстояния от центра ротора. Заменой $L = 100 \cdot (l - 0,05)$ из полученного уравнения можно получить искомую зависимость. Второй случай полностью аналогичен первому, с той лишь разницей, что коэффициент седиментации будет иметь отрицательное значение и проба белка будет флотировать.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Важнейшие физические постоянные

Постоянная	Обозначение	Величина в системе СИ
Скорость света в вакууме	c	$2,99792458 \cdot 10^8 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$
Диэлектрическая проницаемость вакуума (электрическая постоянная)	ϵ_0	$8,85418782 \cdot 10^{-12} \text{ Ф}\cdot\text{м}^{-1}$
Магнитная проницаемость вакуума (магнитная постоянная)	μ_0	$1,2566 \cdot 10^{-6} \text{ Гн}\cdot\text{м}^{-1}$
Элементарный заряд	e	$1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Масса покоя электрона	m_e	$9,109534 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Масса покоя протона	m_p	$1,6726485 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса покоя нейтрона	m_n	$1,6749543 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Постоянная Фарадея	F	$9,648456 \cdot 10^4 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана	k	$1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}$
Постоянная Планка	h	$6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$
Постоянная Планка	$\hbar = h/2\pi$	$1,054589 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$
Постоянная Ридберга	R_∞	$1,097373177 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$
Постоянная газовая	R	$8,31441 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
Постоянная гравитационная	G	$6,6720 \cdot 10^{-11} \text{ Н}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-2}$
Радиус Бора (первый)	a_0	$5,2917706 \cdot 10^{-11} \text{ м}$
Магнетон Бора	μ_B	$9,274078 \cdot 10^{-24} \text{ Дж}\cdot\text{Тл}^{-1}$
Ядерный магнетон	μ_N	$5,050824 \cdot 10^{-27} \text{ Дж}\cdot\text{Тл}^{-1}$
Магнитный момент электрона	μ_e	$9,284832 \cdot 10^{-24} \text{ Дж}\cdot\text{Тл}^{-1}$
Магнитный момент протона	μ_p	$1,410617 \cdot 10^{-26} \text{ Дж}\cdot\text{Тл}^{-1}$
Число Авогадро	N_A	$6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Объем 1 моля идеального газа при нормальных условиях	V_0	$22,4183 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3\cdot\text{моль}^{-1}$
Нормальное ускорение свободного падения	g	$9,80665 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$

Единицы измерения физических величин

Величина		Единица		
наименование	размерность	наименование	обозначение	
			русское	междуна.
<i>1. Основные единицы</i>				
Длина		метр	м	m
Масса		килограмм	кг	kg
Время		секунда	с	s
Сила электрического тока		ампер	А	A
Термодинамическая температура		кельвин	К	K
Сила света		кандела	кд	cd
Количество вещества		моль	моль	mol
<i>2. Дополнительные единицы</i>				
Плоский угол		радиан	рад	rad
Телесный угол		стерадиан	ср	sr
<i>3. Производные единицы пространства и времени</i>				
Площадь	m^2	квадратный метр	m^2	m^2
Объем	m^3	кубический метр	m^3	m^3
Скорость	$m \cdot c^{-1}$	метр в секунду	м/с	m/s
Ускорение	$m \cdot c^{-2}$	метр на секунду в квадрате	м/с ²	m/s ²
Частота периодического процесса	c^{-1}	герц	Гц	Hz
Угловая скорость	c^{-1}	радиан в секунду	рад/с	rad/s
Угловое ускорение	c^{-2}	радиан на секунду в квадрате	рад/с ²	rad/s ²
Волновое число	m^{-1}	метр в минус первой степени	рад/м	rad/m

Продолжение →

Величина		Единица		
наименование	размерность	наименование	обозначение	
			русское	междуна.
<i>4. Производные единицы механических величин</i>				
Плотность	$\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	килограмм на кубический метр	$\text{кг}/\text{м}^3$	kg/m^3
Удельный объем	$\text{м}^3\cdot\text{кг}^{-1}$	кубический метр на килограмм	$\text{м}^3/\text{кг}$	m^3/kg
Сила, вес	$\text{м}\cdot\text{кг}\cdot\text{с}^{-2}$	ньютон	Н	N
Удельный вес	$\text{М}^{-2}\cdot\text{кг}\cdot\text{с}^{-2}$	ньютон на кубический метр	$\text{Н}/\text{м}^3$	N/m^3
Момент силы	$\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{с}^{-2}$	ньютон-метр	Н·м	N·m
Давление	$\text{м}^{-1}\cdot\text{кг}\cdot\text{с}^{-2}$	паскаль	Па	Pa
Поверхностное натяжение	$\text{кг}\cdot\text{с}^{-2}$	ньютон на метр	Н/м	N/m
Работа, энергия	$\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{с}^{-2}$	джоуль	Дж	J
Мощность	$\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{с}^{-3}$	ватт	Вт	W
Динамическая вязкость	$\text{м}^{-1}\cdot\text{кг}\cdot\text{с}^{-1}$	паскаль-секунда	Па·с	Pa·s
Кинематическая вязкость	$\text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}$	квадратный метр на секунду	$\text{м}^2/\text{с}$	m^2/s
<i>5. Производные единицы электрических и магнитных величин</i>				
Плотность электрического тока	$\text{м}^{-2}\cdot\text{А}$	ампер на квадратный метр	$\text{А}/\text{м}^2$	A/m^2
Количество электричества, электрический заряд	$\text{с}\cdot\text{А}$	кулон	Кл	C
Электрический момент диполя	$\text{м}\cdot\text{с}\cdot\text{А}$	кулон-метр	Кл·м	C·m
Электрическое напряжение, электрический потенциал, электродвижущая сила	$\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{с}^{-3}\cdot\text{А}^{-1}$	вольт	В	V
Напряженность электрического поля	$\text{м}\cdot\text{кг}\cdot\text{с}^{-3}\cdot\text{А}^{-1}$	вольт на метр	В/м	V/m

Величина		Единица		
наименование	размерность	наименование	обозначение	
			русское	междуна.
Электрическая емкость	$M^{-2} \cdot кг^{-1} \cdot с^4 \cdot A^2$	фарад	Ф	F
Абсолютная диэлектрическая проницаемость	$m^{-3} \cdot кг^{-1} \cdot с^4 \cdot A^2$	фарад на метр	Ф/м	F/m
Электрическое сопротивление	$m^2 \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot A^{-2}$	ом	Ом	Ω
Электрическая проводимость	$M^{-2} \cdot кг^{-1} \cdot с^3 \cdot A^2$	сименс	См	S
Магнитный поток	$m^2 \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot A^{-1}$	вебер	Вб	Wb
Напряженность магнитного поля	$m^{-1} \cdot A$	ампер на метр	A/м	A/m
Индуктивность	$m^2 \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot A^{-2}$	генри	Гн	H
Магнитная индукция	$кг \cdot с^{-2} \cdot A^{-1}$	тесла	Тл	T
<i>6. Производные единицы тепловых величин</i>				
Количество теплоты, термодинамический потенциал	$m^2 \cdot кг \cdot с^{-2}$	джоуль	Дж	J
Теплоемкость	$m^2 \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot K^{-1}$	джоуль на кельвин	Дж/К	J/K
Энтропия	$m^2 \cdot кг \cdot с^{-2} \cdot K^{-1}$	джоуль на кельвин	Дж/К	J/K
Удельная теплоемкость	$m^2 \cdot с^{-2} \cdot K^{-1}$	джоуль на килограмм-кельвин	Дж/(кг·К)	J/(kg·K)
Теплопроводность	$m \cdot кг \cdot с^{-3} \cdot K^{-1}$	ватт на метр-кельвин		
<i>7. Производные единицы световых величин</i>				
Световой поток	кд	люмен	лм	lm
Освещенность	$m^{-2} \cdot кд$	люкс	лк	lx
Яркость	$m^{-2} \cdot кд$	канделла на квадратный метр	кд/м ²	cd/m ²
Поверхностная плотность потока энергии	$кг \cdot с^{-3}$	ватт на квадратный метр	Вт/м ²	W/m ²

Продолжение →

Величина		Единица		
наименование	размерность	наименование	обозначение	
			русское	междуна.
Энергетическая сила света	$\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{с}^{-3}$	ватт на стерадиан	Вт/ср	W/sr
<i>8. Производные единицы величин в области ионизирующих излучений</i>				
Энергия ионизирующего излучения	$\text{м}^2\cdot\text{кг}\cdot\text{с}^{-2}$	джоуль	Дж	J
Доза излучения	$\text{м}^2\cdot\text{с}^{-2}$	джоуль на килограмм	Дж/кг	J/kg
Интенсивность излучения	$\text{кг}\cdot\text{с}^{-3}$	ватт на квадратный метр	Вт/м ²	W/m ²
Поглощенная доза излучения	$\text{м}^2\cdot\text{с}^{-2}$	грэй	Гр	Gy
Эквивалентная доза излучения	$\text{м}^2\cdot\text{с}^{-2}$	зиверт	Зв	Sv
Мощность поглощенной дозы	$\text{м}^2\cdot\text{с}^{-3}$	грэй в секунду	Гр/с	Gy/s

Перевод некоторых единиц в единицы системы СИ

Величина	Название единицы	Обозначение единицы	Значение в единицах СИ
Длина	микрон		10^{-6} м
	ангстрем	Å	10^{-10} м
	Время	минута	мин
	час	ч	3600 с
	сутки	сут	86400 с
Плоский угол	градус	°	$\pi/180$ рад = $1,745\cdot 10^{-2}$ рад
	минута	'	$\pi/10800$ рад = $2,909\cdot 10^{-4}$ рад
	секунда	''	$\pi/6480000$ рад = $4,848\cdot 10^{-6}$ рад
Объем	литр	л	10^{-3} м ³

Величина	Название единицы	Обозначение единицы	Значение в единицах СИ
Сила	дина	дин	10^{-5} Н
Давление	атмосфера	атм	$1,0132 \cdot 10^5$ Па
	миллиметр водного столба	мм вод. ст.	9,80665 Па
	миллиметр ртутного столба	мм рт. ст.	133,322 Па
	бар	бар	10^5 Па
Работа, энергия	эрг	эрг	10^{-7} Дж
	киловатт-час	кВт·ч	$3,6 \cdot 10^6$ Дж
	калория	кал	4,184 Дж
	электронвольт	эВ	$1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж
Динамическая вязкость	пуаз	П	0,1 Па·с
Кинематическая вязкость	стокс	Ст	10^{-4} м ² /с
Магнитная индукция	гаусс	Гс	10^{-4} Тл
Напряженность магнитного поля	эрстед	Э	$10^3/4\pi$ А/м = 79,58 А/м

Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц и их наименований

Множитель, на который умножается единица	Приставка	Обозначение	
		русское	международное
10^{15}	пета	П	P
10^{12}	тера	Т	T
10^9	гига	Г	G
10^6	мега	М	M

Продолжение →

Множитель, на который умножается единица	Приставка	Обозначение	
		русское	международное
10^3	кило	к	k
10^2	гекто	г	h
10	дека	да	da
10^{-1}	деци	д	d
10^{-2}	санти	с	c
10^{-3}	милли	м	m
10^{-6}	микро	мк	μ
10^{-9}	нано	н	n
10^{-12}	пико	п	p
10^{-15}	фемто	ф	f
10^{-18}	атто	а	a

Единицы энергии

	Джоуль	Эрг	Калория	Электрон-вольт
Джоуль	1	10^7	0,239	$6,242 \cdot 10^{18}$
Эрг	10^{-7}	1	$2,39 \cdot 10^{-8}$	$6,242 \cdot 10^{25}$
Калория	4,184	$4,184 \cdot 10^7$	1	$2,612 \cdot 10^{19}$
Электрон-вольт	$1,6021 \cdot 10^{-19}$	$1,6021 \cdot 10^{-12}$	$0,3829 \cdot 10^{-19}$	1

Физические характеристики некоторых растворителей

Вещество	Формула	M	$\rho \cdot 10^{-3}$	μ	ϵ	n
Ацетон	C_3H_6O	58,1	0,79	2,88	20,7	1,3587
Бензол	C_6H_6	78,1	0,879	0	2,3	1,5011
Вода (25 °С)	H_2O	18,02	0,997	1,85	78,5	1,3329
Диметилсульфоксид (ДМСО)	C_2H_6SO	78,1	1,096	3,96	46,7	1,4773

Вещество	Формула	М	$\rho \cdot 10^{-3}$	μ	ε	n
Диоксан	$C_4H_8O_2$	88,1	1,028	0,45	2,2	1,4203
Метанол	CH_4O	32,0	0,787	1,70	32,7	1,3265
Пиридин	C_5H_5N	79,1	0,978	2,2	12,4	1,5075
Формаид	CH_3ON	45,0	1,133	3,73	109	1,4475
Хинолин	C_9H_7N	129,2	1,098	2,2	9,0	1,6293
Хлороформ	$CHCl_3$	119,4	1,480	1,01	4,8	1,4429
Циклогексан	C_6H_{12}	84,2	0,774	0	2,0	1,4235
Этанол	C_2H_6O	46,1	0,785	1,69	24,5	1,3594

M — молярная масса (Да); ρ — удельная плотность ($kg \cdot m^{-3}$); μ — дипольный момент (Д); ε — диэлектрическая проницаемость; n — коэффициент преломления.

Растворимость газов в воде. Коэффициенты Бунзена (α)

Температура, °C	O ₂	H ₂	N ₂	CO ₂
0	0,049	0,021	0,021	1,713
5	0,043	0,020	0,021	1,424
10	0,038	0,020	0,017	1,194
15	0,034	0,019	0,015	1,019
20	0,031	0,018	0,014	0,878
25	0,028	0,018	0,013	0,759
30	0,026	0,017	0,013	0,665
35	0,024	0,017	0,012	0,592
37	0,024	0,017	0,012	0,567
38	0,023	0,017	0,012	0,550
40	0,023	0,016	0,011	0,530
45	0,022	0,016	0,011	0,479
50	0,021	0,016	0,011	0,436

Коэффициент Бунзена — это объем газа (мл), приведенный к 0 °C и давлению 760 мм рт. ст., растворяющийся в 1 мл воды.

*Термодинамические характеристики
некоторых веществ и ионов*

Вещество	ΔH° (кДж/моль)	ΔG° (кДж/моль)	ΔS° (кДж/(моль·К))
CO ₂	-393,5	-394,4	213,64
CO	-110,52	-137,27	197,91
CaCl ₂	-794,96	-750,19	113,81
Ca ²⁺	-542,96	-553,04	-55,23
Fe ²⁺	-87,86	-84,94	-113,39
Fe ³⁺	-47,70	-10,54	-293,30
H ₂	0	0	130,59
H ⁺	0	0	0
OH ⁻	-229,94	-157,30	-10,54
H ₂ O	-285,84	-237,19	69,94
KCl	435,87	-408,33	82,68
K ⁺	-251,21	-282,28	102,5
MgCl ₂	-641,83	-592,33	89,54
Mg ²⁺	-461,96	-456,01	-117,99
NaCl	-411,0	-384,03	72,38
Na ⁺	-239,66	-261,87	60,25
O ₂	0	0	205,03
HPO ₄ ²⁻	-1298,71	-1094,12	-35,98
Аденин C ₅ H ₅ N ₅	97,07	-300,41	151,04
L-Аланин C ₃ H ₇ O ₂ N	-562,75	-370,20	129,20
L-Аргинин C ₆ H ₁₄ O ₂ N ₄	-621,74	-656,89	250,62
Креатин C ₄ H ₉ O ₂ N ₃	-536,47	-264,01	189,54
Этанол C ₂ H ₅ OH	-276,98	-174,18	161,04
D-Глюкоза C ₆ H ₁₂ O ₆	-1274,45	-910,56	212,13
Глицин C ₅ H ₅ O ₂ N	-537,23	-377,69	103,51
Пировиноградная кислота C ₃ H ₄ O ₃	-607,62	-486,60	179,91
Сахароза C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	-2221,70	-1544,31	360,24

Изменение стандартной свободной энергии ΔG° при $\mu H = 7$ и $T = 25^\circ C$ для некоторых реакций гидролиза фосфатных соединений

Реакция	ΔG° (кДж/моль)
1,3-дифосфоглицерат \rightarrow 3-фосфоглицерат + P_i	-56,9
аденозиндифосфат \rightarrow аденозинфосфат + P_i	-30,5
аденозинтрифосфат \rightarrow аденозиндифосфат + P_i	-30,5
аденозинтрифосфат \rightarrow аденозинфосфат + пиродифосфат	-33,5
глицерол-1-фосфат \rightarrow глицерин + P_i	-9,2
глюкозо-1-фосфат \rightarrow глюкоза + P_i	-20,9
глюкозо-6-фосфат \rightarrow глюкоза + P_i	-13,8
креатинфосфат \rightarrow креатин + P_i	-43,0
пиродифосфат \rightarrow 2 P_i	-27,6
фосфоенолпируват \rightarrow пируват + P_i	-61,9
фруктозо-6-фосфат \rightarrow фруктоза + P_i	-15,8

Константы диссоциации слабых кислот и слабых оснований при $25^\circ C$

Вещество	K_a	pKa
<i>Кислоты</i>		
HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,40
H_2CO_3	$4,2 \cdot 10^{-7}$	6,38
	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,13
	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	$4,8 \cdot 10^{-13}$	12,38
CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,76

Продолжение \curvearrowright

Вещество	Ka	pKa
НСООН	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
<i>Основания</i>		
гидроксид аммония	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
анилин	$3,8 \cdot 10^{-10}$	9,42
креатин	$1,92 \cdot 10^{-11}$	10,72

Радиусы гидратированных ионов (r) и энергии гидратации некоторых ионов

Ион	r (Е)	ΔH° (кДж/моль)
H ⁺	-	-1124,4
Li ⁺	0,60	-547,6
Na ⁺	0,95	-438,9
K ⁺	1,33	-355,3
Rb ⁺	1,48	-330,2
Cs ⁺	1,69	-296,8
Mg ²⁺	0,65	-1989,7
Ca ²⁺	0,99	-1659,5
Sr ²⁺	1,13	1513,2
Ba ²⁺	1,35	1371,0
Mn ²⁺	0,80	-1914,4
Co ²⁺	0,74	-2098,4
Zn ²⁺	0,74	2110,9
F ⁻	1,36	-476,5
Cl ⁻	1,81	-342,8
Br ⁻	1,95	-330,2
I ⁻	2,16	-271,7

*Подвижности (μ) и коэффициенты диффузии (D) ионов
в воде при 25°С*

Ион	μ (10^{-4} (см/с)/(В/см))	D (10^{-5} см ² /с)
H ⁺	36,25	9,31
Li ⁺	4,01	1,03
Na ⁺	5,19	1,33
K ⁺	7,62	1,96
Rb ⁺	8,06	2,07
Cs ⁺	8,01	2,06
Tl ⁺	7,74	1,98
NH ₄ ⁺	7,52	1,96
CH ₃ NH ₃ ⁺	6,08	1,56
TMA ⁺	4,65	1,19
TEA ⁺	3,39	0,87
Mg ²⁺	2,75	0,71
Ca ²⁺	3,08	0,79
Sr ²⁺	3,08	0,79
Ba ²⁺	3,30	0,85
F ⁻	5,74	1,47
Cl ⁻	7,92	2,03
Br ⁻	8,09	2,08
I ⁻	7,96	2,04
NO ₃	7,41	1,90
Ацетат	4,24	1,09
SO ₄ ²⁻	4,15	1,06

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы E° компонентов дыхательной цепи (n — число электронов)

Окислитель	↔	Восстановитель	n	E° , В
Ферредоксин (Fe^{3+}) + e^{-}	↔	Ферредоксин (Fe^{2+})	1	-0,432
$H + e^{-}$	↔	(1/2) H_2	1	-0,421
НАДФ ⁺ + 2 H^{+} + 2 e^{-}	↔	НАДФ·H + H^{+}	2	-0,324
НАД ⁺ + 2 H^{+} + 2 e^{-}	↔	НАД·H + H^{+}	2	-0,320
Пируват + 2 H^{+} + 2 e^{-}	↔	Лактат ⁻	2	-0,185
Цитохром b (Fe^{3+}) + e^{-}	↔	Цитохром b (Fe^{2+})	1	+0,030
Цитохром c (Fe^{3+}) + e^{-}	↔	Цитохром c (Fe^{2+})	1	+0,254
Цитохром a (Fe^{3+}) + e^{-}	↔	Цитохром a (Fe^{2+})	1	+0,290
Цитохром f (Fe^{3+}) + e^{-}	↔	Цитохром f (Fe^{2+})	1	+0,365
Цитохром a_3 (Fe^{3+}) + e^{-}	↔	Цитохром a_3 (Fe^{2+})	1	+0,385
$Fe^{3+} + e^{-}$	↔	Fe^{2+}	1	+0,771
(1/2) O_2 + 2 H^{+} + e^{-}	↔	H_2O	2	+0,816

Параметры α -спиралей и β -структур полипептидных цепей и белков

Конформация полипептидной цепи	n	d, нм	Δd , нм	f, нм	φ	ψ
Правая α -спираль	3,6	0,540	0,15	0,23	-57°	-47°
π -спираль	4,3	0,484	0,11	0,28	—	—
Плоская антипараллельная β -структура	2,0	—	0,34	—	-139°	+135°
Плоская параллельная β -структура	2,0	—	0,32	—	-119°	+113°

n — количество аминокислотных остатков на виток спирали; *d* — виток спирали; Δd — смещение на один аминокислотный остаток; *f* — радиус спирали; φ и ψ — торсионные углы.

Спектральные характеристики органических соединений (20°С)

Вещество	Растворитель	Поглощение		Флуоресценция		
		λ_{max} , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$, моль \cdot л $^{-1}$	λ_{max} , нм	φ	τ , нс
<i>1. Природные хромофоры</i>						
Триптофан	Вода (рН = 7)	280	5,6	350	0,20	2,6
Тирозин	Вода (рН = 7)	275	1,28	303	0,14	3,6
Фенилаланин	Вода (рН = 7)	257	0,19	282	0,04	6,4
Аденин	Вода (рН = 7)	260	13,4	365	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,009
Гуанин	Вода (рН = 7)	275	8,1	329	$3 \cdot 10^{-4}$	0,02
Цитозин	Вода (рН = 7)	267	6,1	313	$0,8 \cdot 10^{-4}$	0,0009
Урацил	Вода (рН = 7)	260	9,5	308	$0,4 \cdot 10^{-4}$	0,014
Тимин	Вода (рН = 7)	264,5	7,9	320	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0015
Хлорофилл <i>a</i>	Ацетон	662	90	669	0,30	—
<i>2. Коферменты и витамины</i>						
НАД-П	Вода (рН = 7)	340	6,2	470	0,019	0,40
Рибофлавин (витамин В ₂)	Вода (рН=7)	457	—	530	0,25	10
Ретинол (витамин А)	Этанол	327	—	510	0,03	0,73
Ретиналь	Вода (рН=7)	498	42	—	—	—
Пиридоксин (витамин В ₆)	Вода (рН=7)	324	—	390	0,03	0,7
Токоферол (витамин Е)	Этанол	295	—	340	—	—
<i>3. Флуоресцентные зонды и метки</i>						
<i>Для исследования ДНК</i>						
этидий бромид (неко-валентно связанный с ДНК)		515	3,8	600	—	26,5
акрифлавин	Вода	450	—	510	—	—
акридиновый оранжевый						
— мономерная форма	Вода	494	56	530	—	2
— димерная форма	Вода	465	—	640	—	20

Продолжение →

Вещество	Растворитель	Поглощение		Флуоресценция		
		λ_{\max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-5}$, моль \cdot л $^{-1}$	λ_{\max} , нм	φ	τ , нс
<i>Для определения мембранного потенциала</i>						
мероцианин 540	Этанол	560	—	580	—	—
цианиновый краситель diS-C ₃ -(5)	Этанол	622	—	670	—	—
оксооловый краситель OX-VI	Этанол	600	—	630	—	—
<i>Для определения pH</i>						
флуоресцеин	0,01 н раствор КОН в этаноле	499	92,3	535	0,97	4,5
8-окси-1,3,6-пирентри-сульфоновая кислота	0,01 н раствор КОН в этаноле	464	—	509	—	—
<i>Для определения цитоплазматического Ca²⁺</i>						
квин-2	Вода (без Ca ²⁺)	365	6	492	0,14	
	Вода (0,1 ммоль Ca ²⁺)	339	—	492	0,03	—
фура-2	Вода (без Ca ²⁺)	362	33	512	0,23	—
	Вода (0,1 ммоль Ca ²⁺)	335	—	505	0,49	
индо-1	Вода (без Ca ²⁺)	349	34	485	0,38	—
	Вода (0,1 мМ Ca ²⁺)	331	—	410	0,56	—
<i>4. Калибровочные индикаторы</i>						
антрацен	Этанол	370	6,6	380	0,28	5,5
нафталин		220	95,5	330	0,12	—
родимин В		—	—	625	0,73	—
индол	Вода	278	5,5	350	0,42	4,1–4,8

Учебное издание

А. А. Бульчев, Д. В. Зленко, П. М. Красильников,
А. В. Локтюшкин, О. Г. Лунева, П. А. Мамонов,
С. И. Погосян, Г. Ю. Ризниченко, Л. Д. Терлова,
П. В. Фурсова, А. А. Черкашин, А. О. Шумарина

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО БИОФИЗИКЕ

Учебное пособие

под редакцией А. Б. Рубина

Зав. ред. *Игнатова Е. С.*

Ведущий редактор *Климкин М. С.*

Корректор *Юрьева В. И.*

Художник *Анисимова О. В.*

Компьютерная верстка *Краснощекова Н. М.*

Директор издательства *Чепыжов В. В.*

ISBN 978-5-98227-724-4



Подписано в печать 12.01.2010.

Формат 60×84/16. Бумага офсетная.

Гарнитура «Петербург». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 10,69. Тираж 500 экз. Заказ № Т-051.

ООО «Издательство «КДУ», 119234, г. Москва, а/я 587

Тел./факс: (495) 939-57-32, 939-44-91

E-mail: kdu@kdu.ru. [Http://www.kdu.ru](http://www.kdu.ru).

89-00

Отпечатано в типографии КДУ

Тел./факс: (495) 939-44-91

E-mail: press@kdu.ru.