

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ ДЕПАРТМАН ЗА ФИЗИКУ



Драган Р. Тодоровић

Солитонски транспорт енергије у нехомогеном линеарном полимерном ланцу

- докторска дисертација -

Нови Сад, 2010. година

Предговор

Теоријска истраживања солитона у физици кондензованог стања материје су веома актуелна о чему сведоче и бројни оригинални научни радови који су објављени до сада. Такође, на ову тему су организоване бројне научне конференције.

У овој дисертацији су, нумеричким методама, испитана својства солитонских стања у једнодимензионалним периодичним структурама. Ова побуђења описана су системом куплованих нелинеарних диференцијално-диференцних једначина. У већини теоријских прилаза овај систем се третира у тзв. континуалној апроксимацији модела руског физичара А.С. Давыдов-а, који је он увео 1973. године и применио на неке реалне биолошке системе (α -спиралне беланчевине, нуклеинске киселине, полимере, ...) да би објаснио транспорт енергије и наелектрисања у биолошким структурама.

Истраживања у овој дисертацији су карактеристична по томе што се у раду, нумеричким путем, анализира стабилност солитона у једнодимензионалним полимерним ланцима, како хомогеним, тако и нехомогеним. Посебна пажња је посвећена анализи екситон-фонон интеракције и њеном утицају на формирање, односно стабилност и динамику солитона у овим системима. Значајно је истаћи да се у овом прилазу добијају квалитативно и квантитативно нови и интересантни резултати са веома богатом физиком. Такође је указано на то да би ова истраживања могла да послуже као добра основа приликом изучавања механизма преноса енергије у биолошким системима као и описа неких биолошких појава и процеса на микроскопском нивоу. Резултати истраживања презентовани у овој дисертацији објављени су у међународним и домаћим часописима из физике.

Аутор користи прилику да се захвали колегама са Катедре за теоријску физику Департмана за физику ПМФ-а у Новом Саду, на помоћи приликом израде ове дисертације.

Крагујевац, Нови Сад 27. март 2010. Драган Р. Тодоровић

Садржај

Π	[редг	овор	2
У	вод и	и идеја рада	5
1	Бела	анчевине као моделни систем за пренос	
	ене	ргије у биолошким системима	7
	1.1	Аминокиселине и беланчевине	10
		1.1.1 Аминокиселине	11
		1.1.2 Стереохемија аминокиселина	13
		1.1.3 Диполарна природа аминокиселина	15
	1.2	Беланчевине и њихова структура	16
		1.2.1 Примарна структура беланчевина	18
		1.2.2 Другостепена структура беланчевина	20
2	Мог	ући механизми преноса енергије у молекуларним ланцима	23
	2.1	Екситони у периодичним једнодимензионим молекуларним стру-	
		ктурама	24
	2.2	Улога екситона у транспорту енергије дуж ланца	28
	2.3	Давидовљев солитонски модел транспорта енергије у молеку-	
		ларним ланцима	32
		2.3.1 Упоредне особине солитона и екситона	39
		2.3.2 Солитони у полимерном ланцу са примесама	41
	2.4	Хамилтонијан система са примесом	42
	2.5	Динамичке једначине солитонских таласа у ланцу са примесама	43
3	Нум	еричка анализа система диференцно-диференцијалних јед-	
	нач	ина и могућност креирања солитона	45
	3.1	Поставке нумеричког експеримента	48
	3.2	Екситонски таласи	50
	3.3	Креирање и динамика солитона	55
		3.3.1 Неидеалан линеарни полимерни ланац	59
	3.4	Утицај екситон-фонон интеракције на понашање солитона у	
		полимерном ланцу	61
		3.4.1 Иделни полимерни ланац	62
		3.4.2 Неиделни полимерни ланац	66

Закључак		
А Прилог		
А.1 Терцијарна (трећестепена) структура беланчевина	73	
А.2 Четворостепена структура беланчевина	74	
Б Прилог		
Литература		

Увод и основна идеја рада

Овај рад је посвећен теоријском изучавању улоге солитона у транспорту енергије у квазиједнодимензионалним ланцима са примесом. Значај ове проблематике базира се на чињеници да се многе физичке појаве могу описати и објаснити у оквиру теорије нелинеарних побуђења, односно солитонске теорије. Добро је познато да се солитонски механизам последњих деценија веома интензивно користи за објашњење транспорта енергије и наелектрисања у високопроводним органским солима и полимерима. Такође се сматра да се овим механизмом могу описати транспортне карактеристике биолошких система чији су конституенти тзв. α -спиралне белачевине. На тај начин се у теоријском опису ових система могу искористити веома ефикасне и моћне, већ постојеће и развијене, методе теоријске физике кондензованог стања материје. У физици кондензованог стања се широко користе представе о елементарним побуђењима и квазичестицама разне врсте. На пример, фонони - кванти нормалних осцилација атома (молекула) у кристалима, екситони - кванти колективних осцилација наелектрисања (валентних електрона) у чврстим телима (оптичке ексцитације).

Горе поменута елементарна побуђења се описују монохроматским таласима. Строго гледано, монохроматски талас има бесконачно протезање и не може преносити енергију и информацију. То могу само побуђења која су локализована у некој области простора и простиру се неком коначном брзином. Таква побуђења називају се таласни пакети и они су образовани од великог броја монохроматских таласа.

Међутим, у многим срединама брзина простирања монохроматских таласа зависи од таласне дужине и такве средине називају се дисперзионим. При премештању таласног пакета у таквим срединама различите монохроматске компоненте које га чине се крећу различитим брзинама. Као резулат тога долази до расплињавања таласног пакета током времена. Овај ефекат представља суштински недостатак при преносу енергије побуђењима овог типа. Други недостатак је то што при свом кретању таласни пакет губи енергију тако што је предаје атомима и молекулима који осцилују и тиме загрева средину.

Последњих неколико деценија лансирана је идеја да идеално преношење вибрационих побуђења, електрона и слично, у кондензованим срединама се може реализовати у облику уједињених таласа, који се кратко називају *солитонима* (поларонима). Управо ће овај концепт и бити детаљно анализиран и у овој дисертацији.

Идеја да теоријска физика треба да послужи за разумевање биолошких система и њихових феномена резултат је све већег прожимања различитих научних дисциплина. То прожимање научних дисциплина је један од основних смерова и разлог бурног развоја савремене науке. Овај тренд је убрзан и због најновијих достигнућа и продора у биологији, хемији и теоријској физици. Верује се да методе теоријске физике могу послужити као основа за разумевање феномена и у веома сложеним системима као што су они биолошки.

Дисертација се састоји од кратког увода, затим следе три главе, закључка, прилога и литературе.

У уводном делу истакнуте је основна идеја ових истраживања и укратко је описан садржај дисертације. Прва глава има уводни карактер и у њој су дате опште карактеристике беланчевина које су интересантне са становишта физике. Указано је на значај транспортних процеса, са аспекта физике, тј. транспорта енергије кроз *α*-спиралне беланчевине, нуклеинске киселине итд.

У другој глави описан је теоријски солитонски модел руског физичара А.С. Давыдов-а, који лежи у основи транспорта енергије у једнодимензионалном ланцу, хомогеном и нехомогеном. Такође су дате и одговарајуће купловане нелинеарне диференцијално-диференцие једначине које су детаљно нумерички анализиране и наредној глави.

У трећој глави, нумеричким методама, анализиране су наведене нелинеарне једначине за различите параметре система. Резултати нумеричих анализа приказани су графички. На основу добијених резултата указано је на могућу улогу солитона у транспортним процесима у реалним физичким системима. Такође је истакнуто да би ова истраживања могла бити од помоћи приликом разумевања механизма транспорта енергије у неким биолошким системима који су састављени од квазиједнодимензионалних ланаца у којима могу постојати и дефекти. Резултати ових истраживања објављени су у међународним часописима.

На крају је дат закључак са кратким прилозима и наведена је веома ефикасна литература. Глава I

1. Беланчевине као моделни систем за пренос енергије у биолошким системима

Једно од централних питања биоенергетике гласи: одакле потиче висока ефикасност преноса енергије електрона и протона у области једног (макро) молекула и између молекула. Навешћемо само неке примере велике ефикасности преноса наелектрисања, енергије и информација у биосистемима на значајне раздаљине: транспорт електрона у ланцу, пренос електрона у системима за фотосинтезу; транспорт електрона у систему фермента респираторног ланца митохондрије итд.

Теоријска истраживања преноса енергије и наелектрисања у биолошким системима, који су окружени водом, нужно води значајним упрошћењима и моделирањима.

Механизам ефикасног преноса енергије у дугачким полимерним ланцима још увек није до краја разјашњен. Постоје разни приступи на молекуларном нивоу. Руски физичар Александар Сергеевич Давыдов предложио је механизам у коме долази до локализације и транспорта вибрационе енергије у беланчевинама [1].

Тај механизам се састоји у томе да колективне екситације система –екситони, интерагују са осцилацијама мономерних јединица полимерног ланца (фононима). Под одређеним условима долази до аутолокализације ове енергије која као усамљени талас (Solitary Wave) путује кроз полимерни ланац. Тај усамљени талас има особине солитона.

Појам **солитон** у научну литературу увели су N.J. Zabusky i M.D. Kruskal [3]. У свом раду они су истакли посебне особине једне класе решења таласних једначина. Ти таласи (солитони) поседују следеће особине: **a**) простиру се кроз систем, у коме су настали, без дисперзије и дисипације не мењајући облик јако дуго; **б**) приликом судара два солитона не долази до интеракције између солитона. Они пролазе један кроз други не мењајући своје форме. Једино, евентуално, може доћи до фазног помака.

Идеју аутолокализације први пут је увео Л.Д. Ландау [4] приликом проучавања кретања електрона у кристалној решетки. Идеја се састоји у следећем: електрон поларизује кристалну решетку при чему се његова енергија снижава. Ту идеју је даље, детаљније, разрадио С.И. Пекар [5, 6]. У својим радовима уводи појам **поларона** којим означава аутолокализован електрон захваћен деформацијом кристалне решетке. Даље, Н. Fröhlich даје једноставан хамилтонијан [7, 8] који постаје основа за теоријску анализу поларона. У њему је битан члан тзв. електрон-фонон интеракције, који доводи до креације комплексне квазичестице - поларона. Особине поларона проучавали су и други аутори, за неке детаље погледати референце [9, 10].



 $C_{лика}$ 1.1. Структура дела α -спиралне беланчевине. Испрекиданом линијом означен је један ланац.

Математичке моделе из теорије поларона применио је Давыдов у покушају да објасни транспорт енергије кроз α-спиралне беланчевине. Због тога постоји одређени степен конфузије, па се Давыдов-љеви солитони изједначавају са поларонским ефектом. Сличност је само у математичком апарату али не и природи физичког феномена. У моделу Давыдов-а вибрациона побуда C=O везе (**виброн**), која се налази у пептидној групи аминокиселинског остатка, интерагује са осцилацијама решетке. То доводи до аутолокализације ове енергије која се, као солитонски талас, преноси кроз систем. На месту аутолокализације долази до деформације решетке.

Први опис солитона дао је шкотски инжињер John Skot Rusell [11]. Он је посматрао кретање шлепа којег је, дуж уског канала, вукао пар коња. Уочио је, како каже, *велики усамљени талас* који се одвојио од прамца шлепа када се овај нагло зауставио. Маса воде покренута шлепом није се зауставила већ је наставила да се креће попримивши облик звона дужине око 10*m* а висине нешто веће од пола метра [12].

Ови таласи могу се, математички, описати помоћу нелинеарних парцијалних диференцијалних једначина. Прву такву једначину дао је Ј. Boussineq 1872. године [13], а другу D. J. Korteweg и G. de Vries 1895. године [14]. И једна и друга једанчина се користе за описивање простирања таласа на плиткој води. Карактеристична решења ових једначина су тзв. усамљени таласи (solitary wave) [15]. Они имају звонаст облик, крећу се константном брзином, а њихова амплитуда зависи од брзине таласа.

Најпознатије парцијалне диференцијалне једначине које дају солитонска решења су:

Sine Gordon-oba:

$$\ddot{\varphi} - \varphi_{xx} + \sin \varphi = 0,$$

затим једначина Korteweg de Vries-a:

$$\dot{\varphi} + 6\varphi\varphi_x + \varphi_{xxx} = 0,$$

и позната нелинеарна Shrödinger-ова једначина:

$$i\dot{\varphi} + 2\varphi|\varphi|^2 + \varphi_{xx} = 0.$$

На Слици 1.2. приказан је један усамљени талас (**солитон**) у једнодимензионалном полимерном ланцу (састоји се од 220 мономерних јединица) који је добијен нумеричком анализом система диференцијално-диференцних једначина.



Слика 1.2. Усамљени талас (солитон)

Са приложене слике се види да се форма насталог таласа, у посматраној једнодимензионалној полимерној структури, простире без промене облика и са константном амплитудом током времена.

1.1 Аминокиселине и беланчевине

У даљем раду ћемо углавном посматрати полимерни ланац, али ће се детаљи описа односити на беланчевине и зато овде дајемо њихов детаљан опис, више него што је уобичајено за рад из физике.

Беланчевине су најкрупнији и најсложенији од свих молекула који улазе у састав ћелија живих организама. Молекуларне масе беланчевина варирају од неколико десетина хиљада до неколико милиона Daltona (Dalton je молекуларна маса атома водоника).

Са физичке тачке гледишта, беланчевине представљају сложен макроскопски систем који се налази у неком окружењу. Према томе, на беланчевине можемо применити појам температуре, ентропије итд. Такође можемо увести и појмове елементарних колективних побуђења у квазиједнодимензионалном систему.

Беланчевине су, пре свега, један од састојака хране који су неопходни за развој организма. Оне такође улазе у састав структурних и везивних ткива (креатин, колаген) која представљају инертне компоненте живих организама, но, веома битне компоненте. Нпр. улазе у састав коже, косе, костију, итд.

Беланчевине, такође, катализују и регулишу многобројне процесе који се дешавају у организму, помоћу ензима и хормона. Ензими су основни учесници у процесу дељења беланчевина, које долазе у организам у виду хране, на мање структурне јединице - аминокиселине. Од тако добијених аминокиселина у организму се, уз помоћ ензима, синтетишу нове беланчевине које су неопходне организму.

Беланчевине су такође одговорне за ћелијско и унутарћелијско кретање. Оне остварују претварање хемијске енергије у механичку енергију код живих организама. Беланчевине заједно са липидима (мастима) обезбеђују активни пренос материје у ћелију и из ње. Неки молекули беланчевина имају важну имунолошку функцију у организму. Такође, сви рецептори органа, чула (вида, слуха, додира, укуса) су, по структури, беланчевина.

Основни задатак једне области физике који се назива биофизика бави се, између осталог, и беланчевинама тј. успостављањем везе између грађе беланчевина и њихових биолошких функција.

У наредном поглављу описаћемо аминокиселине као градивне јединице беланчевина, а затим ћемо укратко описати и структуру беланчевина. Неки релевантни детаљи у вези беланчевина биће дати у прилогу.

1.1.1 Аминокиселине

Аминокиселине се изводе из карбоксилних киселина заменом једног водониковог атома у угљоводоничном остатку-групом (амино групом). Према положају амино групе у односу на карбоксилну групу, аминокиселине се деле на α , β , γ и друге аминокиселине. Поред ове две функционалне групе аминокиселине могу садржати хидроксилну (алкохолну и фенолну), тиолну, сулфидну и друге. Отуда постоји велики број ових једињења али се у беланчевинама налази свега око двадесетак и то α -аминокиселина.

Дакле, α -аминокиселине се састоје од амино и карбоксилне групе, NH₂ и COOH. Оне су спојене са атомом угљеника и на доњој слици су означене са С_{α}. Хемијска формула α -аминокиселина се пише у облику структурне



или рационалне формуле

На основу састава групе R, аминокиселине се деле у три групе: неутралне (моноамино-монокарбоксилне), киселе (моноамино-дикарбоксилне) и базне (диамино-монокарбоксилне). Могућа је подела аминокиселина и по другим основама.

За аминокиселине се користе називи који указују или на порекло или на хемијску природу. Тако је аспарагин добио име по томе што је први пут изолован из аспарагуса, тирозин из сира (грчки $\tau \upsilon \rho o \sigma$, сир), валин се изводи из валеријанске киселине, итд. За све аминокиселине се могу извести системска имена али су она ретко у употреби.

Ради лакшег приказивања структуре пептида и беланчевина, за аминокиселине су уведени трословни или једнословни симболи који су дати у Табели 1.1 у Прилогу А.

Човек и многи други организми нису у стању да синтетишу све аминокиселине које изграђују беланчевине. Те аминокиселине се морају уносити храном и оне се називају есенцијалне аминокиселине. Оне су у Табели 1.1 означене звездицом (*). Њихов недостатак у организму може довести до разних обољења.

Примарни извори аминокиселина су биљке и бактерије. Оне су способне да их синтетишу из неорганских једињења азота (нитрата и нитрита). Хумусне бактерије које се налазе у корену биљака у стању су да за синтезу аминокиселина користе атмосферски азот.

Беланчевине, које се у организам унесу као храна, помоћу дигестивних ензима се хидролизују до слободних аминокиселина које организам даље користи за синтезу, себи неопходних, беланчевина или небеланчевинастих једињења као што су адреналин, тироксин и друга, или их метаболише – обезбеђујући на тај начин организму део енергије.

Осим α-аминокиселина, које учествују у синтези беланчевина, постоје и друге важне аминокиселине које служе као прекусори у синтези хормона, алкалоида, пигмената и других биомолекула. Неке од њих су интермедијарни производи у метаболичким процесима, као нпр. цитрулин и орнитин у синтези аргинина, неке се користе као лекови (нпр. **л-допа**) за лечење Паркинсове болести итд.

1.1.2 Стереохемија аминокиселина

На Слици 1.3. приказана је просторна структура два просторна изомера.¹

Изомерија може бити последица различитог начина међусобног везивања атома при изградњи молекула (изомери имају различите структурне формуле) или последица различитог просторног распореда атома у молекулу (изомери имају исту структурну а различите перспективне формуле). У првом случају је реч о структурној или конституционој изомерији, а у другом о просторној или стереоизомерији.

Постоји облик просторне изомерије где се структуре молекула односе као предмет и лик у огледалу, показују исте особине при интеракцији са симетричним објектима, а различите особине при интеракцији са несиметричним објектима. Ова врста изомерије назива се енантиомерија, а изомери се називају енантиомери или оптички антиподи. Енантиомери имају исте густине, тачке топљења и кључања, индексе преламања светлости, истом брзином реагују са симетричним молекулима, итд, а разликују се по томе што раван поларизоване светлости обрћу на супротне стране (за исти угао) и реагују различитом брзином са другим несиметричним молекулима. Енантиомер који раван поларизоване светлости обрће у смеру казаљке на сату обележава се као (+) или са Д (десноротирајући антипод), а онај који раван поларизације обрће у смеру супротном од казаљке на сату обележава се са (-) или Л (леворотирајући антипод).

Све α -аминокиселине које изграђују беланчевине, осим најједноставније - глицина, оптички су активне те обрћу раван равански поларизоване светлости у смеру супротном од смера казаљке на часовнику, тј. оне су Л-типа.

 α -аминокиселине изолеуцин, треонин, хидроксипролин и цистин имају по два хирална центра, па према томе постоје по два пара енантиомера ових једињења. Због специфичне структуре цистин се јавља у облику једног пара енантиомера и једног мезо облика.

¹Постоје органска једињења која се морају представити различитим структурним формулама иако им је молекулска формула иста, а то је због тога што постоји различит распоред атома у њиховом молекулу. Последица те разлике су различита физичка и хемијска својства једињења. Појава да једињења која имају исту молекулску масу, исту врсту и број атома имају различите особине, назива се *изомерија*.

Понекад, код једињења која садрже n хиралних центара, број стереоизомера не одговара броју 2^n . То се дешава због специфичне структуре молекула када се појављује неки од елемената симетрије па је молекул оптички неактиван. Најчешће је то раван симетрије, а она представља замишљену раван која дели молекул на два дела који се мећусобно односе као предмет и лик у огледалу.



Слика 1.3. Огледалска изомерија (енантиомерија) Л и Д аминокиселина

Густин би, због два хирална центра, требало да има четири (2^2) оптички активних стереоизомера. Међутим, два од та четири облика имају, због истоветне конституције на угљениковим атомима, раван симетрије која дели молекул на две половине које се односе као предмет и лик у огледалу, па су то идентични, оптички неактивни молекули. Код оваквих стереоизомера интеракција једне половине молекула са поларизованом светлошћу поништава се интеракцијом друге половине молекула са том светлошћу, тако да молекул као целина не показује оптичку активност. Према томе, број стереоизомера код цистина није четири, већ три. Овај трећи (оптички неактиван) облик назива се мезо облик и треба га разликовати од рацемске смеше која представља еквимоларну смешу енантиомера која је, такође, оптички неактивна, али се може разложити на оптичке антиподе.

Централни атом угљеника C_{α} назива се асиметричним атомом угљеника.

Када молекул садржи само један хирални угљеников атом онда има само један пар енантиомера тј. два оптичка антипода. Када молекул садржи више таквих угљеникових атома онда постоји 2^n стереоизомера (n - број хиралних центара), тј. 2^{n-1} оптичких антипода.

Он је ординарним везама (усмереним ка врховима тетраедра) повезан са четири атома или групама атома.

 α -аминокиселине које су стереохемијски различите имају различит укус. Нпр. Д-глутаминска киселина је без укуса а Л-глутаминска киселина има укус меса. Беланчевине које изграђују ћелијске зидове неких бактерија садрже и Д-аминокиселине, те су ензими човека и животиња који хидролизују беланчевине немоћни да их разложе. Извесни антибиотици такође хидролизом дају неке Д-аминокиселине (нпр. грамицидин-С).

Проблем монохиралности стања одређених молекла је отворен више од 160 година. Овим проблемом се бавио и аутор ове докторске дисертације. Горе представљени резултати публиковани су у [16]-[19].

1.1.3 Диполарна природа аминокиселина

Аминокиселине у свом молекулу садрже, измећу осталог, и киселу (СООН) и базну (NH_2) групу које подлежу интрамолекуларној реакцији. У чврстом стању се оне налазе претежно у облику диполраног јона. То је јон у коме је карбоксилна група дисосована до карбоксилног анјона (COO^-) а амино група је протонована и прешла је у одговарајући амонијум јон (NH_3^+). Уобичајени назив за диполни јон јесте "zwiter" јон (zwiter нем. - хермафродит).

$$\begin{array}{ccc} R-CH-COOH & \longrightarrow & R-CH-COO^{\Theta} \\ I \\ NH_2 & & & NH_3 \end{array}$$
(1.2)

Диполарни јони аминокиселина су врста унутрашње соли и стога аминокиселине имају многе физичке особине које их доводе у везу са солима: кристалне су супстанце, имају високе тачке топљења и велики диполни момент, растворљиве су у води а нерастворљиве у неполарним органским растварачима, итд. Даље, аминокиселине су амфотерна једињења, тј. могу реаговати и са киселинама и са базама. У воденом раствору постоји равнотежа између диполарног јона, катјонског и ањонског облика аминокиселина (1.3)

У ком ће се од ових облика налазити нека аминокиселина у воденом раствору зависи од pH средине и од природе саме аминокиселине. У јако киселим растворима (мала вредност pH) све аминокиселине се налазе у катјонском, а у јако базним растворима (висока вредност pH) у анјонском облику. Постоји одређена вредност pH на којој је концентрација диполарног јона максимална док су концентрације катјонског и анјонског облика једнаке и веома ниске. Та вредност назива се **изоелектрична тачка** и обележава се са pI. Изоелектрична тачка pI може се дефинисати као вредност pH на којој је број негативних наелектрисања у молекулу амфотерног електролита једнак броју позитивних наелектрисања. Изоелектрична тачка је карактеристична за сваку аминокиселину и за сваки протеин и зависи од броја група (СООН и NH₂) које се могу дисосовати и оних које се могу протоновати, тј. од њихових вредности, која је дефинисана Henderson-Hasselbach-овом једначином

$$pK_a = pH + \log \frac{C_k}{C_b}, \qquad (1.4)$$

где је са C_k означена концентрација киселине, а са C_b концентрација њене коњуговане базе. ²

На основу разлике у вредности изоелектричне тачке, смеша аминокиселина или смеша протеина се може раставити на чисте компоненте помоћу електрофорезе. У Табели 1.1 (видети Прилог А) дате су и изоелектричне тачке свих α -аминокиселина.

1.2 Беланчевине и њихова структура

Живи организми састављени су од огромног броја различитих беланчевина. Као што смо раније поменули, све беланчевине су састављене од двадесет аминокиселина. У живом организму беланчевине се стварају у ћелијама у процесу полимеризације и при томе се троши 0.14eV до 0.21eV енергије.

 $^{^{2}}$ По Brösted-Lory-ијевој теорији киселина и база, киселине су супстанце које отпуштају протоне, а базе су супстанце које прихватају протоне (H⁺).

Најважнија особина аминокиселина је да оне могу мећусобно реаговати тако да се преко карбоксилне групе једне аминокиселине и амино групе друге аминокиселине формира амидна или пептидна веза (N–COO–C_{α}) тј. један молекул воде и дипептид. Процес је приказан на Слици 1.4. Са слике се види да азот из једног и угљеник из другог аминокиселинског остатка граде пептидну везу.



Слика 1.4. Полимеризација двеју аминокиселина

Пептиди (Слика 1.5) се деле на дипептиде (који се састоје од две мономерне јединице тј. два аминокиселинска остатка), олигопептиде (који садрже од три до десет мономерних јединица тј. аминокиселинских остатака) и полипептиде (који садрже од десет до сто мономерних јединица тј. аминокиселинских остатака). Полимери α -аминокиселина који садрже више од сто мономерних јединица (тј. аминокиселинских остатака) називају се беланчевине или протеини. Ова подела није строга, тако да се често неки већи полипептиди убрајају у беланчевине и обрнуто.

Називи аминокиселинских остатака, који улазе у састав беланчевина, образују се из назива одговарајућих аминокиселина додавањем суфикса "ил". Нпр. остатак аминокиселине аспарагина назива се аспарагинилом, остатак глутамина глутаминилом, итд.



Слика 1.5. Полипептидни ланац у коме су приказане две пептидне групе (стрелицама су приказане могуће ротације око усамљених веза)

1.2.1 Примарна структура беланчевина

Специфичност полипептида и беланчевина одређена је саставом и распоредом аминокиселинских остатака. Тај распоред се назива **секвенција** или **примарна структура** беланчевина.



 $C_{ЛИКА}$ 1.6. Пептидна група у полипептидном ланцу беланчевина. У састав пептидне групе улазе атоми H, N, C, O који су унутар испрекидане затворене линије. Атоми једне пептидне групе леже у истој равни. Растојања између атома су у $10^{-10}{\rm m}.$

Пошто се сви аминокиселински остаци разликују само по структури бочног низа R (тј. радикала) беланчевине представљају квазипериодичне структуре. Четири атома H, N, C, O, који улазе у молекул беланчевина (Слика 1.6.) образују структуру која се понавља и назива се пептидном (или амидном) групом.

Беланчевина која садржи n аминокиселинских остатака садржи n — 1 пептидну групу.

Једине ковалентне везе које се остварују између аминокиселинских остатака у пептидним ланцима су пептидна (амидна) и дисулфидна веза. Код пептидне везе долази до интеракције π електрона C = O везе и усамљеног пара атома азота, тако да C–N веза има делимично карактер двогубе везе, као што је приказано у (1.7)



Рентгено-структурном анализом је утврћено да је дужина C = O везе у пептидној вези 0.124nm (према 0.121nm у обичним C = O везама), а дужина C-N везе је 0.132nm (према 0.147nm у обичним C-N везама).

Већ смо поменули да С – N веза у пептидној вези има делимично карактер двогубе везе, па ротација око ње није слободна. С друге стране, то значи да су сви атоми пептидне везе (H, N, C, O) и суседни α -С атоми у истој равни; при томе су α -С атоми међусобно у транс-положају, а бочни низови максимално удаљени један од другог. Како је ротација око веза које граде α -С атоми могућа (у питању су тетраедарски С атоми) мада је отежана због постојећих бочних низова, две суседне пептидне везе налазе се у двема равнима под извесним углом, а њихова заједничка тачка је α -С атом који их повезује (Слика 1.7.).



Слика 1.7. Шематски приказ просторног распореда две пептидне везе

Користећи квантномеханичке прорачуне добија се следећи распоред густине наелектрисања око пептидне групе (Слика 1.8.). Видимо да пептидна група има диполни момент.



Слика 1.8. Распоред густине наелектрисања код пептидне групе

На основу горе изложеног, треба истаћи да у раствору пептидни ланац формира облик који одговара минимуму Гибсове слободне енергије. Конфигурација беланчевина која се на овај начин успоставља назива се њеном другостепеном стуктуром.

1.2.2 Другостепена структура беланчевина

Синтеза молекула беланчевина врши се у рибозомима ћелија путем постепеног сједињавања аминокиселинских остатака чији редослед и распоред је одређен помоћу молекула ДНК, М-РНК и др.

Раније смо детаљно говорили о природи пептидне (амидне) везе где је описано да се суседне пептидне везе налазе у двема равнима које мећусобно заклапају известан угао, а за заједничку тачку имају атом (видети Слику 1.7). Пошто је раван сваке наредне пептидне везе нагнута у односу на претходну за поменути угао, јасно је да најстабилнија конформација полипептидног ланца мора бити у облику десно оријентисане спирале. То су рачунским путем показали Pauling и Corey. Они су овом облику конформације дали назив α-хеликс (Слика 1.9.).



Слика 1.9. Три ланца водоничних веза у -спиралном молекулу беланчевина. • – водоник, • – азот, • – кисеоник. Пептидне групе имају број којим је означен С атом у тој групи.

Горе наведени аутори су показали да је α-спирална структура условљена трима ланцима водоничних веза између пептидних група. Као резултат тога ствара се спирала са кораком од 0.56nm и пречником од 0.456nm. Период спирале износи 2.7nm. На пет окрета спирале долази осамнаест аминокиселинских остатака. Сви радикали се распоређују са спољашње стране спирале.

Карактеристика беланчевина са структуром α-хеликса јесте растегљивост. Тако се нпр. коса или вуна које имају α-хеликс структуру у влажном стању могу истегнути на двоструку дужину. Растворљивост у води ових беланчевина зависи од врсте аминокиселинских остатака који их изграђују.

Други облик секундарне структуре полипептида и беланчевина јесте β структура или β -набрана структура. Овај облик структуре, који је приказан на Слици 1.10, се успоставља када се два или више полипептидних ланаца нађу једни поред других (оријентисаи паралело или антпаралелно), при чему се успоставља мноштво водоничних веза између водоника везаног за пептидни азот једног ланца и карбонилног кисеоника другог ланца.



Слика 1.10. Паралелна и антипаралелна β -структура беланчевина

 β -структура је карактеристична за полипептидне ланце изграђене од аминокиселина чији су бочни низови релативно мали, јер велике групе својим Ван дер Валсовим одбојним силама ометају њено формирање. Нпр. фиброин свиле, који има β -набрану структуру, поседује око 48% глицинила и 38% серинила и аланилила. Карактеристика протеина овакве структуре је мала растегљивост јер су полипептидини ланци већ потпуно издужени.

Треба нагласити да у формирању другостепене структуре беланчевина суштинску улогу игра и електростатичка интеракција између радикала који носе електрични набој. Глава II

2. Могући механизми преноса енергије у молекуларним ланцима

Постоје разни приступи решавању неких биолошких проблема на молекуларном нивоу. Један од приступа је покушај коришћења метода физике чврстог стања. Ти покушаји се заснивају на експерименталним подацима да молекули беланчевина и ДНК имају периодичну квазиједнодимензионалну структуру. Нарочито често се користе методи теорије чврстог стања при истраживању једног од централних питања биоенергетике – објашњење узрока високе ефикасности преноса енергије електрона и протона у области једног молекула и између молекула. Навешћемо неке примере велике ефикасности преноса наелектрисања, енегије и информација у биосистемима на значајне раздаљине: транспорт електрона у ланцу, пренос електрона у процесима фотоснтезе, транспорт електрона у систему фермената респираторног ланца митохондрије и много тога другог.

Теоријска истраживања преноса енергије и наелектрисања у биолошким системима који су окружени водом нужно води значајним упрошћењима и моделирањем, а да при томе одражавају главне особине тих појава.

У овом поглављу приказаћемо један теоријски приступ преносу енергије и наелектрисања у биолошким системима.

При истраживању преноса енергије у беланчевинама најчешће се користи теорија екситона у молекуларним кристалима.

Појам екситона први је увео J.I Frenkel, 1931. године [20] приликом теоријских истраживања оптичких особина молекуларних кристала. Он је формулисао најједноставни модел молекуларног кристала (образованог од атома инертних гасова) и у њему разматрао колективна побуђења (валентних) електрона изазвана резонансним интеракцијама између побуђених и непобуђених атома. Теорија екситона је, на сложене молекуларне кристале, први пут била примењена 1948. године [21]. Општа теорија екситона у молекуларним кристалима изложена је у монографијама [22, 23].

2.1 Екситони у периодичним једнодимензионим молекуларним структурама

Претпоставимо да су молекули у једнодимензионом молекуларном ланцу распоређени дуж z-осе на једнаким растојањима a један од другог и посматрајмо ланац са N молекула. Нека је унутрашње побуђење посматраног молекула (електронско или вибрационо) окарактерисано енергијом ε као и диполним електричним моментом \vec{d} који образује угао θ у односу на осу z. Претпоставимо, такође, да су везе између молекула у ланцу такве да се равнотежна стања између молекула не мењају приликом побуђивања електрона на неком чвору. Узећемо да је енергија основног стања ланца (када у њему нема побуђених молекула) једнака нули. У овом једнодимензионом моделу користићемо апроксимацију најближих суседа, тј. узимаћемо у обзир само интеракцију између суседних молекула. Осим тога, претпоставићемо да је број молекула у ланцу довољно велики да се могу занемарити ефекти крајева.

У најопштијем случају, хамилтонијан молекуларног ланца може се написати у облику

$$\hat{H} = \sum_{n} \hat{H}_{n}(\xi_{n}) + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \hat{V}_{nm}(\xi_{n}, \xi_{m})$$
(2.1)

при чему је са \hat{H}_n означен хамилтонијан изолованог *n*-тог молекула а са \hat{V}_{nm} оператор резонантне интеракције молекула на *n*-том и *m*-том чвору. Међутим, овакав запис хамилтонијана није погодан за посматрање система са великим бројем честица, па се зато прелази на тзв. репрезентацију друге квантизације. Претпостављамо да је познато решење својственог проблема (за изоловани молекул):

$$\hat{H}_n \Phi_{nf} = \varepsilon_f \Phi_{nf} \tag{2.2}$$

где је са Φ_{nf} означено f-то својствено стање n-тог молекула коме одговара својствена вредност енергије ε_f .

У репрезентацији друге квантизације хамилтонијан (2.1) добија следећи облик

$$\hat{H}_{ex} = \sum_{n} \varepsilon_{nf} \hat{b}_{nf}^{\dagger} \hat{b}_{nf} + \sum_{n \neq m} \sum_{ff'gg'} \langle f'g' | \hat{V}_{nm} | gf \rangle \ \hat{b}_{nf'}^{\dagger} \hat{b}_{mg'}^{\dagger} \hat{b}_{mg} \hat{b}_{nf}$$
(2.3)

Са \hat{b}_{nf}^+ и \hat{b}_{nf} су означени оператори креације и анихилације електрона у f-том побуђеном стању и они задовољавају антикомутационе релације

$$[\hat{b}_{nf}, \hat{b}_{mg}^{+}]_{+} = \delta_{nm} \delta_{fg}, \quad [\hat{b}_{nf}, \hat{b}_{mg}]_{+} = 0$$
(2.4)

уз допунски услов

$$\sum_{s} \hat{b}_{ns}^{+} \hat{b}_{ns} = 1 \tag{2.5}$$

што значи да се посмара само по један електрон за сваки чвор. Израз $\langle f'g'|\hat{V}_{nm}|gf\rangle$ представља матрични елемент оператора двочестичне интеракције \hat{V}_{nm} , који је у молекуларним кристалима дат преко диполдиполне интеракције међу молекулима, и има облик

$$J = \frac{\hat{\vec{d^2}}}{|n - m|^3} \left(1 - 3\cos^2 \theta \right)$$
(2.5*a*)

где је $\hat{\vec{d}}$ -оператор диполног момента прелаза у молекулу.

У овој теорији уводе се апроксимације:

- 1. полази се од тога да постоји само једно побуђено стање молекула тако да се занемарује разлика између $|\langle 00|\hat{V}_{nm}|gf\rangle|^2$ и $|\langle 00|\hat{V}_{nm}|g'f'\rangle|^2$, при чему gf односно g'f' означавају различита екситована стања (са $|0\rangle$ је означено основно стање произвољног молекула).
- 2. очекивана вредност оператора V_{nm} у двоструко екситованом стању је занемаљиво мала, тј. занемарујемо матричне елементе облика $\langle ff | \hat{V}_{nm} | ff \rangle$, што значи да преостају следећи матрични елементи

$$\langle 00|\hat{V}_{nm}|00\rangle, \langle 0f|V_{nm}|f0\rangle, \langle 0f|V_{nm}|0f\rangle,$$

у једначини (2.4).

После ових апроксимација, хамилтонијан система добија облик

$$\hat{H} = E_0 + \sum_n (\varepsilon + D_{nf}) \hat{b}_{nf}^+ \hat{b}_{nf} + \sum_{n \neq m} M_{nm}^f \hat{b}_{n0}^+ \hat{b}_{mf}^+ \hat{b}_{m0} \hat{b}_{nf}, \qquad (2.6)$$

где E_0 представља енергију основног стања система и дата је следећим изразом:

$$E_0 = N\varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \langle 00|V_{nm}|00\rangle, \qquad (2.7)$$

Овде је N-број молекула у ланцу, а ε_0 -енергија основног стања појединачног молекула. Такође се додатни услов (2.5а) своди на

$$\hat{b}_{n0}^{+}\hat{b}_{n0} + \hat{b}_{ns}^{+}\hat{b}_{ns} = 1$$
(2.7*a*)

У изразу (2.6) величина $\varepsilon = \varepsilon_f - \varepsilon_0$ представља разлику енергија између побуђеног и основног стања изолованог молекула тј. енергију побуде молекула. Такође, у једначини (2.6) уведене су следеће ознаке:

$$D_{nf} = \sum_{m \neq n} \langle 0f | \hat{V}_{nm} | f0 \rangle - \langle 00 | \hat{V}_{nm} | 00 \rangle, \quad M_{nm}^f = \langle 0f | \hat{V}_{nm} | 0f \rangle$$

За даљи рад увешћемо операторе који приближно задовољавају комутационе релације Бозе типа

$$\hat{B}_n = \hat{b}_{n0}^+ \hat{b}_{nf}, \quad \hat{B}_n^+ = \hat{b}_{nf}^+ \hat{b}_{n0}, \quad [\hat{B}_n^+, \hat{B}_m] = \delta_{nm}$$
(2.8)

Ови оператори креирају (анихиларају) екситацију на *n*-том чвору, и те екситације називамо екситонима. Користећи (2.8), екситонски хамилтонијан система добија облик

$$\hat{H}_{ex} = \sum_{n} (\varepsilon + D_n) \hat{B}_n^+ \hat{B}_n + \sum_{n \neq m} M_{nm} \ \hat{B}_m^+ \hat{B}_n \tag{2.9}$$

Овде ћемо увести апроксимацију најближих суседа. Пошто су молекули у ланцу везани привлачним интеракцијама које брзо опадају са растојањем (типа Ван дер Валсових), ова апроксимација има оправдање. Увођењем ове апроксимације, у другом члану једначине (2.9), остају само чланови за које је $m = n \pm 1$. Величина D_n и матрични елемент трансфера M_{nm} у (2.9) су негативни с обзиром да потичу од привлачне интеракције. На основу горњег разматрања увешћемо следеће ознаке:

$$D_n = -D, \quad M_{n,n\pm 1} = -J$$
 (2.10)

где је D > 0 и J > 0. Имајући у виду релацију (2.5а) видимо да је $J = \frac{\hat{d}^2}{|n-m|^3} \left(3\cos^2\theta - 1\right)$ - дипол-диполна интеракција измђу суседних молекула. Тако, екситонски хамилтонијана система добија облик

$$\hat{H}_{ex} = \sum_{n} \left[(\varepsilon - D) \hat{B}_{n}^{\dagger} \hat{B}_{n} - J (\hat{B}_{n+1}^{\dagger} \hat{B}_{n} + \hat{B}_{n-1}^{\dagger} \hat{B}_{n}) \right]$$
(2.11)

Да би се одредила енергија колективних побуђења стања ланца поледњи хамилтонијан треба трансформисати у дијагонални облик. То се остварује унитарном трансформацијом, тј. преласком на нове операторе, односно Фурије трансформацијом

$$\hat{B}_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \hat{A}_k e^{ikna}, \qquad (2.12a)$$

$$\hat{A}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \hat{B}_n e^{ikna}, \qquad (2.12b)$$

где је k таласни вектор који пребројава N дискретних, равномерно распоређених вредности, $k = \frac{2\pi}{Na}\nu$ ($\nu = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \pm \frac{N}{2}$) у интервалу

$$-\frac{\pi}{a} < k \le \frac{\pi}{a} \,. \tag{2.13}$$

Заменом (2.12) у (2.11) добијамо

$$\hat{H} = \sum_{k} E(k)\hat{A}_{k}^{\dagger}\hat{A}_{k},$$
(2.14)

где

$$E(k) = \varepsilon - D - 2J\cos ka, \qquad (2.15)$$

представља енергију колективних побуђења стања ланца којој одговара таласна функција

$$\Psi_k(z,t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i[kna - \omega(k)t]} \varphi(z - na), \quad \hbar\omega(k) \equiv E(k)$$
(2.16)

У једначини (2.16) функција $\varphi(z - na)$ представља таласну функцију побуђеног молекула на месту n.

Таква колективна побуђења називају се **екситонима**. Из облика функције (2.16) следи да сви молекули ланца играју једнаку улогу у формирању екситонског стања. Другим речима, побуђење кристала, које одговара екситонском стању са одређеном вредношћу таласног вектора k и енергије E(k), распоређено је по целом ланцу (не зависи од индекса n), а не само на једном молекулу. Таласну функцију дату једначином (2.16) могуће је трансформисати у облик

$$\Psi_k(z,t) = A_k(z)e^{i[kz - \omega(k)t]},$$
(2.17)

где је

$$A_k(z) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n} e^{ik[na-z]} \varphi(z - na)$$

Функција $\Psi_k(z,t)$ у једначини (2.17) описује равни талас, таласне дужине $\lambda = \frac{2\pi}{k}$. Најинтересантнија су екситонска стања која одговарају таласним дужинама које значајно превазилазе растојања између суседних молекула и у том случају производ $ka \ll 1$. Дакле, у дуготаласној апроксимацији енергију екситона можемо написати у тзв. апроксимацији ефективне масе:

$$E(k) = E(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*},$$
(2.18)

где први члан E(0) представља унутрашњу енергију екситона

$$E(0) = \varepsilon - D - 2J, \tag{2.19}$$

а други члан одговара кинетичкој енергији честице која има ефективну масу

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2Ja^2} \tag{2.20}$$

Из горње релације јасно видимо да она зависи од параметра *J* који представља енергију трансфера елементарних ексцитација са једног чвора на други.

2.2 Улога екситона у транспорту енергије дуж ланца

Екситонска стања, са одређеном вредношћу k и енергије E(k) описана равним таласима (2.17), карактеришу стационарна стања при којима је енергија побуђења распоређена по целом ланцу.

Да би се објаснио трансфер енергије побуђења дуж ланца, неопходно је размотрити нестационарна стања система. Посматрајмо стање при коме је у моменту времена t побуђење распоређено у области димензије l_0 . Такво стање описује се таласним пакетом

$$\Psi(z,t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} A(k) e^{i[kz + \omega(k)t]} \cdot dk$$
(2.21)

где је $\Delta k = \frac{\pi}{2l_0}$. Из (2.18) следи да се побуђење простире групном брзином

$$v = \left| \frac{\partial E(k)}{\partial k} \right|_{k=k_0} = \frac{\hbar k_0}{m^*}$$
(2.22)

где је $\hbar k_0$ средњи импулс екситона у стању (2.21).

Према томе, побуђено стање, усредсређено у временском тренутку t на одсечку l_0 , простире се по молекуларном ланцу брзином која је одређена једначином (2.22). Овим процесом се, дуж ланца, преноси енергија чија је вредност $E(k_0)$. Што је већа резонантна интеракција |J| утолико је мања ефективна маса (m^*) , а одатле следи да је брзина преноса побуђеног стања тј. екситона дуж ланца већа (за дату вредност k_0).

При преносу енергије дуж молекуларног ланца помоћу екситона треба узети у обзир две важне околности:

 1^0 Ако се у тренутку времена t област обухваћена побуђењем дефинише величином l_0 , онда ће у тренутку времена $t + \tau$ она бити

$$l_{\tau} = \sqrt{l_0^2 + \left(\frac{\hbar\tau}{m^* l_0}\right)^2}, \quad l_0 = \frac{\pi}{2\Delta k} \tag{2.23}$$

Каже се да се таласни пакет "расплињава" у току времена. При $\tau > m^* l_0^2/\hbar$ ширина пакета расте пропорционално времену, са брзином $\hbar/m^* l_0$. Расплињавање се манифестује утолико значајније уколико је мања ефективна маса екситона.

Расплињавање таласних пакета у току времена је једно од обележја нестационарности екситонских стања која су описана таласним пакетима (2.21). У таквим стањима ни енергија ни импулс екситона немају строго дефинисану вредност. Стационарна стања, описана једначином (2.17), са одређеном вредношћу таласног броја k и одговарајуће енергије E(k), су равномерно распоређена по систему и у таквом стању нема преноса енергије кроз систем.

2⁰ Екситони се, при свом кретању, расејавају на фононима тј. на осцилацијама молекула око њихових равнотежних положаја у ланцу. Они емитују (апсорбују) енергију при расејању на фононима. На ниским температурама дисипација је могућа само емитовањем фонона. Процеси расејања екситона на фононима одређени су хамилтонијаном екситон-фонон интеракције, који ће бити касније дефинисан.

На ниским температурама у расејању екситона главну улогу играју само процеси при којима екситон губи енергију стварањем фонона. Такви процеси су могући само у случају када брзина екситона превазилази брзину лонгитудиналних звучних таласа. Ако је κ параметар еластичности молекуларног ланца, а M маса појединачног молекула у ланцу, онда ће брзина лонгитудиналних звучних таласа у једнодимензионом молекуларном ланцу бити одређена изразом

$$v_a = a \sqrt{\frac{\kappa}{M}} \,. \tag{2.24}$$

Према томе, услов при коме ће доћи до успоравања екситона при емитовању фонона (тзв. процеси релаксације екситона услед интеракције са решетком), дат је следећом неједнакошћу

$$\frac{\hbar k}{m^*} > v_a = a \sqrt{\frac{\kappa}{M}} \,. \tag{2.25}$$

У монографији [22] показано је да је време живота екситона у једнодимензионалном полимерном ланцу диктирано интеракцијом са фононима. Као што ћемо надаље показати, време живота екситона у односу на емисију фотона (радијално време живота) је много краће од горе поменутог, те оно диктира улогу екситона у преносу енергије дуж ланца.

Екситони у молекуларним системима стварају се електромагнетним таласима – фотонима. Ако је енергија фотона $\hbar \omega$ и његов таласни број $|\vec{Q}| = \omega/c$, где је *с*-брзина светлости, прелажење фотона у екситон (и обрнуто) остварује се без учешћа фонона и истовремено при испуњењу закона о одржању енергије

$$\hbar\omega = E(\vec{k}) \tag{2.26}$$

и закона одржања импулса

$$\hbar \vec{Q} = \hbar \vec{k} . \tag{2.27}$$

У оптичкој области спектра таласна дужина зрачења значајно превазилази вредност растојања *a* између молекула ($Qa \ll 1$). У овом случају, са зрачењем интерагују смо екситони за које је $k \approx 0$. Због тога је једначину (2.26) могуће заменити приближно једначином $\hbar\omega = E(0)$. На тај начин, таласна дужина зрачења које интерагује са екситоном одређује се једначином

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} = \frac{2\pi\hbar c}{E(0)} \,. \tag{2.28}$$

Време живота екситона τ_{ex} , у односу на емитовање фотона дато је у монографији В.М. Аграновича [22] и износи

$$\tau_{ex} = \frac{2E(0)a}{3\pi c\hbar} \ \tau_0 = \frac{4a}{3\lambda} \ \tau_0 \ , \tag{2.29}$$

где је

$$\tau_0 = \frac{3\hbar^4 c^3}{4E^3(0)\vec{d^2}} \tag{2.30}$$

време живота побуђења са енергијом E(0) у изолованом молекулу. Пошто је $a/\lambda \sim 10^{-3}$, време живота екситона у једнодимензионом молекуларном ланцу, у односу на зрачење фотона, је хиљаду пута мање од времена живота побуђења у слободном молекулу.

Величина $1/\tau_{ex}$ одређује вероватноћу побуђења екситона фотоном. У складу са (2.29), вероватноћа побуђења фотоном једнодимензионог молекуларног ланца хиљаду пута је већа од вероватноће побуђења $1/\tau_0$ слободног молекула.

Екситони, који одговарају побуђивању најнижих електронских стања молекула, побуђују се видљивом и ултраљубичастом светлошћу. Екситони, који одговарају унутармолекуларним осцилацијама, нпр. осцилацијама Amid I везе (фреквенција $0.4977 \cdot 10^{14}$ Hz, односно $\lambda = 6.027 \mu m$) у молекулима беланчевина, побуђују се инфрацрвеним зрачењима. Апсорпциони спектар екситона користи се за одређивање секундарне структуре беланчевина.

Пошто је време живота побуђења изолованог молекула $\tau_0 \sim 10^{-8} - 10^{-10}s$ (видети [22]), добијамо да је време живота екситона услед радијације $\tau_{ex} \sim 10^{-14}s$, што значи да је $\tau_{ex} < \tau_{ph}$. Због тога екситони играју значајну улогу у специфичним биолошким појавама као што је нпр. процес фотосинтезе. При апсорбовању светлости у молекулима хлорофила образују се екситони који брзо, пре него што изгубе енергију при интеракцији с фононима, њу пренесу ка центрима фотосинтезе.

Из горе изложеног можемо закључити да су екситони погодни за трансфер енергије у кратким временским интервалима $(10^{-14} - 10^{-15}s)$ и на растојањима реда величине пептидних група. За пренос енергије дуж молекуларног ланца (беланчевина, протеина итд.) очигледно морају постојати други механизми. Један од највише истражених модела предложио је Давидов, што ћемо анализирати у даљњем раду.

2.3 Давидовљев солитонски модел транспорта енергије у молекуларним ланцима

У овом поглављу даћемо основне идеје и једначине које леже у основи солитонског модела.

Ако се побуђење премешта по молекуларном ланцу брзином која је мања од брзине звука, онда је ово кретање праћено локалном деформацијом решетке у области побуђеног молекула. Због тога је, при израчунавању енергије колективног побуђења потребно узети у обзир и енергију интеракције са осцилацијама решетке [25]-[27]. Тотални хамилтонијан таквих сложених побуђених стања ланца мора да садржи оператор енергије екситонског система (2.11), оператор енергије малих осцилација молекула око равнотежних положаја и оператор интеракције ова два подсистема. Према томе, укупан хамилтонијан система има облик

$$\hat{H} = \hat{H}_{ex} + \hat{H}_{ph} + \hat{H}_{int} \tag{2.31}$$

где је \hat{H}_{ex} - хамилтонијан екситонских побуђења, \hat{H}_{ph} - хамилтонијан фононског подсистема и \hat{H}_{int} - хамилтонијан интеракције између екситона и фонона.

Хамилтонијан малих осцилација (у тзв. хармонијској апроксимацији) има облик

$$\hat{H}_{ph} = \frac{1}{2} \sum_{n} \left[\frac{\hat{p}_n^2}{M} + \kappa (\hat{u}_n - \hat{u}_{n-1})^2 \right]$$
(2.32)

У изразу (2.32) M је маса појединачног молекула, κ коефицијент еластичности линеарног ланца, \hat{u}_n оператор помераја молекула из равнотежног положаја, док је \hat{p}_n одговарајући канонски коњугован оператор импулса.

Хамилтонијан екситон-фонон интеракције добијамо развијајући величине D_n и J_{nm} , у екситонском хамилтонијану, у ред по малим фононским померајима у линеарној апроксимацији.

$$D_n = -D + \chi_1(\hat{u}_{n+1} - \hat{u}_{n-1}), \quad J_{n,n\pm 1} = -J + \chi_2(\hat{u}_n - \hat{u}_{n-1})$$
(2.33)

где су

$$\chi_1 = \frac{\partial D}{\partial (n-m)} \Big|_{u_n = u_m = 0}, \quad \chi_2 = \frac{\partial J_{nm}}{\partial (n-m)} \Big|_{u_n = u_m = 0}$$
(2.34)

константе екситон-фонон интеракције.

На тај начин \hat{H}_{int} добија облик

$$\hat{H}_{int} = \chi_1 \sum_n \hat{B}_n^+ \hat{B}_n (\hat{u}_{n+1} - \hat{u}_{n-1}) + \chi_2 \sum_n \hat{B}_n^+ (\hat{B}_{n+1} + \hat{B}_{n-1}) (\hat{u}_n - \hat{u}_{n-1}) \quad (2.35)$$

Видимо да се хамилтонијан интеракције састоји од два дела са две константе интеракције χ_1 и χ_2 . Први члан одређује промену енергије побуђења молекула у ланцу узроковане вибрацијама решетке, док други члан показује утицај вибрација решетке на пропагацију екситона дуж ланца.

Пошто нас интересују само побуђена стања система, Давыдов је постулирао функцију стања система за једнодимензиони полимерни ланац у облику

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n} A_{n}(t) e^{\hat{S}(t)} \hat{B}_{n}^{+}|0\rangle \qquad (2.36)$$

где |0> означава функцију основног стања система, према томе,

$$|0\rangle = |0_e\rangle|0_{ph}\rangle \tag{2.37}$$

У једначини (2.36) са $A_n(t)$ је означена комплексна амплитуда екситонског побуђења, при чему из услова нормирања следи једнакост:

$$\sum_{n} |A_n(t)|^2 = 1 \tag{2.38}$$

Функција $|A_n(t)|^2$ карактерише вероватноћу побуђења пептидне групе на чвору *n*. Унитарни оператор $\hat{S}(t)$ у једначини (2.36) има облик:

$$\hat{S}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_{n} \left[\alpha_n(t) \hat{p}_n - \pi_n(t) \hat{u}_n \right]$$
(2.39)

где $\alpha_n(t)$ означава средњу вредност одступања *n*-те мономерне јединице од равнотежног положаја, а $\pi_n(t)$ означава средњу вредност импулса *n*-те мономерне јединице једнодимензионог полимерног ланца у тренутку *t*. Величине \hat{p}_n и \hat{u}_n су оператори импулса и помераја.

Комплексне функције $A_n(t)$ и реалне функције $\alpha_n(t)$ и $\pi_n(t)$ налазе се варијационим методом из услова минимума функционала

$$\langle \Psi(t)|H|\Psi(t)\rangle \tag{2.40}$$

где је \hat{H} дато једначином (2.31), а $\Psi(t)$ изразом (2.36).

Из услова минимума овог функционала добијамо систем једначина

$$M\frac{d^{2}\alpha_{n}}{dt^{2}} = \kappa \left[\alpha_{n+1} + \alpha_{n-1} - 2\alpha_{n}\right] + \chi_{1} \left[|A_{n+1}|^{2} - |A_{n-1}|^{2}\right] + \chi_{2} \left[A_{n}^{*}(A_{n+1} - A_{n-1}) + (A_{n+1}^{*} - A_{n-1}^{*})A_{n}\right].$$
(2.41)

односно

~ •

$$i\hbar \frac{\partial A_n}{\partial t} = \{\Lambda + \chi_1(\alpha_{n+1} - \alpha_{n-1})\} A_n \\ -J(A_{n+1} + A_{n-1} - 2A_n) \\ + \chi_2 [(\alpha_{n+1} - \alpha_n)A_{n+1} + (\alpha_n - \alpha_{n-1})A_{n-1}]$$
(2.42)

где је

$$\Lambda = \varepsilon - D - 2J + W, \tag{2.43}$$

док је

$$W = \frac{1}{2} \sum_{n} \left[\frac{\pi_n^2}{M} + k(\alpha_n - \alpha_{n-1}(t))^2 \right]$$
(2.44)

енергија деформације ланца. Једначине (2.41) и (2.42) представљају тражене једначине кретања за непознате амплитуде. Члан дат једначином (2.43) је адитивна константа и може се једноставном унитарном трансформацијом елиминисати из једначине (2.42). Наиме, ако уведемо нове амплитуде

$$A'_n(t) = A_n(t)e^{-\frac{i}{\hbar}\Lambda t},$$

једначина за $A'_n(t)$ неће садржавати константу Λ . У свим наредним једначинама нећемо користити "примоване" амплитуде, већ ћемо ставити $A'_n(t) \longrightarrow A_n(t)$.

У Давидовљевом моделу горњи систем диференцијално-диференцних једначина решава се у континуалној апроксимацији. Она се састоји у томе што се у функцијама $A_n(t)$ и $\alpha_n(t)$ дискретни индекс *n* замени континуалном варијаблом *x*, тј.

$$A_n(t) \Rightarrow A(x,t), \quad (na \to x)$$
 (2.45)

а затим се направи следећи развој:

$$A_{n\pm 1}(t) \Rightarrow A(x\pm a,t) = A(x,t) \pm a \frac{\partial A(x,t)}{\partial x} + \frac{1}{2}a^2 \frac{\partial^2 A(x,t)}{\partial x^2} \pm \dots$$
(2.46)

$$\alpha_{n\pm 1}(t) \Rightarrow \alpha(x\pm a, t) = \alpha(x, t) \pm a \frac{\partial \alpha(x, t)}{\partial x} + \frac{1}{2}a^2 \frac{\partial^2 \alpha(x, t)}{\partial x^2} \pm \dots$$
(2.47)

У тој апроксимацији добијени систем једначина (диференцијално-диференциих) трансформише се у систем парцијалних једначина

$$\left\{i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + Ja^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2\chi a\frac{\partial\alpha(x,t)}{\partial x}\right\}A(x,t) = 0$$
(2.48)

$$\frac{\partial^2 \alpha(x,t)}{\partial t^2} - \frac{\kappa a^2}{M} \frac{\partial^2 \alpha(x,t)}{\partial x^2} - \frac{2\chi a}{M} \frac{\partial |A(x,t)|^2}{\partial x} = 0$$
(2.49)

где је $\chi = \chi_1 + \chi_2$.

Да бисмо добили солитонска решења уводимо функцију

$$\varrho(x,t) = -\frac{\partial \alpha(x,t)}{\partial x},\tag{2.50}$$

која карактерише релативну промену растојања између молекула. На овај начин једначине (2.48) и (2.49) прелазе у облик

$$\left\{i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + Ja^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2\chi a\varrho(x,t)\right\}A(x,t) = 0$$
(2.51)

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\kappa a^2}{M}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\varrho(x,t) + \frac{2\chi a}{M}\frac{\partial^2}{\partial x^2}|A(x,t)|^2 = 0$$
(2.52)

Пошто тражимо решење за пренос побуђења дуж ланца са константном брзином v, претпоставимо да величина $\varrho(x,t)$ зависи од координате и времена према следећем закону

$$\varrho(x,t) = \varrho(x-vt) \tag{2.53}$$

Заменом (2.53) у (2.52), добијамо

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\left(v^2 - \frac{\kappa a^2}{M} \right) \varrho(x, t) + \frac{2\chi a}{M} |A(x, t)|^2 \right] = 0$$
(2.54)

Одавде следи решење по $\varrho(x,t)$ као

$$\varrho(x,t) = \frac{2\chi a |A(x,t)|^2}{\kappa a^2 - Mv^2}$$
(2.55).

Заменом (2.55) у (2.52) добијамо

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + Ja^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{4\chi^2 a^2}{\kappa a^2 - Mv^2}|A(x,t)|^2\right]A(x,t) = 0,$$

односно

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + L\frac{\partial^2}{\partial x^2} + G|A(x,t)|^2\right]A(x,t) = 0$$
(2.56)

Овде су уведени параметри L и G дефинисани релацијама

$$L = Ja^2$$
, $G = \frac{4\chi^2 a^2}{\kappa a^2 - Mv^2} = \frac{4\chi^2 a^2}{M(v_0^2 - v^2)}$

где је $v_0 = \sqrt{\frac{\kappa}{M}}a$ - брзина звука у ланцу, док *G* представља тзв. параметар нелинеарности система.

Једначина (2.56) представља нелинеарну Shrödinger-ову једначину која има, за дате граничне услове, решење солитонског типа. Да бисмо добили парцијално решење једначине (2.56) које представља солитонски талас, претпоставићемо најпре да је функција A(x,t) облика

$$A(x,t) = \Phi(x - vt) e^{i(kx - \omega t)},$$

при чему се претпоставља да је $\Phi(x - vt)$ реална функција и представља амплитуду таласа. Након смене $\eta = x - vt$ и замене у (2.56), добијамо следећу једначину

$$L\frac{d^2\Phi}{d\eta^2} + (2ikL - i\hbar v)\frac{d\Phi}{d\eta} - (Lk^2 - \hbar\omega)\Phi + G\Phi^3 = 0$$
(2.57)

Изједначавањем са нулом имагинарног дела у једначини (2.57), добијамо:

$$2Lk - \hbar v = 0 \quad \Rightarrow \quad v = \frac{2Ja^2k}{\hbar} \tag{2.58}$$

Једначина (2.58) повезује брзину солитона са осталим параметрима у једначини. На основу услова (2.58) једначина (2.57) постаје

$$\frac{d^2\Phi}{d\eta^2} - \frac{R}{L}\Phi + \frac{G}{L}\Phi^3 = 0 \tag{2.59}$$

где је $R = Lk^2 - \hbar \omega$. Интеграцијом једначине (2.59) добијамо решење за амплитуду таласа
$$A(x,t) = \sqrt{\frac{G}{8L}} \frac{e^{i(kx-\omega t)}}{\cosh\frac{G}{4L}(x-vt)}$$

или, користећи (2.58), добијамо

$$A(x,t) = \sqrt{\frac{\mu}{2}} \frac{\mathrm{e}^{i(\frac{\hbar v}{2Ja^2}x - \frac{E_s}{\hbar}t)}}{\cosh\mu(x - vt)}$$
(2.60)

где је $\mu = G/4L$. Квадрат модула ове функције је

$$|A(x,t)|^{2} = \frac{\mu}{2} \frac{1}{\cosh^{2} \mu(x-vt)},$$
(2.61)

и он дефинише расподелу вероватноће побуђења молекула дуж ланца. Деформација и побуђење се простиру дуж ланца брзином $v = 2Ja^2k/\hbar$. Параметар

$$\mu = \frac{G}{4L} = \frac{\chi^2}{\kappa J(1-s^2)}, \ s = \frac{v}{v_0},$$

у изразима (2.60) и (2.61), дефинише област ланца Δz која је захваћена побуђењем, тј.

$$\Delta z = \frac{\pi a}{\mu} \tag{2.62}$$

Побуђења описана функцијом (2.60) називају се солитони. Солитон који се креће брзином $v = 2Ja^2k/\hbar$ преноси енергију

$$E_s = E_0 + \frac{1}{2}m_s v^2, (2.63)$$

где је E_0 унутрашња енергија солитона

$$E_0 = \varepsilon - D - 2J - \frac{\chi^2}{3\kappa^2 J} = E_{ex}(0) - \frac{\chi^2}{3\kappa^2 J}.$$

Из ове релације видимо да је унутрашња енергија солитона нижа од одговарајуће екситонске, тј. солитон је стабилнија ексцитација. У једначини (2.63) m_s представља ефективну масу солитона и дата је изразом

$$m_s = \frac{\hbar^2}{2Ja^2} + \frac{4\chi^2 \left(1 + \frac{3}{2}s^2 - \frac{1}{2}s^4\right)}{3\kappa^2 J v_a (1 - s^2)^3}$$

За сваку вредност енергије солитона E_s , брзина солитона је увек мања од брзине лонгитудиналних звучних таласа у молекуларном ланцу (тј. испунјено је $s \ll 1$). У меким молекуларним ланцима (ситуација када је коефицијент еластицности ланца κ мали) и при јакој екситон-фонон интеракцији χ) ефективна маса солитона је велика. Због тога, чак и при малим брзинама кретања, кинетичка енергија солитона може бити велика.

Стабилност солитона у односу на емисију и апсорпцију електромагнетних таласа, при ниским температурама, истраживао је Давидов [2]. Показало се да се интеракција фотона са солитонима битно разликује од њихове интеракције са екситонима. Како се екситони и фотони описују равним таласима, њихова интеракција се остварује при испуњењу закона одржања енергије и импулса. Почетно и крајње стање система одговарају недеформисаном ланцу. Солитони су пак локализована побуђења па због тога, при њиховој интеракцији са светлошћу, закон одржања импулса може бити нарушен.

При постојању солитонског побуђења у молекуларном ланцу он се локално деформише. Ова локална деформација мора да ишчезне након емитовања енергије солитона, а енергија локалне деформације ланца претвара се у топлотну енергију осциловања молекула. Уколико се енергија локалне деформације не емитује, онда максимум зрачења одговара фреквенцији

$$\omega = \frac{E_s}{\hbar} - A$$

где је А тзв. Стоксово померање и оно је дато следећим изразом

$$A = \frac{2\pi\chi^4}{3\hbar\kappa^2 J},\tag{2.64}$$

Величина $\frac{E_s}{\hbar}$ је фреквенција апсорпције зрачења. У ланцима код који је мало к и велика вредности екситон-фонон интеракција χ , Стоксово померање је велико. Велико Стоксово померање, у односу на фреквенцију апсорпције E_s/\hbar , омогућило би да се разликује емитовање фотона солитоном од емитовања екситоном. Вероватноћа емитовања фотона који потичу од солитона веома је мала. У складу са резултатима из рада [28], радијационо време живота солитонског побуђења дефинише се изразом

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{2\pi^2 a}{3\lambda\mu\cosh^2\frac{\pi\hbar\nu}{\mu Ja}} \frac{1}{\tau_{ex}}$$
(2.65)

где су $1/\tau_e$ и $1/\tau_s$ вероватноће емитовања екситона и солитона. Вероватноћа емитовања солитона максимална је када он мирује (v = 0). Ако се узме у

обзир да је, у складу са (2.63), област у молекуларном ланцу обухваћена побуђењем

$$\Delta z = \frac{\pi a k J}{\chi^2} \quad \text{as} \quad v = 0, \tag{2.66}$$

онда је вероватноћа да солитон емитује светлост (за v = 0)

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{2\pi\Delta z}{3\lambda} \frac{1}{\tau_{ex}} . \tag{2.67}$$

Због тога је у неким ланцима, када је Стоксово померање велико ($\Delta z \ll \lambda$), испуњена неједнакост

$$\frac{1}{\tau_s} \ll \frac{1}{\tau_{ex}} \tag{2.68}$$

Одавде следи да је вероватноћа емитовања фотона, који потичу од солитона, веома мала.

Вероватноћа формирања солитона под дејством светлости је још мања. Разлог је што је апсорбовање фотона, којима се стварају солитони, праћено локалном деформацијом молекуларног ланца, тј. смањењем растојања између молекула. Овакво померање тешких молекула не може се десити за време квантног прелаза условљеног светлошћу фреквенције која је блиска фреквенцији унутармолекуларних побуђења. Квантни прелаз ће се десити у стању у коме ће молекули остати на својим претходним местима (принцип Франка-Кондона). На тај начин, директно светлошћу је могуће побуђивати само екситоне.

Солитони могу да се побуђују само при локалним интеракцијама. У локалне интеракције спадају нпр. хемијске реакције. Квант енергије који се издваја при једној хемијској реакцији, која се дешава на почетку молекуларног ланца, доводи до формирања солитона који ће се простирати дуж ланца. Једна од важних хемијских реакција, која изазива солитонско побуђење, је хидролиза аденозинтрифосфата (АТФ) где се, у физиолошким условима, издваја око 0.54eV енергије.

2.3.1 Упоредне особине солитона и екситона

Као што је већ речено у овој глави, у једнодимензионалним молекуларним ланцима могу да настану два типа побуђења: екситони и солитони. Основни параметри ових побуђења дати су у Табели 2.1.

параметар	Екситони	Солитони	
Унутрашња енергија	$E_{ex}^0 = \varepsilon - D - 2J$	$E_s^0 = E_{ex}^0 - \frac{\chi^4}{3\kappa^2 J}$	
Ефективна маса	$m_{ex} = \frac{\hbar^2}{2Ja^2}$	$m_s = m_{ex} + \frac{4\chi^2 M}{3\kappa^2 J a^2}$	
Област захв. побуђењем	$l_z = \sqrt{l_0^2 + \left(\frac{\hbar t}{m_{ex} l_0}\right)^2}$	$L_s = \frac{\pi a k J}{\chi^2}$	
Време живота	$\tau_{ex} = \frac{4a}{3\lambda}\tau_0$	$\tau_s = \frac{3\lambda\chi^2}{2\pi a\kappa\hbar J}\tau_{ex}$	
Стоксово померање	~ 0	$rac{2\pi\chi^4}{3\kappa\hbar J} au_0$	

Табела 2.1 Основни параметри екситона и солитона

Екситони се премештају дуж ланца брзином која је већа од брзине лонгитудиналног звука у ланцу. Због тога не успевају да изазову локалну деформацију ланца. Екситони преносе само енергију унутармолекуларног побуђења. Њихова ефективна маса је обрнуто пропорционална енергији резонантне дипол-дипол интеракције. Екситони се током кретања успоравају, емитујући при том фононе.

Солитони су колективна побуђења која се премештају дуж ланца брзином која је мања од брзине лонгитудиналних звучних таласа. Сликовито, можемо рећи да су солитони везана стања унутармолекуларних побуђења и осцилација молекула ланца. Због тога је унутрашња енергија таквог везаног стања мања од унутрашње енергије екситона. Ово је један од основних разлога велике стабилности солитона.

Као последица тога што је кретање солитона пропраћено локалном деформацијом ланца, његова ефективна маса је знатно већа од ефективне масе екситона. Нарочито је ова разлика велика у меким ланцима и при јакој екситон-фонон интеракцији. Због велике ефективне масе солитони се крећу брзинама које су мање од брзине звука. Због тога они не губе енергију на емитовање фонона.

Солитони се описују нелинеарном Shrödinger-овом једначином, па због тога њихов звонасти облик (2.60), (2.61) не зависи од начина побуђења. Треба ипак истаћи да је ово последица претпоставке да је амплитуда функција променљиве $\xi = x - vt$ (као и фононски померај). У том случају ми можемо имати само то партикуларно решење, које имплицитно не зависи од почетних услова. При кретању солитона (s < 1) његов облик остаје непромењен при малом губитку енергије (ако солитон врши рад против спољашњих сила). Напротив, облик екситонског таласног пакета дефинише се спољашњим условима - расподелом A(k) у интервалу $k_0 - \Delta k \leq k \leq k_0 + \Delta k$ у изразу (2.33). У току времена ширина пакета, у складу са изразом (2.35), се увећава.

При повећању крутости решетке ($\kappa \to \infty$), повећању енергије резонатне дипол-дипол интеракције и при слабљењу везе екситон-фонон интеракције χ , разлике између екситона и фонона се све више потиру. Ефективна маса солитона се приближава ефективној маси екситона. Такође се смањује разлика између нултих енергија екситона и солитона. Област, обухваћена побуђењем у стању солитона се повећава.

С друге стране, у меким ланцима који се лако деформишу ова побуђења се битно разликују једна од других. Основано је сматрати да се у беланчевинама морају образовати солитони приликом хидролизе АТФ, јер они могу да преносе енергију на релативно велика растојања без губитака.

2.3.2 Солитони у полимерном ланцу са примесама

Давидовљев модел је предмет интензивног теоријског изучавања, током задње три декаде. Његова важност је у покушају да објасни процес транспорта енергије у α -спиралним беланчевинама. У суштини то је једноставан модел јер је анализа транспорта енергије у α -спиралним беланчевинама сведена на анализу Френкелових екситона у меком једнодимензионалном полимерном ланцу. Френкелови екситони су, у овом моделу, виброни, тј. вибрационе екситације амидних група у полимерном ланцу (у литератури обично називани само Amid I quanta). Механизам формирања солитонских таласа, у Давидовљевом моделу, објашњен је у претходним поглављима тако да се овде на томе нећемо много задржавати.

Међутим, Давидовљев модел не можемо прихватити као реалистичан, без обзира на његову методолошку важност. Знамо да су белачевине макромолекули настали полимеризацијом двадесет различитих амино-киселина. Основни Давидовљев модел разматра α-спиралне беланчевине као систем састављен од идентичних мономерних јединица, што у реалности није тачно, те морамо узети у обзир да су реалне α-спиралне беланчевине састављене од различитих мономерних јединица.

Циљ овог поглавља је да се, у извесном смислу, испита неидеални полимерни ланац на тај начин што је у ланац "убачено" неколико различитих мономерних јединица које ћемо, даље у тексту, називати примесама. Примесе нарушавају транслаторну инваријантност основног Давидовљевог модела. Нарушење структуре ланца узроковано примесама је, у овом раду, приказано као пертурбација хамилтонијана идеалног ланца. Овакав приступ је теоријски и нумерицки објашњен у овом поглављу.

2.4 Хамилтонијан система са примесом

Да бисмо добили Хамилтонијан транслаторно нарушеног полимерног ланца полазимо од стандардног Давидовљевог Хамилтонијана идеалног полимерног ланца који, ћемо означити са \hat{H}_d . Њему ћемо придружити члан \hat{H}_a који описује присутност примеса у ланцу и он ће бити објашњен касније. Хамилтонијан \hat{H}_d се састоји из три дела:

- Хамилтонијан Ĥ_{ex} који описује квантне екситације мономерних јединица. Оне су посматране, у сагласности са Давидовљевим приступом, као Френкелови екситони у тзв. дво-нивовској апроксимацији. То значи да су у рачунима у обзир узети само основно и прво побуђено стање јер се сматра да су виши нивои довољно далеко од првог побуђног нивоа [23].
- 2. Хамилтонијан H_{ph} описује вибрације мономерних јединица.
- 3. Хамилтонијан \hat{H}_{int} описује екситон-фонон интеракцију.

Према томе, Хамилтонијан неидеалног полимерног ланца је дат као

$$\hat{H}_s = \hat{H}_d + \hat{H}_a = \hat{H}_{ex} + \hat{H}_{ph} + \hat{H}_{int} + \hat{H}_a \tag{2.69}$$

Хамилтонијани \hat{H}_{ex} , \hat{H}_{ph} и \hat{H}_{int} у уобичајеној апроксимацији најближих суседа, дати су изразима (2.11), (2.32) и (2.35).

У циљу укључења примесе у сам хамилтонијан, следићемо уобичајену теорију једне примесе у кристалној решетки. У тој теорији, присуство примесе на неком месту решетке еквивалентно је присуству локалног потенцијала на том месту. Другим речима, то значи да примесе мењају константе интеракције и друге важне параметре у близини места где се налазе. Хамилтонијан се изводи из основног Хамилтонијана идеалног ланца, где су константе Δ , J, κ , χ ренормализоване на одговарајући начин. Међутим, корекција свих ових константи није потребна, јер је утицај промена неких од њих занемарљив. У овом раду је разматрана промена енергије екситације и матричног елемента *J* трансфера екситације дуж ланца у околини примесе. Ове величине се замењују новим и то:

$$\Delta + \tilde{\Delta} Y(na), \quad J + \tilde{J} Y(na)$$

где је $Y(na) \equiv Y_n$ функција вектора положаја na (места решетке) и има следећи облик:

$$Y_n = \sum_{n_i} e^{-\beta a(n-n_i)^2},$$
 (2.70)

Ова функција има максимум на месту решетке n_i где се налазе примесе. Као што се види Y_n је изабрана тако да брзо опада (експоненцијално) са растојањем од примесе. Константа β зависи од потенцијала који ствара примеса и може се добити из физичког услова да примеса утиче само на неколико суседних мономерних јединица.

Узимајући у обзир напред речено, јасно је да се само мења екситонски хамилтонијан. Лако је показати да се екситонски део Хамилтонијана неидеалног ланца може приказати као сума екситонског дела Хамилтонијана идеалног ланца \hat{H}_{ex} и дела \hat{H}_a који има облик

$$\hat{H}_{a} = \sum_{n} \tilde{\Delta} Y_{n} \hat{B}_{n}^{\dagger} \hat{B}_{n} + \sum_{n} \tilde{J} Y_{n} \hat{B}_{n}^{\dagger} (\hat{B}_{n+1} + \hat{B}_{n-1})$$
(2.71)

Чланови различити од нуле у горњој суми се односе на места у којима се налазе примесе.

2.5 Динамичке једначине солитонских таласа у ланцу са примесама

Као што је познато из теорије Давидовљевог модела, у случају јаке екситон-екситон интеракције и малог коефицијента еластичности ("мекан" полимерни ланац) јављају се солитонска побуђења у систему. Наредни рачун, који разматра неидеалан ланац са примесама, комплетно се ослања на претпоставке Давидовљеве теорије о солитонима и због тога биће дат укратко. Једина разлика у нашем случају, која не нарушава рачунску процедуру, је присуство члана \hat{H}_a у хамилтонијану система.

Надаље ће бити дато извођење основних динамичких једначина у теорији Давидовљевог модела са примесом. Процедура је аналогна оној код извођења стандардног давидовског модела. За фононске амплитуде α_n добија следећа диференцијално-диференцна једначина:

$$M\frac{d^{2}\alpha_{n}}{dt^{2}} = \kappa \left[\alpha_{n+1} + \alpha_{n-1} - 2\alpha_{n}\right] + \chi_{1} \left[|A_{n+1}|^{2} - |A_{n-1}|^{2}\right] + \chi_{2} \left[A_{n}^{*}(A_{n+1} - A_{n-1}) + (A_{n+1}^{*} - A_{n-1}^{*})A_{n}\right].$$
(2.72)

Аналогно претходном, за амплитуде $A_n(t)$ добијамо

$$i\hbar \frac{\partial A_n}{\partial t} = \{ \tilde{\varepsilon} Y_n + \chi_1 (\alpha_{n+1} - \alpha_{n-1}) \} A_n - (J + \tilde{J} Y_n) (A_{n+1} + A_{n-1} - 2A_n) + \chi_2 [(\alpha_{n+1} - \alpha_n) A_{n+1} + (\alpha_n - \alpha_{n-1}) A_{n-1}]$$
(2.73)

где је $\tilde{\varepsilon} = \tilde{\Delta} - 2\tilde{J}.$

Када је $\tilde{\Delta} = 0$ и $\tilde{J} = 0$, једначине (2.72) и (2.73) описују динамику идеалног полимерног ланца. Наш главни циљ да извршимо нумеричку анализу ових диференцијално-диференцних једначина. Међутим, ради поређења резулата, корисно је написати ове једначине и у континуалној апроксимацији. Поступајући као и раније, коначно добијамо следећи систем нелинеарних парцијалних диференцијалних једначина:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - v_0^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \varrho(x,t) + v_0^2 \frac{2\kappa}{\chi} \frac{\partial |A(x,t)|^2}{\partial x} = 0$$
(2.74)

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m_{ex}}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2a\kappa\varrho(x,t)\right]A(x,t) = \tilde{\varepsilon}Y(x)A(x,t)$$
(2.75)

где је а константа једнодимензионалне решетке, док су

$$\varrho = -\frac{\partial \alpha}{\partial x}, \ v_0^2 = \frac{\kappa a^2}{M}
\chi = \chi_1 + \chi_2, \ m_{ex} = \frac{\hbar^2}{2a^2[J + \tilde{J}Y(x)]},$$
(2.76)

Величина v_0 је брзина звука у непертурбованој решетки, а m_{ex} је маса екситона. Као што видимо, израз за екситонску масу у неидеалном ланцу има додатни члан $2a^2 \tilde{J}Y(x)$, који значи да је екситон, у одређеном смислу "обучен" у додатом локалном потенцијалу, који је последица постојања примесе на том месту.

Горе добијене једначине, како у дискретном случају, тако и у континууму, послужиће нам да анализирамо присуство примеса у једнодимензионалном полимерном ланцу коначне дужине. Глава III

Нумеричка анализа система диференцно-диференцијалних једначина и могућност креирања солитона

Као што је раније истакнуто, детаљно ће се извршити нумеричка анализа система једначина (2.41) и (2.42) у циљу испитивања могућности солитонског механизма преноса енергије дуж ланца.

Познато је да је овај проблем третиран у великом броју радова у оквиру Давидовског модела, где се систем једначина (2.41) и (2.42) решава у континуалној апроксимацији, што доводи до познатог солитонског решења нелинеарне Shrödinger-ове једначине. У тој апроксимацији, као што је већ истакнуто, није могуће анализирати почетне услове настанка солитона, већ се узима само тзв. стационарно стање (једно партикуларно решење нелинеарне Шредингерове једначине) које "постоји" у ланцу. То је наравно идеализација, јер је проблем настанка солитона (тј. почетних услова за систем једначина (2.41) и (2.42) јако битан за могућност преноса енергије дуж полимерних ланаца.

С обзиром на чињеницу да је овај модел настао почетком седамдесетих година прошлог века, једначине (2.41) и (2.42) није било могуће решавати нумеричким методама јер је рачунарска техника тада била слаба за решавање једначина овог типа. Прве нумеричке анализе ових једначина, како у идеалном, тако и у неидеалном једнодимензионалном полимерном ланацу дате су у радовима Форнера и Скота, (видети у [40]) итд., као и у [30].

У циљу поређења са нумеричким резултатима, овде ћмо поново навести нелинеарну Шредингерову једначину

$$L\frac{d^2\Phi}{d\eta^2} + i(2kL - \hbar v)\frac{d\Phi}{d\eta} - (Lk^2 - \hbar\omega)\Phi + G\Phi^3 = 0$$

чије је солитонско решење дато следећим изразима

$$A(x,t) = \sqrt{\frac{\mu}{2}} \frac{e^{i(\frac{\hbar v}{2Ja^2}x - \frac{E_s}{\hbar}t)}}{\cosh\mu(x - vt)} \quad \text{rj.} \quad |A(x,t)|^2 = \frac{\mu}{2} \frac{1}{\cosh^2\mu(x - vt)}$$

Питање: "како је солитон креиран", као што смо већ истакли, не поставља се у овој апроксимацији јер је оно стационарно решење које задовољава одређене граничне услове. Други проблем континуалне апроксимације се састоји у томе што је то решење фиксирано у времену, тј. солитонско решење има увек исти облик дат изразом (2.60), као што се види са Слике 3.1.



Слика 3.1. Усамљени талас (солитон) за x - vt = 26.

Ако посматрамо неидеални једнодимениони полимерни ланац тј. ланац са примесом у континуалној апроксимацији, добијамо једначине (2.72) и (2.73). Анализом ових једначина (што је урађено у референци [31]), добија се да солитон задржава исти облик и приликом интеракције са примесом. На Слици 3.2 дат је случај рефлексије солитона на примеси ($\varepsilon > 0$), слично као расејања честице на потенцијалној баријери. Аналогно, на Слици 3.3 је дат случај локализације солитона на примеси ($\varepsilon < 0$), која у суштини представља потенцијалну јаму.

Диференцијално-диференцие једначине (2.41) и (2.42) и њихова општија форма (2.72) и (2.73), која укључује нехомогеност једнодинензионог полимерног ланца, биће детаљније нумерички анализиране у следећим секцијама.

Изучавајући ове једначине нумерички је показано да солитон приликом пропагације кроз ланац пулсира око амплитуде (на различитим просторним а самим тим и временским скалама) тј. нема фиксиран облик. На Слици 3.4. приказани су упоредно солитонски таласи у фиксираним временским тренуцима.



 $C_{ЛИКА}$ 3.2. Рефлексија солитонског таласа. Коришћени параметри: $\varepsilon=1.6\cdot10^{-23}J,~\tilde{J}=1.6\cdot10^{-23}J,~\chi=6.2\cdot10^{-11}N.$ Примеса се налази на 50-том чвору.



Cлика 3.3. Локализација екситације ($\varepsilon=-1.6\cdot10^{-23}J$, $\tilde{J}=1.6\cdot10^{-23}J,~\chi=6.2\cdot10^{-11}N$). Примеса је на 50-том чвору.



Слика 3.4. Солитони у идеалном једнодимензионом полимерном ланцу у фиксираним временским тренуцима. Вредности валидних константи за ланац су: коефицијент еластичности- $\kappa = 19.N/m$, енергија резонантне дипол-дипол интеракције- $J = 1.55 \cdot 10^{-22} J$, параметри екситон-фонон интеракције $\chi_1 = 4.4 \cdot 10^{-11} N$ и $\chi_2 = 1.8 \cdot 10^{-11} N$.

Са последње слике се примећује да солитон током времена мења амплитуду и овај процес је готово периодичан. Ово је повезано, пре свега, са присуством оба параметра који карактеришу екситон-фонон интеракцију у систему. Наиме, члан χ_1 тежи да локализује креирану ексцитацију у систему, док други члан χ_2 тежи да ову квазичестицу расплине, тј. делокализује. Уколико се "погоде" параметри у систему може доћи до знатно израженијег ефекта, тј. до периодичног настанка, односно нестанка солитона у ланцу. Овај случај захтева детаљнију и исцрпнију анализу. Када је екситон-фонон интеракција једнака нули, онда добијамо чист екситонски талас који се, током времена, простире дуж ланца.

3.1 Поставке нумеричког експеримента

Сада ћемо нумерички анализирати (симултано) диференцијално-диференцие једначине (2.41) и (2.42). У лимиту $\tilde{\Delta} = 0$ и $\tilde{J} = 0$ добијамо диференцијално-диференцие једначине за идеалан једнодимензиони полимерни ланац.

Програм је реализован у Fortran-u F90 у **double precision**. При томе је коришћена метода Runnge-Kutta IV реда [32].

- 1^{0} Корак методе Runge-Kutta IV реда је узиман у интервалу од $H=1\cdot 10^{-4}$ до $1\cdot 10^{-5}.$
- 2⁰ Маса мономерне јединице, у једнодимензионом полимерном ланцу је $M = 1.9 \cdot 10^{-25} kg$. Маса α -аминокиселина креће се у интервалу $(1.17 1.91) \cdot 10^{-25} kg$).
- 3^0 Коефицијент еластичности
 κ креће се у интервалу 13.5 19.
 N/m [33, 34].
- 4° Енергија резонантне дипол-дипол интеракције између најближих суседа је $J = 1.55 \cdot 10^{-22} J$ [35]-[37].
- 5^{0} $\chi = \chi_{1} + \chi_{2} = 6.2 \cdot 10^{-11} N = const$ је сила екситон-фонон интеракције [38, 39]. Параметар χ_{1} мења се од $3.5 \cdot 10^{-11} N$ до $6.2 \cdot 10^{-11} N$ а параметар χ_{2} варира на комплеметаран начин.
- 6^0 Параметар $\beta = 5$.
- 7⁰ Почетни услови
 - 7.1⁰ Ексцитација се креира на мономерној јединици $n_0, A_{n_0} = (1,0).$
 - 7.2⁰ У почетном тренутку посматрања система t = 0 узели смо да је $A_{n_0}(0) = (1,0)$ и $A_i(0) = (0,0)$ (i = 2...N) за $i \neq n_0$. N означава број мономерних јединица посматраног полимерног ланца.
 - 7.3° $\alpha_i(0) = 0$ и $\pi_i(0) = 0$ (i = 1, ..., N) тј. све мономерне јединице, посмараног полимерног ланца су у равнотежном положају.

Приликом нумеричке анализе једначина (2.41) и (2.42) намеће се питање да ли се члан $\Lambda = (\varepsilon - D) + W$, односно члан дефинисан једначином (2.44) и који представља енергију лонгитудиналних звучних таласа, сме елиминисати из једначине (2.73) или не. A.C. Scott у раду [40] каже, цитирам:

"A modification of Davydov's fundamental wave function that allows this more general case is described in Appendix B. An effect of this modification is to remove the "W term" from the first line of (2.1a). In the numerical studies, however, no difference was observed in the dynamics of $\beta_{n\alpha}$ and $|a_{n\alpha}|^2$ upon removal of W. This is to be expected since W approximately constant and contributes only to a phase advance of $a_{n\alpha}$. The whole question is more aesthetic than practical".

У том циљу вршене су одговарајуће нумеричке анализе горе наведених једначина и показано је да присуство овог члана не утиче на динамичко понашање система и може се елиминисати из једначина погодном унитарном трансформацијом (једначине (2.41) и (2.42)).

3.2 Екситонски таласи

Да бисмо успоредили екситонска и солитонска побуђења у молекуларном ланцу, прво ћемо испитати случај када нема екситон-фонон интеракције, тј. када је $\chi_1 = 0$ и $\chi_2 = 0$. Тада се једначине (2.72) и (2.73) своде на једначине

$$M\frac{d^2\alpha_n}{dt^2} = \kappa \left[\alpha_{n+1} + \alpha_{n-1} - 2\alpha_n\right]$$
(3.1)

$$i\hbar\frac{\partial A_n}{\partial t} = \varepsilon Y_n \cdot A_n - (J + \tilde{J}Y_n)(A_{n+1} + A_{n-1} - 2A_n) . \qquad (3.2)$$

Као што се види, добијени систем једначина за фононске и екситонске амплитуде је декуплован, и даље ћемо нумерички анализирати само пропагацију екситона.

Посматрајмо најпре идеалан једнодимензиони полимерни ланац ($\Delta = 0$ и $\tilde{J} = 0$) који се састоји од N = 500 мономерних јединица. Побуђење је креирано на првој мономерној јединици тј. $A_1(t = 0) = (1,0)$. Енергија резонантне дипол-дипол интеракције је $J = 1.55 \cdot 10^{-22} J$. Корак методе Runge Kutta IV реда је $H = 4 \cdot 10^{-5}$.

На Слици 3.5а и Слици 3.5б приказана је пропагација екситонског таласа кроз идеални једнодимензиони полимерни ланац, под горе наведеним условима. Слика 3.5б представља други угао гледања екситонског таласа, у односу на Слику 3.5а.

На Слици 3.6. приказани су екситонски таласи $(|A_n|^2)$ у фиксираним временским тренуцима. За, отприлике 160*ps* екситонски талас стиже до краја ланца. Такође се са дате слике види да амплитуда екситонских побуђења опада током времена и талас захвата већу област ланца, тј. долази до дисперзије.



Слика 3.5а Екситонски талас у идеалном линеарном полимерном ланцу.



Слика 3.56 Екситонски талас у идеалном линеарном полимерном ланцу (Поглед одозго).



Слика 3.6 Екситонски таласи у идеалном линеарном полимерном у одређеним временским тренуцима.

На Слици 3.7а приказано је пропагирање екситонског таласа под истим усливима као на Слици 3.5а али је на 200-том чвору постављена примеса са већом енергијом побуђења: $\tilde{\Delta} = 0.5 \cdot 10^{-22} J$. Као што се види, екситон је прошао баријеру практично без икакве интеракције.



 $C_{ЛИКА}$ 3.7а Пропагација екситонског таласа у једнодимензионом полимерном ланцу са примесом. Повећање екситонске енергије је $\tilde{\Delta} = 0.5 \cdot 10^{-22} J$.



 $C_{ЛИКА}$ 3.76 Пропагација екситонског таласа у једнодимензионом полимерном ланцу са примесом. Повећање екситонске енергије је $\tilde{\Delta} = 0.5 \cdot 10^{-22} J$ (Поглед одозго).



 $C_{ЛИКА} \ 3.8$ Екситонски таласи у линеарном полимерном са примесом ($ilde{\Delta} = 0.5 \cdot 10^{-22} J$) у одређеним временским тренуцима.

Упоређивањем слика 3.6 и 3.8, видимо слично понашање амплитуде екситонског таласа у ланцу без примесе и са примесом, када долази до дисперзије.

Такође је анализирана сума амплитуда у ланцу са примесом и без примесе [42]. Нумерички је показано да разлке у амплитудама нема односно

$$\sum_{i=1}^{N} |A_i|^2 = \sum_{p=1}^{N} |A_p|^2$$

где су са A_i означене амплитуде у идеалном једнодимензионом полимерном ланцу, а са A_p амплитуде у ланцу са примесом.

Као што видимо, уска баријера не представља препреку за пропагацију екситонског таласа. Уколиико је баријера довољно широка (Слика 3.9) екситонски талас се потпуно рефлектује од ње.



 $C_{ЛИКА}$ 3.9 Потпуна рефлексија екситонског таласа од широке баријере. Баријера је постављена ($\tilde{\Delta} = 0.5 \cdot 10^{-22} J$) од 200-тог до 207-ог чвора.

Интересантно је истаћи да се са Слике 3.9 јасно види интерференција екситонских таласа одбијених од примесе и од краја (n = 0) ланца.

3.3 Креирање и динамика солитона

Као што смо до сада нагласили више пута, континуална апроксимација у солитонском моделу А.С. Давидова (под условима када се солитон појављује у линеарном полимерном ланцу) увек даје фиксни облик солитона познате брзине кретања (аналитичко решење диференцијалних једначина (2.51) и (2.52)).

Динамичке једначине кретања (2.41) и (2.42) дају могућност нумеричке симулације креације солитона, временске еволуције и пропагације дуж линеарног полимерног ланца.

У овом делу рада, циљ нам је да покажемо, користећи се нумеричком анализом једначина (2.41) и (2.42), да особине и понашање солитона у линеарном полимерном ланцу зависе од места где је креиран солитон – на почетку ланца или у унутрашњости ланца. Резултати истраживања објављени су у [42].

На Слици 3.10 приказана је пропагација солитона у идеалном линеарном полимерном ланцу, у случају када је креиран на почетку ланаца тј. на првој мономерној јединици. (N = 200), $\kappa = 19\frac{N}{m}$, $\chi_1 = \chi = 6.2 \cdot 10^{-11}N$, $\chi_2 = 0$)). Случај када се солитон креира унутар ланца (око средине), приказан је на Слици 3.11.

Као што можемо видети, нумеричка анализа система једначина (2.41) и (2.42), може довести до пропагације солитона дуж ланца у једном смеру (када је креиран на једном крају ланца) али и до пропагације у оба смера дуж ланца, ако се креира унутар ланца. Овај други резултат је физички прихватљив јер постоји потпуна симетрија ланца у оба смера. Овај резултат се не може добити у континуалној апроксимацији Давидова, јер у том моделу имамо солитон који се креће или у позитивном ($\rho(x - vt)$ или у негативном смеру $\rho(x + vt)$ дуж ланца. Пошто су то партикуларна решења нелинеарне Шредингерове једначине, очигледно је да не постоји решење као линеарна суперпозиција ова два солитонска решења. Ови резултати свакако показују да је нумеричко решавање система диференцијално-диференцних једначина (које су, у датој апроксимацији - најближих суседа, тачније од континуалне апроксимације Давидова) много потпуније и пружа нам комплетнију слику пропагације ових ексцитација у (дискретном) једнодимензионалном полимерном ланцу.



 $C_{ЛИКА} 3.10$ Пропагација солитона у идеалном линеарном полимерном ланцу. Екситација је креирана на првој мономерној јединци (N = 200), $\kappa = 19 \frac{N}{m}$, $\chi_1 = \chi = 6.2 \cdot 10^{-11} N$, $\chi_2 = 0$)).



 $C_{ЛИКА}$ 3.11 Пропагација солитона у идеалном линеарном полимерном ланцу. Екситација је креирана на средини полимерног ланца ($N=200,\,\kappa=19\frac{N}{m},\,\chi_1=\chi=6.2\cdot10^{-11}N,\,\chi_2=0$).



 $C_{ЛИКА}$ 3.12 Упоредни облици солитона (за t = 50 ps) у идеалном линеарном полимерном ланцу. Soliton1 - солитон креиран на почетку ланца; Soliton2 - солитон који је креиран на средини ланца.

На Слици 3.12 приказани су упоредни графици солитона у тренутку t = 50ps од момента креације, на почетку и на средини ланца (Soliton1 и Soliton2). Као што се може проценити са Слике 3.12, солитон који стартује из средине ланца има око 1.33 пута већу брзину у односу на солитон који се формира на почетку идеалног линеарног полимерног ланца.

Горњи резултат је указао да постоји нека корелација између брзине и амплитуде солитона. У том циљу је детаљније извршена нумеричка анализа односа брзине и амплитуде солитона у ланцу. Посматран је ланац од 100 мономерних јединица и корак методе Runge Kutta $H = 1 \cdot 10^{-4}$, са параметрима ланца $J = 1.55 \cdot 10^{-22} J$, $\kappa = 19 \frac{N}{m}$, $\chi_1 = 6.2 \cdot 10^{-11} N$. Екситације су креиране на почетку ланца. На Слици 3.13 приказано је докле су у ланцу стигли солитони након 35ps од тренутка креације, у зависности од квадрата амплитуда. Јасно се види да постоји одређена корелација између амплитуде и брзине солитона дуж ланца.



 $C_{ЛИКА} \ 3.13$ Квадрат амплитуде, у линеарном полимерном ланцу у тренутку t = 35 ps.

Ради прегледности, ови резултати су приказани и табеларно (Табела 3.1), где су дате бројне вредности почетних амплитуда-A, квадрата амплитуда- A^2 и места решетке- N_{max} где талас има максимум у тренутку t = 35ps, од момента креације.

Табела 3.1

A	A^2	N_{max}
(0.5, 0.0)	0.25	86
(0.6, 0.0)	0.36	79
(0.7, 0.0)	0.49	70
(0.8, 0.0)	0.64	61
(0.9, 0.0)	0.81	51
(1.0,0.0)	1.0	31

На бази података са Табела 3.1 нацртали смо график зависности |A| од брзине солитона, што је приказано на Слици 3.14.



 $C_{ЛИКА} \ 3.14$ Веза између апсолутне вредности амплитуде и брзине солитона за t = 35 ps.

Испрекидана линија припада фитованој правој линији (у односу на тачке из Табеле 3.1). Коефицијент корелације је R = 0.99998, што представља скоро идеално поклапање са правом линијом. Ово је суштински нов резултат који се не може репродуковати у оквиру Давидовљевог модела, јер тамо, као што смо већ истакли, партикуларно решење није уопште повезано са било којим почетним условима, већ је стационарно, са унапред датом брзином.

3.3.1 Неидеалан линеарни полимерни ланац

Овде је испитано понашање солитона у линеарном полиерном ланцу са примесом која на солитон делује као баријера. Нумеричку анализу понашања солитона у систему извршићемо за случај ланца дужине 200 мономерних јединица, са примесом на 160-тој мономеру. Промена енергије ексцитације примесе је $\tilde{\Delta} = 0.3 \cdot 10^{-22} J.$



Ако се солитон креира на почетку ланца при наиласку на баријеру он се потпуно рефлектује од ње као што се види на Слици 3.15.

 $C_{ЛИКА}~3.15$ Пропагација солитона у линеарном полимерном ланцу са примесом постављеној на 160-тој мономерној јединици. Примеса делује на солитон као енергетска баријера ($\tilde{\Delta}=0.3\cdot10^{-22}J$). Екситација је креирана на почетку ланца.

Ако се солитон креира у унутрашњости ланца, под истим условима као солитон на Слици 3.15, настају два солитонска таласа који се простиру кроз ланац истим брзинама али у супротним смеровима (Слика 3.16).

Као што видимо са слике 3.16, укупна енергија се дели на два солитона и амплитуда сваке гране је нижа. У овом случају, за дате параметре у ситему, настало побуђење успева да прође кроз баријеру која се налази на 160-том месту у ланцу. Међутим, након интеракције са примесом солитон више није стабилан и "пулсира", тј. појави се па исчезне, што се јасно види са последње слике. Дакле, ова екцитација размењује енергију са другим степенима слободе система, у првом реду са осцилацијама полимерног ланца. Осим тога, уочава се присуство граница од којих се солитон рефлектује, али овај проблем захтева подробнију анализу.



 $C_{ЛИКА} 3.16$ Пропагација солитона у линеарном полимерном ланцу са примесом постављеној на 160-тој мономерној јединици. Енергетска баријера има вредност $\tilde{\Delta} = 0.3 \cdot 10^{-22} J$. Екситација је креирана на средини ланца.

3.4 Утицај екситон-фонон интеракције на понашање солитона у полимерном ланцу

У овој подсекцији испитаћемо утицај параметара екситон-фонон интеракције, χ_1 и χ_2 , на понашање солитона у линеарном полимерном ланцу (идеалном и неидеалном).

Посматрајући диференцијално-диференцне једначине (2.41) и (2.42) видимо да константе χ_1 и χ_2 множе другачије изразе. Међутим, преласком на континуалну апроксимацију (једначине (3.51) и (3.52)) добијамо да је $\chi = \chi_1 + \chi_2$. Пошто је у нашим анализама $\chi = const$, произилази да су, у континуалној апроксимацији, небитне појединачне вредности χ_1 и χ_2 , већ да је битан само њихов збир. За беланчевине, на пример, χ се налази у интервалу од $3.5 \cdot 10^{-11}N$ до $6.2 \cdot 10^{-11}N$. Нумеричка анализа диференцијалнодиференцних једначина (2.41) и (2.42) показаће да константе χ_1 и χ_2 на различит начин делују на пропагацију солитона у линеарном полимерном ланцу, што се свакако разликује од континуалне апроксимације. Све суштинске особине солитона зависе од екситон-фонон интеракције: унутрашња енергија, ефективна маса област ланца обухваћен солитонским таласом, време живота, Стоксово померање (види Табелу 2.1). Због претходно наведеног, процена вредности параметара екситон-фонон интеракције је веома важна [26, 41].

Параметар екситон-фонон интеракције χ_1 описује промену енергије мономерне јединице на датом месту n, услед малих осцилација n-те мономерне јединице тј. $\chi_1 \sim dE_n/dR_n$ где је E_n енергија n-те мономерне јединице а R_n , положај n-те мономерне јединице. Други члан $\chi_2 \sim 3J/R_n$, такође важан, односи се на промену енергије дипол-дипол интеракције J између суседних мономерних јединица, услед малих осцилација мономера.

Поменућемо, на овом месту, да је W. Förner [43] вршио сличне нумеричке анализе али само са параметром χ_1 . Рађене су студије, нумеричке [44] и аналитичке (видети у [39]), дискретних и континуалних једначина у намери да се одреде граничне вредности параметара екситон-фонон интеракције унутар којих је могуће формирање солитона. У нашим нумеричким калкулацијама узећемо да је $\chi = \chi_1 + \chi_2 = 6.2 \cdot 10^{-11} N$, што одговара горњој граници која се може наћи у литератури за ове системе.

У првом делу анализираћемо идеални линеарни полимерни ланац и показаћемо да брзина солитона зависи од појединачних вредности χ_1 и χ_2 .

Такође ћемо анализирати неидеални линеарни полимерни ланац (ланац са примесом) и показаћемо да понашање солитона на примеси такође зависи од вредности χ_1 и χ_2 понаособ.

3.4.1 Иделни полимерни ланац

Посматрамо ланац од N = 500 мономерних јединица. Узмимо да је коефицијент еластичности ланца $\kappa = 19N/m$. Осим тога, корак методе Runge Kutta IV реда је $H = 4 \cdot 10^{-5}$.

На Сликама 3.17(а) до 3.17(е) приказани су резултати нумеричких истраживања пропагације солитона за различите вредности параметара χ_1 и χ_2 , уз услов $\chi = \chi_1 + \chi_2 = 6.2 \cdot 10^{-11} N$, видети [46]. Јасно се види, са приложених слика, да је брзина солитона различита за различите појединачне вредности χ_1 и χ_2 . Према томе, закључујемо да брзина солитона није адитивна функција параметара екситон-фонон интеракције χ_1 и χ_2 , што се не може видети у оквиру континуалне апроксимације Давидова.



Слика 3.17 Пропагација солитона у идеалном линеарном полимерном ланцу. Коришћени параметри: (a) $\chi_1 = 3.5 \cdot 10^{-11}N$ и $\chi_2 = 2.7 \cdot 10^{-11}N$; (b) $\chi_1 = 4.0 \cdot 10^{-11}N$ и $\chi_2 = 2.2 \cdot 10^{-11}N$; (b) $\chi_1 = 4.5 \cdot 10^{-11}N$ и $\chi_2 = 1.7 \cdot 10^{-11}N$; (г) $\chi_1 = 5.0 \cdot 10^{-11}N$ и $\chi_2 = 1.2 \cdot 10^{-11}N$; (д) $\chi_1 = 5.6 \cdot 10^{-11}N$ и $\chi_2 = 0.6 \cdot 10^{-11}N$; (ђ) $\chi_1 = 6.0 \cdot 10^{-11}N$ и $\chi_2 = 0.2 \cdot 10^{-11}N$; (е) $\chi_1 = 6.2 \cdot 10^{-11}N$ и $\chi_2 = 0.0$.

Детаљнија анализа Слике 3.17 показује да се са смањењем χ_1 (повећање χ_2) повећава брзина солитона. Два су фактора који утичу на такво понашање. Узимајући у обзир дефиницију χ_1 , јасно је да повећање овог параметра стимулише локализацију побуђења на датом месту и самим тим смањује брзину солитона. С друге стране из дефиниције параметра χ_2 , јасно је да његов пораст доводи до повећања брзине солитона, тј. потпомаже бржем трансферу ексцитације са мономера на мономер.



 $C_{ЛИКА}$ 3.18 Пропагација солитона у идеалном линеарном полимерном ланцу. Коришћени параметри: (а) $\chi_1 = 5.2 \cdot 10^{-11} N$ и $\chi_2 = 0$; (б) $\chi_1 = 5.2 \cdot 10^{-11} N$ и $\chi_2 = 1.0 \cdot 10^{-11} N$.

Ова ситуација захтева детаљнију анализу тако да ћемо у систему једначина фиксирати χ_1 и повећавати χ_2 . Слике 3.18(а) и 3.18б) одговарају случајевима: (а) $\chi_1 = 5.2 \cdot 10^{-11} N$ и $\chi_2 = 0$; (б) $\chi_1 = 5.2 \cdot 10^{-11} N$ и $\chi_2 =$ $1.0 \cdot 10^{-11} N$. Разлика у брзинама је једва приметна и, с обзиром на то да је реч о нумеричким симулацијама, тешко је уочити да постоји разлика у брзинама пропагације солитона са променом χ_2 . Погледајмо неке квантитативне параметре који следе из ове анализе. Током првих 50*ps* солитон се креће средњом брзином која, апроксимативно, износи 1.60 *site/ps*. Са порастом времена средња брзина солитона се смањује, прелази у регион са константном брзином, тако да између 200 и 250-те мономерне јединице средња брзина има вредност око 1.26 *site/ps*. У случају приказаном на Слици 3.18(б) средња брзина солитона за пређених првих 50 мономерних јединица износи око 1.70 site/ps, док између 200 и 250ps износи 1.24site/ps. У овом случају, након 100ps средња брзина, практично, постаје константна. На основу овога можемо закључити да са повећањем χ_2 средња брзина на целом интервалу монотоно расте, тј. средња брзина, која се односи на случај $\chi_2 = 0$, износи 1.392 site/ps док за $\chi_2 = 1.0 \cdot 10^{-11} N$ она износи 1.42 site/ps.



Слика 3.19 Пропагација солитона у идеалном линеарном полимерном ланцу. Коришћени параметри: (а) $\chi_1 = 5.6 \cdot 10^{-11} N$ и $\chi_2 = 0$; (б) $\chi_1 = 5.6 \cdot 10^{-11} N$ и $\chi_2 = 0.6 \cdot 10^{-11} N$.

Ако повећамо χ_1 на вредност $\chi_1 = 5.6 \cdot 10^{-11} N$ може се видети да је брзина солитона мања и практично независна од χ_2 . Резултати нумеричке анализе приказани су на Слици 3.19(а) и 3.19(б). За $\chi_2 = 0$ средња брзина солитона, током првих 50*ps* је 1.30 *site/ps* и опада са временом, тако да у интервалу између 350-400*ps*, достиже вредност од око 0.84 *site/ps*. Са повећањем χ_2 , средња брзина се , у првих 50*ps*, лагано повећа на 1.32 *site/ps*, док у интервалу од 350-400*ps* има вредност од 0.82 *site/ps*.

На основу овог може се недвосмислено закључити да је главни параметар, који одређује средњу брзину солитона у идеалном линеарном полимерном ланцу, параметар екситон-фонон интеракције χ_1 .

Треба имати на уму да не постоје претходне студије оваквог карактера, односно одвојеног утицаја ова два параметара екситон-фонон интеракције, те га стога није лако ни објаснити. Давыдов је у раду [45] показао да максимална брзина солитона, у зависности од резонантне дипол-дипол интеракције износи $v_{max} = 2aJ/\hbar$. Међутим, видимо да, у континуалној апроксимацији, v_{max} солитона је независна од χ_1 и χ_2 . Ми смо показали да она примарно зависи од χ_1 што је публиковано у [46], где је такође показано да је управо параметар електрон-фонон интеракције χ_1 одговоран за локализацију екситације.

3.4.2 Неиделни полимерни ланац

У овом делу испитиваћемо понашање солитона у неидеалном линеарном полимерном ланцу (идеалан ланац са једном примесом) у зависности од вредности параметара екситон-фонон интеракције χ_1 и χ_2 . Изабрали смо да примеса делује као енергетска баријера. За енергију побуђења примесе смо узели $\tilde{\Delta} = 0.5 \cdot 10^{-22} J$. Посматран је ланац са N = 400 мономерних јединица. Примеса је постављена на 200-тој мономерној јединици. Због јасноће, на Слици 3.20, приказано је само 220 мономерних јединица ланца, док је на Сликама 3.21 и 3.22 приказано свих 400 мономерних јединица ланца.



Слика 3.20 Пропагација солитона у линеарном полимерном ланцу са примесом. Примеса је на 200-тој мономерној јединици. ($\chi_1 = 6.2 \cdot 10^{-11} N$ и $\chi_2 = 0$; $\tilde{\Delta} = 0.5 \cdot 10^{-22} J$).

На Слици 3.20, за параметре $\chi_1 = 6.2 \cdot 10^{-11} N$ и $\chi_2 = 0$, добијена је рефлексија солитона од баријере.

Међутим, смањењем χ_1 ($\chi_1 = 5.6 \cdot 10^{-11}N$) и укључивањем χ_2 ($\chi_2 = 0.6 \cdot 10^{-11}N$) ситуација се значајно мења. Појавом члана χ_2 , који помаже трансферу ексцитација, добија се да солитон успева да "савлада" баријеру (Слика 3.21) и практично несметано настави кретање дуж ланца. То је још очигледније ако повећамо χ_2 ($\chi_2 = 2.7 \cdot 10^{-11}N$), што се види са Слике 3.22.



 $C_{ЛИКА}$ 3.21 Пропагација солитона у линеарном полимерном ланцу са примесом. Примеса је на 200-тој мономерној јединици. ($\chi_1 = 5.6 \cdot 10^{-11} N$ и $\chi_2 = 0.6 \cdot 10^{-11} N$; $\tilde{\Delta} = 0.5 \cdot 10^{-22} J$).

Ове нумеричке анализе показују да и у случају ланца са примесама, параметри екситон-фонон интеракције χ_1 и χ_2 својим појединачним вредностима утичу на динамику солитона, слично као и у идеалном ланцу. То је битна разлика у односу на континуалну апроксимацију, где увек имамо збирно дејство ових параметара преко константе $\chi = \chi_1 + \chi_2$.



 $C_{ЛИКА}$ 3.22 Пропагација солитона у линеарном полимерном ланцу са примесом. Примеса је на 200-тој мономерној јединици. ($\chi_1 = 3.5 \cdot 10^{-11} N$ и $\chi_2 = 2.7 \cdot 10^{-11} N$; $\tilde{\Delta} = 0.5 \cdot 10^{-22} J$).

Ови резултати нумеричких истраживања динамике солитона у полимерним ланцима са примесама, могли би бити интересантни и за биолошке системе, који се могу моделирати на сличан начин (α -спирални молекули беланчевина итд.), где би примеса представљала неке дефекте у структури, који могу бити узрок и неких обољења (нпр. шећерне болести). Наравно да су у том правцу потребна дубља, много детаљнија и комплекснија одговарајућа мултидисциплинарна истраживања. На крају треба истаћи да су ова истразивања веома актуелна на шта указују публиковани бројни радови [47]-[50].

Закључак

У овој дисертацији је разматрана могућа улога солитона у транспорту енергије у једнодимензионалним полимерним ланцима. Ово је од посебног значаја с обзиром на могућу примену на неке комплексне биолошке системе као што су α -спиралне бјеланчевине, нуклеинске киселине итд.

У првој глави дате су неке опште карактеристике беланчевина. Посебно је интересантно да се истакне тзв. проблем постојања монохиралних стања одређених молекула и α-аминокиселина од којих су састављене беланчевине. Проблем је отворен више од сто и педесет година а у овој дисертацији споменути су оригинални резултати аутора (Прилог Б) који су публиковани у радовима [16]-[19].

У другој глави анализирани су могући механизми преноса енергије у молекуларним ланцима који се ослањају на солитонски модел руског физичара А»С. Давыдов-а. Дате су упоредне карактеристике екситона и солитона, где је показано да су солитони много погодније ексцитације, с обзиром на њихову стабилност, за пренос енергије дуж ланца. Такође је формулисан хамилтонијан једнодимензионалног ланца са примесама и анализиране су динамичке једначине у том случају. Резултати ових истраживања објављени су у радовима [29]-[31].

Најбитнија анализа система диференцијално-диференцних једначина, као и могућност креирања солитона, дата је у трећој глави. Нумеричком путем је показано да се екситонски таласи врло брзо расплињују, те свакако нису погодни за пренос енергије у полимерним ланцима. Детаљнија нумеричка анализа, која обухвата проблем креирања солитона, како на почетку тако и унутар ланца, показала је да се нумеричке анализе дискретних једначина много општије и реалистичније од континуалне апроксимације Давидова. Такође је показан, нумеричким путем, утицај константи екситон-фонон интеракције на динамику солитона, како у идеалном, тако и у полимерном ланцу са примесама. Ово су оригинални резултати [42, 46], где је недвосмислено показано да постоји корелација између брзине и амплитуде солитона, како у идеалним, тако и у неидеалним полимерним ланцима, и да битно зависи од односа појединачних вредности параметара екситон-фонон купловања, што је резултат који се не може добити у оквиру континуалне апроксимације пошто тамо динамика солитона зависи од константе $\chi_1 + \chi_2$, и не постоји корелација између амплитуде и брзине солитона. То је због тога што се ради

о партикуларном солитонском решењу које је стационарног типа.

Цео спектар резултата у овој дисертацији, добијених нумеричким анализама солитона у ланцима [42, 46], могли би бити примењени на проблемима транспорта енергије у комплексним биолошким системима (α-спиралне беланчевине, на пример). Међутим, извесно је да таква истраживања захтевају много детаљнију студију интердисциплинарног карактера (физика, биофизика, математика, биологија и молекуларна биологија).

А. Прилог

У овом прилогу дата је табела из Главе 1, параграфа 1.1, где су приказане формуле аминокиселина и вредност изо-електричне тачке pI.

Р. бр.	Аминокиселина	Хемијска формула	<i>pKa</i> , α-COOH	pKa2 α-NH3	pI **
	Неут	ралне аминокисели	не		
1	Глицин Gly (G)	H ₂ N–CH ₂ –COOH	2,3	9,8	6,0
2	Аланин Ala (A)	H ₃ C-CH-COOH NH ₂	2,3	9,7	6,0
3	Валин [*] Val (V)	H ₃ C–CH–CH–COOH CH ₃ NH ₂	2,3	9,6	6,0
4	Леуцин [*] L (L)	H ₃ C–CH–CH ₂ –CH–COOH H CH ₃ NH ₂	2,4	9,7	6,0
5	Изолеуцин [*] Ile (I)	H3C–CH2–CH–CH–COOH I I CH3 NH2	2,4	9,6	6,1
6	Фенилаланин [*] Phe (F)	CH2-CH-COOH NH2	2,6	9,2	5,9
7	Аспарагин Asn (N)	H ₂ N–CO–CH ₂ –CH–COOH NH ₂	2,0	8,8	5,4
8	Глутамин Gln (Q)	H ₂ N–CO–(CH ₂) ₂ –CH–COOH NH ₂	2,2	9,1	5,7

Табела 1.1 *а*-аминокиселине

9	Триптофан [*] Тгр (W)	CH2-CH-COOH NH2 H	2,4	9,4	5,9
10	Пролин Pro (P)	Соон N Н	2,0	10,6	6,3
11	Серин Ser (S)	НО–СН2–СН–СООН NH2	2,2	9,2	5,7
12	Треонин [*] Thr (T)	HO-CH-CH-COOH CH ₃ NH ₂	2,1	9,1	5,6
13	Тирозин Туг (Y)	HO-CH2-CH-COOH NH2	2,2	9,1	5,7
14	Цистеин Cys (C)	HS–CH ₂ –CH–COOH I NH ₂	1,8	10,2	5,0
15	Метионин [*] Met (M)	H3C-S-(CH2)2-CH-COOH I NH2	2,3	9,2	5,7
Киселе аминокиселине					
16	Аспарагинска киселина Asp (D)	HOOC-CH2-CH-COOH NH2	2,1	9,8	3,0
17	Глутаминска киселина Glu (E)	HOOC-(CH ₂) ₂ -CH-COOH HOOC-(CH ₂) ₂ -CH-COOH NH ₂	2,1	9,5	3,2
Базне аминокиселине					
---	---------------------------------	--	------------	------------	------
18	Лизин [*] Lys (K)	H2N-(CH2)4-CH-COOH I NH2	2,2	8,9	9,7
19	Аргинин [*] Arg (R)	H2N-C-NH-(CH2)3-CH-COOH NH NH2	2,0	9,0	10,8
20	Хистидин His (H)	N N N H H	1,8	9,1	7,6
Аминокиселине које се синтетишу након успостављања полиамидног ланца					
21	Хидроксипролин Нур	но	1,9	9,7	6,3
22	Цистин Cys-Cys	№H2 S-CH2-CH-СООН S-CH2-CH-СООН NH2	1,6 2,3	7,9 9,9	5,1

* есенцијалне аминокиселине

У Табели 1.1 наведене су 22 аминокиселине. Првих двадесет ћелије користе за синтезу беланчевина. Задње две, у наведеној табели, синтетишу се накнадно, након успостављања полиамидног ланца. То су хироксипролин (који се налази само у колагену) а који настаје из пролина и цистин (налази се у већини беланчевина) који настаје оксидацијом цистеина. Пролин има нешто другачију структуру од других аминокиселина јер се код њега са азотом једини само један атом водоника.

А.1 Терцијарна (трећестепена) структура беланчевина

У формирању стабилних облика молекула беланчевина, с поремећеним деловима α-спиралне структуре, суштинску улогу играју хидрофобна и хидрофилна интеракција с водом. Те интеракције доводе до тога да се молекул савија у тзв. глобулу (клупко) која има мање или више сферан облик радикалима (глутаминил, тирозинил и др.) а унутар глобуле се постављају делови са претежно хидрофобним радикалима (леуцинил, аланинил, фенилаланининил и др.). Неки аутори у другостепену структуру молекула беланчевина сврставају искључиво структуру која је условљена само интеракцијама између група атома унутар пептидног ланца (водоничне везе, хемијске везе, јонске везе, дисулфидни мостићи, итд.).

Конформацију (просторни распоред) свих атома беланчевина, узрокована њеном интеракцијом са воденим окружењем, неки називају **трећестепеном структуром** беланчевина. Према мишљењу многих аутора ова подела је условна.

У општем случају другостепена и трећестепена структура молекула беланчевина узроковане су примарном структуром беланчевина, тј. саставом и распоредом аминокиселинских остатака дуж њеног полипептидног ланца. Таква структура се успоставља након завршетка синтезе целог молекула беланчевине у рибозому. Другим речима, у једнаким спољашњим условима беланчевине с различитим првостепеним структурама имају различиту другостепену и трећестепену структуру – конфигурацију или конформацију. Таква конформација одговара минимуму Гибсове слободне енергије система који се састоји из молекула беланчевине и његовог окружења.

У радовима Птицина, Лима и других аутора предложен је метод предсказивања другостепене структуре беланчевина на основу њене првостепене структуре.

А.2 Четворостепена структура беланчевина

Ова структура беланчевина описује начин на који се неколико полипептидних ланаца, на рачун дисулфидних мостића, водоничних и јонских веза и Ван дер Валсове интеракције, повезују у јединствен молекул (агрегат).

Беланчевине које садрже више од једног полипептидног ланца називају се олигомери (димери, тримери, итд.) а појединачни ланци представљају субјединице. Субјединице задржавају своју примарну, секундарну и терцијарну структуру. Такав олигомер показује одрећену биолошку активност коју субјединице које га граде немају.

Једна од најбоље проучених беланчевина са дефинисаном четворостепеном структуром је хемоглобин. Он се састоји од четири полипептидна ланца (два α- и два β-полипептидна ланца). Има дефинисану и секундарну структуру која је у великој мери у облику α-хеликса који се савија тако да образује глобулу (терцијарну структуру). Цео молекул хемоглобина има сферни облик.

Многи ензими, који катализују биолошке реакције у ћелијама имају четворостепену структуру. Нпр. ензим фосфорилаза, који је одговоран за чување и деградацију гликогена у ћелијама, састоји се из два полипептидна ланца чија је маса 96000 далтона.

Постоје и такве беланчевине које садрже двадесет субјединица, као што је апоферитин. Свака од субјединица је у облику глобуле, а пакују се тако да се између њих стварају шупљине у које се могу сместити соли гвожћа, образујући тако протеинско складиште гвожћа, сложени протеин феритин.

Подела беланчевина може се извести по различитим основама. Према просторном изгледу и неким физичким особинама беланчевине се деле на фибриларне и глобуларне. Фибриларни протеини (кератин, колаген, итд.) састоје се од више полипептидних ланаца збијених један уз други у дугачким влакнима. Могу бити α - и β -структуре а често се неколико спиралних ланаца налази паралелно са β -структуром. Фибриларне беланчевине су нераствориве у води али су растворљиве у јаким киселинама и базама. Ове врсте беланчевина су структурне компоненте мишића, тетива, хрскавице, коже и рогова код животиња, оклопа код корњача итд.

Глобуларни протеини су најчешће увијени у компактну структуру приближно сферног облика (глобула). Неполарне група бочних низова аминокиселинских остатака групишу се унутар глобуле (што доприноси стабилности терцијарне структуре) а поларне се оријентишу ка спољашњој средини (према води), па су зато глобуларни протеини растворљиви у води и разблаженим растворима соли. У глобуларне беланчевин спадају ензими (нпр. рибонуклеаза), транспортне беланчевине (хемоглобин, миоглобин) и хормони.

На основу састава беланчевине се деле на просте и сложене. Сложене беланчевине се још називају и протеиди. Просте беланчевине хидролизом дају само аминокиселине, док сложене беланчевине поред аминокиселина дају и нека беланчевинаста једињења која се називају простетичне групе (кад су у склопу сложене беланчевине).

Рекли смо да су другостепена и вишестепене структуре условљене слабим водоничним везама, хидрофобним, хидорфилним и Ван дер Валсовим интеракцијама. Због тога се такве структуре нарушавају при загревању до 60 — 70⁰C. Да би се нарушила првостепена структура, без присуства ензима, потребне су много више температуре.

Процес разарања другостепене и вишестепених структура беланчевина, при коме се очувава првостепена структура, назива се денатурација беланчевина. Кувана и пржена храна садрже денатурисане беланчевине. До денатурације молекула беланчевине може доћи и при деловању ултраљубичастог зрачења, при интеракцији са солима тешких метала и при неким органским реакцијама. Приликом денатурације молекул беланчевине губи све биолошке функције.

Уопштено говорећи, промена облика молекула беланчевина врши се и на граници воде и неке друге групне молекуларне структуре. Нпр. ензима у биолошким мембранама на граници водене средине и двојном липидном (масном) слоју итд.

Б. Прилог

У овом прилогу дати су главни радови аутора ове докторске дисертације везани за проблем постојања монохиралних стања молекула у природи. J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS., 1992, 88(8), 1123-1127

Modelling Spontaneous Chiral Stereoselection: The Frank Mechanism with Racemization

Ivan Gutman,* Dragan Todorović and Miroslav Vučković

Faculty of Science, University of Kragujevac, P.O. Box 60, YU-34000 Kragujevac, Yugoslavia Pavel Jungwirth

The Heyrovsky Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, CS-18223 Prague 8, Czechoslovakia

The classical Frank kinetic scheme for spontaneous chiral stereoselection is extended by allowing for a racemization process between the enantiomers. The model is solved analytically and its fundamental properties are determined. Two basic features of the Frank model with racemization are the following: (a) The system (which at the initial moment has to be in an almost racemic state) will either become fully racemic or almost monochiral. This depends on the relative speeds of racemization and of autocatalytic formation of the enantiomers. (b) The transition from an almost racemic into an almost monochiral state occurs suddenly, much after the start of the time-evolution of the system.

Spontaneous chiral stereoselection is one of the problems which have to be resolved in order to understand fully the origin of life. Chiral biomolecules (amino acids, sugars, their polymers, etc.) are known to be spontaneously formed from simple molecules (CO2, CH4, H2O, NH3, HCN, etc.) under conditions which existed on the prebiotic Earth. These processes necessarily lead to racemic mixtures of biomolecules, i.e. both enantiomeric forms are created in equal amounts. On the other hand, terrestrial living organisms contain almost exclusively only one enantiomeric form of the biomolecules (in particular, L-amino acids and D-sugars). If the (monochiral) living organisms originated from spontaneously formed (racemic) biomolecules, then there must be some mechanism by which a system containing a racemic (or almost racemic) mixture of enantiomers is spontaneously transformed into a monochiral (or almost monochiral) terminal state.

Although the problem of spontaneous chiral stereoselection has attracted the attention of scientists since the times of Pasteur,¹⁻³ the first plausible kinetic model for such a phenomenon was put forward by Frederick Frank only in 1953.⁴ The Frank model consists of a pair of autocatalytic reactions in which the enantiomeric species L and D are formed from an achiral substrate A:

$$L + A \rightarrow 2L$$
 (1a)

$$D + A \rightarrow 2D$$
 (1b)

and a reaction in which the enantiomers inhibit each other by forming a racemic precipitate:

$$L + D \rightarrow \text{products}$$
 (2)

The Frank model has the following remarkable property: if at the initial moment the system is not strictly racemic (*i.e.* if one enantiomer is present in an excess, no matter how minute), then the system will spontaneously evolve into a (strictly) monochiral terminal state. Whence, an open-reactor system in which only the chemical reactions (1) and (2) take place provides a simple example for spontaneous chiral stereoselection. There is no doubt that if the monochirality of terrestrial life forms has such a law-of-mass-action-based origin, then the actual chemical process by which this monochirality was achieved was much more complex than the Frank mechanism. In other words, the Frank model is certainly a drastic oversimplification of any stereoselection process which in reality could have occurred on the prebiotic Earth. The real value of the Frank model is that it demonstrates the feasibility of such a kinetic approach to the problem of the origin of biomolecular chirality and that it clearly points out the importance of the autocatalytic reaction steps.

In the Frank model the only process by which the species L and D are eliminated from the system is reaction (2). As a consequence of this, the model has the strange (and evidently unrealistic) feature that the concentration of one species will unlimitedly grow in time. In order to avoid this behaviour the back reactions $2L \rightarrow L + A$, $2D \rightarrow D + A$ should also be taken into account. We intend to do such an amendment in the near future.

At the present moment no chemical process similar to that anticipated by Frank is known in reality. On the other hand, self-replicating molecules were recently synthesized in the laboratory,⁵ and experiments leading to asymmetric autocatalytic reactions have been proposed.⁶

The Frank model and its various modifications have been examined in quite a few papers.⁷⁻²⁵ In particular, the minute excess of one enantiomer over the other at the initial moment [which is necessary for the operation of the Frank-type stereoselection process, cf. eqn. (7), later] was explained on the basis of electroweak parity-violating interactions, ¹⁵⁻²³ although the role of random fluctuations also needs to be taken into account.^{22,23} Anyway, the reasons why the parameter λ , as defined by eqn. (8) (see later), should have a nonzero value are nowadays well understood.³ Both the magnitude and the sign of λ depend in a complicated, but deterministic way on electroweak interactions in the respective molecules L and D. Consequently, the direction of the stereoselection process (*i.e.* the preference of L over D or vice versa) is by no means the result of pure chance.¹⁵⁻²³

Frank Model with Racemization and its Solution

Spontaneous chiral stereoselection processes based on Franktype mechanisms seem to be very slow and would probably require thousands of years.^{17,19} Therefore, we find it reasonable to extend the model by considering the opposite process as well, namely the spontaneous racemization of the enantiomers:

 $L \rightarrow D$ (3*a*) $D \rightarrow L$ (3*b*) In this paper we report the study of the Frank model with racemization, namely of the open-reactor system in which the chemical reactions (1), (2) and (3) occur simultaneously in a homogeneous and isothermic regime. If $n_{\rm L}$ and $n_{\rm D}$ denote the concentrations of the enantiomeric species L and D, respectively, then the time-evolution of the system examined is described by the differential equations

$$dn_{\rm L}/dt = k_1 n_{\rm L} - k_2 n_{\rm L} n_{\rm D} - k_3 n_{\rm L} + k_3 n_{\rm D}$$
(4a)

$$dn_{\rm D}/dt = k_1 n_{\rm D} - k_2 n_{\rm D} n_{\rm L} - k_3 n_{\rm D} + k_3 n_{\rm L}$$
(4b)

where k_1 , k_2 and k_3 stand for the rate constants of the reactions (1), (2) and (3), respectively, and where the concentration of the achiral substrate A is assumed to be time independent. Recall that the original Frank model corresponds to the special case of eqn. (4) when $k_3 = 0$.

By subtracting eqn. (4b) from (4a) we obtain

k

$$(n_{\rm L} - n_{\rm D})/{\rm d}t = k(n_{\rm L} - n_{\rm D})$$
 (5)

where

$$=k_1 - 2k_3$$
 (6)

Eqn. (5) is readily integrated:

d

$$n_{\rm L} - n_{\rm D} = (n_{\rm L0} - n_{\rm D0}) \exp(kt)$$
 (7)

Here and later n_{L0} and n_{D0} denote the initial concentrations of the enantiomers L and D, respectively. From eqn. (7) we immediately see the following: (a) If at the initial moment the system is strictly racemic $(n_{L0} = n_{D0})$, then it will remain racemic all the time. (b) If, however, at the initial moment there is an excess of one enantiomer $(n_{L0} \neq n_{D0})$, then the time-evolution of the system is governed by the sign of the parameter k, eqn. (6). (b') If k > 0, *i.e.* if the racemization is slow relative to the autocatalytic production of the enantiomers, then the enantiomer which initially was in excess will become the dominant species in the system and an almost monochiral terminal state will be reached. (b'') If k < 0, *i.e.* if the racemization is fast relative to the autocatalytic reactions, then the system evolves towards a racemic terminal state. The above occurs no matter how small the initial excess of one enantiomer.

Case (a) is, of course, trival and of no interest for us. Therefore we focus our attention only to the cases (b). Without loss of generality we shall assume that $n_{\rm L0} > n_{\rm D0}$.

In order to simplify the formulae which follow, in addition to eqn. (6), we introduce a few more abbreviations:

$$\lambda = n_{\rm L0} - n_{\rm D0} \tag{8}$$

$$\alpha = [(k_1/k_2)^2 + \lambda^2]^{1/2}$$
(9)

$$\beta = k_1/k_2 + \lambda + \alpha \tag{10}$$

$$\gamma = k_1/k_2 + \lambda - \alpha \tag{11}$$

$$\delta = (k_1 - 4k_3)(3k_1 - 4k_3)/(16\lambda k_2^2) \tag{12}$$

Note that according to the above convention, λ is assumed to be positive.

The differential equations of the original Frank model [eqn. (4) with $k_3 = 0$] are readily solved⁴ by integrating the quotient of eqn. (4a) and (4b). When $k_3 > 0$, such a simple approach is no longer possible. A method for solving eqn. (4) was recently put forward,²⁵ applicable to the (less easy) case of $k \neq 0$. The solutions of eqn. (4) for k = 0, namely eqn. (22), are reported here for the first time.

J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS., 1992, VOL. 88

If the parameter k, as defined by eqn. (6), is positive then the solutions of eqn. (4) read:²⁵

$$n_{\rm L} = \frac{1}{2}k_1/k_2 + \frac{\lambda}{2}(F+1)\exp(kt)$$
(13a)

$$n_{\rm D} = \frac{1}{2}k_1/k_2 + \frac{\lambda}{2}(F-1)\exp(kt)$$
 (13b)

If k < 0 then the respective solutions are:²⁵

$$n_{\rm L} = \frac{1}{2}k_1/k_2 - \frac{\lambda}{2}(F+1)\exp(kt)$$
(14a)

$$n_{\rm D} = \frac{1}{2}k_1/k_2 - \frac{\lambda}{2}(F-1)\exp(kt)$$
 (14b)

In the above formulae F = F(t) is an auxiliary function defined as

2

$$F = \{y_0[I'_v(x)I_{-v}(x_0) - I_v(x_0)I'_{-v}(x)] - x_0[I'_v(x)I'_{-v}(x_0) - I'_v(x_0)I'_{-v}(x)]\} / \{y_0[I_v(x)I_{-v}(x_0) - I_v(x_0)I_{-v}(x)] - x_0[I_v(x)I'_{-v}(x_0) - I'_v(x_0)I_{-v}(x)]\} - x_0[I_v(x)I'_{-v}(x_0) - I'_v(x_0)I_{-v}(x)]\}$$
(15)

where

$$x = x(t) = \frac{\lambda}{2} k_2 |k|^{-1} \exp(kt)$$
(16)

$$k_0 = x(0) = \frac{\lambda}{2} k_2 |k|^{-1}$$
(17)

$$y_0 = [k_2(n_{\rm L0} + n_{\rm D0}) - k_1]/(2k)$$
(18)
$$v = k_1/(2k)$$
(19)

and where $I_{y}(z)$ denotes the modified Bessel function, whereas

$$I'_{v}(z) = (d/dz)I_{v}(z)$$
 (20)

Recall that the modified Bessel function is defined by means of the power series^{26,27}

$$I_{\nu}(z) = \sum_{j=0}^{\infty} (z/2)^{\nu+2j} [j! \Gamma(\nu+j+1)]^{-1}$$
(21)

where Γ stands for the gamma function. In what follows it is tacitly assumed that the index v of the function $I_v(z)$ has non-integer values. This should be obvious from eqn. (19).

If the parameter k is equal to zero then the analytical form of the solutions of eqn. (4) is somewhat different:

$$n_{\rm L} = [n_{\rm L0} \beta - 2\lambda k_1/k_2 - (n_{\rm L0} \gamma - 2\lambda k_1/k_2)$$
$$\times \exp(-2k_2 \alpha t)]/[n_{\rm L0} - \gamma - (n_{\rm L0} - \beta)$$
$$\times \exp(-2k_2 \alpha t)] \qquad (22a)$$

$$n_{\rm D} = n_{\rm L} - \lambda \tag{22b}$$

where α , β and γ are given by eqn. (9)–(11).

Asymptotic Behaviour

Although eqn. (13), (14) and (22) provide a complete analytical solution of the Frank model with racemization, because of their rather complex forms it is not easy to establish their basic mathematical properties. The mathematical study of the behaviour of the functions $n_{\rm L}(t)$ and $n_{\rm D}(t)$ becomes relatively simple only in the limiting case, namely for $t \to \infty$. One should first observe that for large values of t the auxiliary quantity x, eqn. (16), is large when k > 0 and near-zero when k < 0.

J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS., 1992, VOL. 88

Now, for large values of the argument, z, the modified Bessel function, $I_v(z)$, satisfies the following asymptotic formulae (see p. 47 of ref. 26 or § 9.7 of ref. 27):

$$I_{\nu}(z) \approx \exp(z)(2\pi z)^{-1/2} [1 - (\mu - 1)/(8z)]$$

$$+ (\mu - 1)(\mu - 9)/(128z^2) - \cdots]$$
(23)
$$I'(z) \approx \exp(z)(2\pi z)^{-1/2} [1 - (\mu + 3)/(8z)]$$

$$+ (\mu - 1)(\mu + 15)/(128z^2) - \cdots]$$
(24)

where $\mu = 4v^2$. For near-zero values of z, as a proper consequence of eqn. (21) we have

$$I_{\nu}(z) \approx (z/2)^{\nu} / \Gamma(1 + \nu)$$

+ $(z/2)^{\nu+2} / \Gamma(2 + \nu) + \cdots$ (25)

$$\zeta_{\nu}(z) \approx \frac{\nu}{2} (z/2)^{\nu-1} / \Gamma(1+\nu)$$

+ $\frac{\nu+2}{2} (z/2)^{\nu+1} / \Gamma(2+\nu) + \cdots$ (26)

Bearing in mind eqn. (23)–(26) it is straightforward (yet somewhat laborious) to deduce the behaviour of our model for large values of t. If k > 0 then for large values of t,

$$n_{\rm L} \approx \lambda \exp(kt) + k_3/k_2 - \delta \exp(-kt)$$
 (27a)

$$n_{\rm D} \approx k_3/k_2 - \delta \, \exp(-kt) \tag{27b}$$

where the parameter δ is defined via eqn. (12). We see that the concentration of the enantiomer L rapidly and unlimitedly increases whereas the concentration of the enantiomer D rapidly approaches a stationary value k_3/k_2 . Whence, after sufficient time, the system will become essentially L-monochiral, contaminated with a small and insignificant amount of the opposite enantiomer.

If k < 0 then for large values of t,

I

$$n_{\rm L} \approx k_1/k_2 + \frac{\lambda}{2} \exp(kt)$$
 (28a)

$$n_{\rm D} \approx k_1/k_2 - \frac{\lambda}{2} \exp(kt)$$
 (28b)

Irrespective of the initial composition of the system its final state will be racemic, both enantiomers having the same stationary concentrations k_1/k_2 . The asymptotic behaviour of the system in the special case when k = 0 is similar: the concentrations n_L and n_D exponentially approach the limiting values

$$n_{\rm L}(\infty) = k_1/k_2 + \lambda + \alpha \tag{29a}$$

$$u_{\rm D}(\infty) = k_1/k_2 + \alpha \tag{29b}$$

Observe, however, that even if λ is very small, the terminal states of systems with k < 0 and with k = 0 will differ significantly. In the former case $n_{\rm L} \approx n_{\rm D} \approx k_1/k_2$, whereas in the latter, $n_{\rm L} \approx n_{\rm D} \approx 2k_1/k_2$.

Discussion

From the above analysis it is evident that the Frank model with racemization has two qualitatively different evolution patterns. If k > 0 then the chiral stereoselection due to the reactions (1) and (2) will dominate over the racemization process (3), transforming the initially (almost) racemic system into an (almost) monochiral state. If k < 0 then the racemization will predominate and no chiral stereoselection will take place. When the value of the parameter k is continuously changed from positive to negative, a sudden switch in the time-evolution of the Frank model happens at k = 0. No

intermediate scenarios exist for near-zero values of k. Hence the Frank model with racemization possesses a bifurcation point, which is (as compared with the original Frank model) a completely new feature.

In order to understand better the time-evolution of the model examined and its dependence on the input parameters k_1, k_2, k_3, n_{L0} and n_{D0} we have performed extensive numerical studies. Two typical shapes of the $n_L(t)$ and $n_D(t)$ curves are presented in Fig. 1.

Note that until a certain time, t_c , the two curves n_L and n_D practically coincide. Consequently, the system remains in an almost racemic state for all $t < t_c$ and near the moment $t = t_c$ it suddenly becomes chiral. Such behaviour is, of course, in full harmony with eqn. (7).

The time t_c can be mathematically defined²⁸ as the value of t at which the chiral polarization $\eta = (n_L - n_D)/(n_L + n_D)$ has its (unique) inflection point; t_c is close to (but does not coincide with) the values of t for which either n_D has a maximum and n_L has an inflection point [cf. Fig. 1(a)] or n_D has an inflection point and n_L has a minimum [cf. Fig. 1(b)].²⁸ We call t_c the critical time of the Frank process.

Fig. 2 shows that the critical time is independent of the initial composition, provided the initial excess of the L-species is constant. Fig. 3 shows that, on the other hand, t_c is a decreasing function of the initial excess of the L-species.

From Fig. 2 and 3 it is also seen that the time-evolution of the Frank system is almost independent of the initial composition, but is quite sensitive to the magnitude of the initial excess of one enantiomer (λ) .



Fig. 1 Typical time-evolutions of the Frank model with racemization in the case when k > 0, $k_1 = 0.1$, $k_2 = 0.03$, $k_3 = 0.02$; (a) $n_{L0} = 0.2$, $n_{D0} = 0.199$; (b) $n_{L0} = 4.2$, $n_{D0} = 4.199$. Although the time and concentration units employed are to a high degree arbitrary, it seems¹⁹ that concentrations should be expressed in units of 10^{-6} mol dm⁻³ whereas the timescale should be in 10^{6} s. Then an almost monochiral state is reached within a few years



Fig. 2 Dependence of the time-evolution on the initial composition with fixed initial excess of the L-enantiomer; $n_{\rm L0} - n_{\rm D0} = 0.001$, $k_1 = 0.1$, $k_2 = 0.03$, $k_3 = 0.02$; (1) $n_{\rm L0} = 0.2$, (2) $n_{\rm L0} = 2.2$, (3) $n_{\rm L0} = 4.2$, (4) $n_{\rm L0} = 5.2$



Fig. 3 Dependence of the time-evolution on the initial excess of the L-cantiomer; $n_{\rm L0} = 0.2$, $k_1 = 0.1$, $k_2 = 0.03$, $k_3 = 0.02$; (1) $n_{\rm D0} = 0.19$, (2) $n_{\rm D0} = 0.199$, (3) $n_{\rm D0} = 0.1999$, (4) $n_{\rm D0} = 0.19999$

Typical variations of the n_L and n_D curves with the change of the rate constants k_1 , k_2 and k_3 are illustrated in Fig. 4–6. It is remarkable that the critical times are almost independent of k_2 and k_3 . The critical time is, of course, a decreasing function of k_1 .

Fig. 1-6 exemplify the most interesting case in the Frank model with racemization, namely the case when $k_1 > 2k_3$, when the chiral stereoselection process actually takes place. Our numerical studies reveal that it is possible to conceive of a critical time, t_c , which is the moment of the transition from an almost racemic to an almost chiral state. More precisely,



Fig. 4 Dependence of the time-evolution on k_1 ; $n_{L0} = 0.2$, $n_{D0} = 0.199$, $k_2 = 0.02$, $k_3 = 0.03$; (1) $k_1 = 0.1$, (2) $k_1 = 0.11$, (3) $k_1 = 0.12$, (4) $k_1 = 0.13$



Fig. 5 Dependence of the time-evolution on k_2 ; $n_{\rm L0}=0.2,~n_{\rm D0}=0.199,~k_1=0.1,~k_3=0.02;~(1)~k_2=0.02,~(2)~k_2=0.03,~(3)~k_2=0.07,~(4)~k_2=0.10$



Fig. 6 Dependence of the time-evolution on k_3 ; $n_{L0} = 0.2$, $n_{D0} = 0.199$, $k_1 = 0.1$, $k_2 = 0.03$; (1) $k_3 = 0.02$, (2) $k_3 = 0.025$, (3) $k_3 = 0.03$, (4) $k_3 = 0.035$

t_c should be understood as a time interval with somewhat arbitrarily chosen left and right end-points. Our examples show, however, that this interval is usually quite narrow and that the transition from the racemic to the chiral state could be a relatively rapid process, at least within the framework of Frank-type models.

References

- L. Pasteur, Leçons sur la Dissymetrie Moleculaire, Hachette, 1 Paris, 1861.
- 2 S. F. Mason, Molecular Optical Activity and the Chiral Discrimination, Cambridge University Press, Cambridge, 1982.
- M. Quack, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1989, 28, 571.
- 4
- F. Frank, Biochim. Biophys. Acta, 1953, 11, 459.
 T. Tjivikua, P. Ballester and J. Rebek, J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 1249; V. Rotello, J. I. Hong and J. Rebek, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 9422. 5
- H. Wynberg, J. Macromol. Sci. Chem., 1989, A26, 1033.
- F. F. Seelig, J. Theor. Biol., 1971, 31, 355.
 F. F. Seelig, J. Theor. Biol., 1971, 32, 93.
 F. F. Seelig, J. Theor. Biol., 1972, 34, 197.
 P. Decker, J. Mol. Evol., 1974, 4, 49. 9
- 10 11
- K. Iwamoto and M. Seno, J. Chem. Phys., 1979, 70, 5858.
 C. Fajszi and J. Czege, Origins Life, 1981, 11, 43.
 W. Liu, Sci. Sinica, 1982, 25B, 822. 12
- 13
- 14 L. L. Morozov, V. V. Kuz'min and V. I. Goldanski, Origin Life, 1983, 13, 69.
- 15
- 16
- K. Tennakone, Chem. Phys. Lett., 1984, 105, 444.
 D. K. Kondepudi and G. W. Nelson, Physica, 1984, 125A, 465.
 D. K. Kondepudi and G. W. Nelson, Phys. Lett., 1984, 106A, 106 17 203
- 18 S. Mason, Nature, 1985, 314, 400.

J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS., 1992, VOL. 88

- D. K. Kondepudi and G. W. Nelson, *Nature*, 1985, **314**, 438.
 D. K. Kondepudi, *Biosystems*, 1987, **20**, 75.
 V. Babović, I. Gutman and S. Jokić, *Z. Naturforsch.*, *A*, 1987, **42**, 181.
- 22 I. Gutman, V. Babović and S. Jokić, Chem. Phys. Lett., 1988, I. Gutman, V. Babovic and S. Joke, C 114, 187.
 I. Gutman, J. Math. Chem., 1989, 3, 343.

- I. Gutman, J. Serb. Chem. Soc., 1989, 54, 573.
 P. Jungwirth and I. Gutman, J. Serb. Chem. Soc., 1991, 56, 253.
 G. Goudet, Les Fonctions de Bessel et leurs Applications en Physique, Masson, Paris, 1954.
 M. Abramowitz and I. A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Nat. Bureau of Standards, Washington, 1964, ch. 9.
 I. Gutman and D. Todorović, to be published.

Paper 1/04306D; Received 19th August, 1991

The critical time in Frank's chiral amplification model

Ivan Gutman and Dragan Todorović

Faculty of Science, University of Kragujevac, P.O. Box 60, 34000 Kragujevac, Yugoslavia

Received 30 March 1992; in final form 27 April 1992

The concept of critical time in a law-of-mass-action-based model of chiral amplification is defined as the moment at which the chiral polarization has its inflection point. The slope of the chiral polarization at the critical point reflects the speed by which the transition from an almost racemic into an almost monochiral state occurs. Analytical expressions for the critical time and critical slope in the Frank model are deduced, showing that the transition is always rapid.

1. Introduction

The origin of biomolecular homochirality and the finding of the possible mechanisms by which the transformation "racemic→monochiral" could spontaneously occur on the prebiotic earth, are topics of interest to both biologists, chemists and physicists. Details of the history of the research in this area (which goes back to the middle of the 19th century) as well as of the considerable progress achieved in the recent years can be found in the newly published reviews [1–4] and in the book mentioned in ref. [5].

A particular puzzle in the study of the origin of biomolecular homochirality is the explanation of the so-called chiral amplification, namely the spontaneous process by which the "primordial soup" was converted from an almost racemic initial state into an almost monochiral terminal state. Several approaches to this problem have been offered so far, based on plausibly chosen kinetic schemes [6–12]; for additional references, see ref. [2]. The oldest and far best studied among them is the Frank model [6].

In spite of the fact that the Frank model can easily be solved analytically and that in the last 30 years it and its various modifications have extensively been investigated [1-5,7,9,13-27], some of its characteristic features seem to have remained unnoticed. One

Correspondence to: I. Gutman, Faculty of Science, University of Kragujevac, P.O. Box 60, 34000 Kragujevac, Yugoslavia.

of them is the critical time which we examine in the present paper.

The Frank model describes the time-evolution of the concentrations of two enantiomeric species L and D in an open-reactor system in which L and D are formed in autocatalytic processes from an achiral substrate A,

$$L+A \rightarrow 2L$$
, (1a)

$$D + A \rightarrow 2D$$
 (1b)

and in which the enantiomers inhibit each other by forming a racemic precipitate:

$$L+D \rightarrow \text{precipitate}$$
 (2)

If the rate constants of the reactions (1) and (2) are k_1 and k_2 , respectively, and if A is present in large excess, then the time-dependence of the concentrations n_L and n_D of L and D is given by ref. [6]

$$n_{\rm L} = n_{\rm L0} (n_{\rm L0} - n_{\rm D0}) \exp(k_1 t) \times (n_{\rm L0} - n_{\rm D0} F)^{-1}, \qquad (3)$$

$$n_{\rm D} = n_{\rm D0}(n_{\rm L0} - n_{\rm D0}) \exp(k_1 t)$$

 $\times F(n_{\rm L0} - n_{\rm D0}F)^{-1}$, (4)

where

$$F = \exp\{-(k_2/k_1)(n_{\rm L0} - n_{\rm D0}) [\exp(k_1t) - 1]\}.$$

In eqs. (3) and (4) n_{L0} and n_{D0} denote the concentrations of L and D at the initial moment t=0.

In the Frank model the initial concentrations n_{L0}

62

rs B.V. All rights reserved.

10 July 1992

and $n_{\rm D0}$ must have very close values, but it is essential that their difference is non-zero. In other words, the initial state of the system considered is chosen to be almost racemic i.e. the ratio $n_{\rm L0}/n_{\rm D0}$ is chosen to be close to unity.

One should note that a reasoning based on taking into account the effects of electroweak interactions [1-5,8,9,22,28] yields the estimate $n_{\rm L0}/n_{\rm D0} \approx 1 \pm 10$. Frank's original suggestion [6] was that the deviation of $n_{\rm L0}/n_{\rm D0}$ from unity could arise statistically as a consequence of the finiteness of the number of molecules involved. Anyway, in what follows, the mathematically possible case of large $\ln(n_{\rm L0}/n_{\rm D0})$ will be excluded from consideration. Throughout this paper we will assume that $n_{\rm L0} > n_{\rm D0}$.

Then from eqs. (3) and (4) it immediately follows that the concentration of the enantiomer which initially was in excess (in our case: L) unboundedly increases in time, whereas the other enantiomer completely vanishes from the solution. Thus after some time the system will become almost completely L monochiral. The Frank model has such a behavior no matter how minute is the initial excess of the enantiomer L, i.e. no matter how small is the initial deviation from racemity.

2. The concept of critical time

A typical pair of curves $n_L = n_L(t)$ and $n_D = n_D(t)$ is depicted in fig. 1. From fig. 1 we see that the timeevolution of the system considered has two qualitatively different stages. In the first stage the curves n_L and n_D follow closely each other, their difference is small (relative to the actual values of n_L and n_D) and the system does not deviate much from racemity. In the second stage the curves n_L and n_D turn to different directions, their difference becomes significant and the system can be described as almost monochiral. This change in the time-evolution of the Frank model occurs in a relative narrow *interval*, indicated in fig. 1 by a circle. In the words of Mason [1] this is a "sudden catastrophic change from racemic to homochiral chemical kinetics".

Such a rapid transition from racemic into homochiral states is characteristic not only for the Frank model, but also for other law-of-mass-action-based models for chiral amplification [1,2,24,27].



Fig. 1. A typical time dependence of the concentrations of the enantiomers L and D in the Frank model; $n_{L0}=0.2 \text{ mol/dm}^3$, $n_{L0}=n_{D0}=0.001 \text{ mol/dm}^3$, $k_1=0.03 \text{ s}^{-1}$, $k_2=0.04 \text{ s}^{-1}$ (mol/dm³)⁻¹; the circle indicates the region where the transition from the almost racemic into the almost monochiral state occurs.



Fig. 2. A typical time dependence of the chiral polarization in the Frank model; parameters same as in fig. 1.

In order to define in a more precise manner the moment when such a "sudden catastrophic change" takes place we consider the chiral polarization [8,28]

$$\eta = (n_{\rm L} - n_{\rm D}) / (n_{\rm L} + n_{\rm D}) , \qquad (5)$$

which in the law-of-mass-action-based models of chiral amplification is a time-dependent quantity. A typical curve $\eta = \eta(t)$ is depicted in fig. 2.

It is now evident that the *critical time* (t_c) should be defined as the time at which $\eta(t)$ has an inflection point. In the Frank model (as well as in other similar kinetic models of chiral amplification) this inflection point is unique and is determined by the

63

CHEMICAL PHYSICS LETTERS

10 July 1992

(unique) real solution of the equation $d^2\eta/dt^2=0$. The slope η'_c of the function $\eta(t)$ at $t = t_c$ will be called the critical slope. Evidently, the critical slope gives us information about the speed of the change from (almost) racemity to (almost) monochirality.

3. Formulas for t_c and η'_c

Substituting (3) and (4) back into (5) we arrive at the explicit form of the chiral polarization function in the Frank model

$$\eta = \frac{\nu - \exp\{-\mu[\exp(\tau) - 1]\}}{\nu + \exp\{-\mu[\exp(\tau) - 1]\}},$$
(6)

where

$$\nu = n_{\rm L0} / n_{\rm D0} ,$$

 $\mu = (k_2/k_1)(n_{L0} - n_{D0})$,

 $\tau = k_1 t$.

Observe that the auxiliary quantities ν , μ and τ are dimensionless.

From the original formulation of the Frank model we may expect that η , considered as a function of the variable t, depends on additional four parameters: k_1 , k_2 , n_{L0} and n_{D0} . From eq. (6) we see, however, that it is possible to consider η as a function of the variable τ ; then we have the advantageous simplification that η depends on only two more parameters, namely on μ and ν . Furthermore, this viewpoint removes the ambiguity which in the Frank model comes from the arbitrariness of the numerical values chosen for the rate constants k_1 and k_2 .

If $\eta = \eta(\tau)$ then the condition for the critical value $\tau_{\rm c}$ of the variable τ is

$$\frac{d^2\eta(\tau)}{d\tau^2}\Big|_{\tau=\tau_c}=0, \qquad (7)$$

whereas the critical slope is given by

$$\eta_{\rm c}' = \mathrm{d}\eta(\tau)/\mathrm{d}\tau|_{\tau=\tau_{\rm c}} \,. \tag{8}$$

Using the identity

1.

$$\frac{\exp(\alpha) - \exp(\beta)}{\exp(\alpha) + \exp(\beta)} = \tanh\left[\frac{1}{2}(\alpha - \beta)\right]$$

where tanh stands for hyperbolic tangent, we readily transform eq. (6) into

$$\eta = \eta(\tau) = \tanh\{\frac{1}{2} [\mu \exp(\tau) - \mu + \ln \nu]\}.$$
 (9)

By means of an elementary, yet somewhat tedious calculation and by taking into account the condition (7) we arrive at the equation

$$\tanh\{\frac{1}{2}[\mu\exp(\tau)-\mu+\ln\nu]\}$$

$$= [\mu \exp(\tau)]^{-1},$$
(10)

whose solution is τ_c . Evidently, $t_c = \tau_c/k_1$. Because (10) is a transcendental equation it can be solved either numerically (see below) or by using some approximations.

Suppose that

$$[\mu \exp(\tau_{\rm c})]^{-1} \ll 1.$$
 (11)

If so, then we may utilize the approximation $\tanh x \approx x$ and simplify eq. (10) as

$$\frac{1}{2}[\mu \exp(\tau) - \mu + \ln \nu] = [\mu \exp(\tau)]^{-1},$$

from which it straightforwardly follows

$$\tau_{\rm c} = \ln\{(2\mu)^{-1} [\mu - \ln\nu + \sqrt{8 + (\mu - \ln\nu)^2}]\}.$$
(12)

In order to check how justified the above used approximation is we have to examine to which extent the condition (11) is obeyed. Indeed, from (12) we get

$$[\mu \exp(\tau_{\rm c})]^{-1} = f(\mu^0)$$
,

where

$$f(x) = 2(x + \sqrt{8 + x^2})^{-1}$$
 and
 $\mu^0 = \mu - \ln \nu$.

Now, in the interval $[0, \infty)$ the function f(x) monotonically decreases and its maximal value is equal to $f(0) = 1/\sqrt{2}$. Because in the Frank model the parameter μ is necessarily positive whereas ν must be very close to unity (ln $\nu \sim 10^{-17}$), the quantity μ^0 is either positive (and thus $f(\mu^0)$ is smaller than 1/ $\sqrt{2}$) or negative, but very close to zero (and thus $f(\mu^0)$ is equal to $1/\sqrt{2}$). Consequently, the righthand side of (10) is certainly not greater than $1/\sqrt{2=0.7}$. Even in this worst case the approximation $\tanh x \approx x$ is in error by only 14%.

In fig. 3 are depicted the function $\tau_c = \tau_c(\mu)$, calculated by point-by-point numerical solution of eq.

64



Fig. 3. Exact (upper curve) and approximate (lower curve) functions $\tau_c = \tau_c(\mu)$; for details see text.



Fig. 4. Exact (upper curve) and approximate (lower curve) functions $\eta'_c = \eta'_c(\mu)$; for details see text.

(10), and the approximate expression (12); in both cases the term $\ln \nu$ was neglected.

From (9) it is easily deduced that

$$d\eta(\tau)/d\tau = \frac{1}{2}\mu \exp(\tau)$$

3

$$\langle (1 - \tanh^2 \{ \frac{1}{2} [\mu \exp(\tau) - \mu + \ln \nu] \} \rangle$$
.

Bearing in mind eq. (8) as well as the condition (10), which is satisfied for $\tau = \tau_c$, the above relation yields

$$\eta_{\rm c}' = \sinh(\tau_{\rm c} + \ln\mu) , \qquad (13)$$

where sinh stands for hyperbolic sine. Formula (13) is an exact result.

Substituting (12) into (13) we arrive at an approximate expression for the critical slope,

$$\eta'_{\rm c} = \sinh \ln\{\frac{1}{2} \left[\mu - \ln \nu + \sqrt{8 + (\mu - \ln \nu)^2}\right]\}.$$
 (14)

The quality of this approximation is seen from fig. 4 in which the exact function $\eta'_c = \eta'_c(\mu)$ is presented

together with eq. (14); in both cases the term $\ln \nu$ was neglected.

4. Discussion

For large values of μ the expressions (12) and (14) behave asymptotically as

$$\tau_{\rm c} \sim 2\mu^{-2}$$
 and $\eta_{\rm c}' \sim \frac{1}{2}\mu$.

These formulas show that when the interaction between the enantiomers (measured by means of the rate constant k_2) is strong and/or when the initial excess of one enantiomer is large, then the jump into the monochiral state occurs at a very early stage of the Frank process and it occurs very rapidly.

In the more realistic case, namely when μ is small, we find the following asymptotic behaviours:

$$\tau_{\rm c} \sim -\ln \mu$$
 and $\eta_{\rm c}' \sim 8^{-1/2} = {\rm const.}$

Hence, if μ is small then the formation of the almost monochiral state is much delayed (which is self-understandable), but even then the process occurs relatively rapidly (which is a somewhat unexpected conclusion). No matter how weak the interaction between the enantiomers is (reaction (2)), i.e. no matter how late the almost monochiral state will arise, the speed of the process (as measured by means of the critical slope) cannot fall below a certain limit value.

Thus our analysis showed that the critical time in the Frank model basically depends only on the value of the combined parameter $\mu = k_2(n_{\rm L0} - n_{\rm D0})/k_1$. The smaller is μ the later will the system be converted into the almost monochiral state. Also the speed of this conversion depends on μ : the greater is μ the faster monochirality is reached. However, this latter dependence is not very strong (cf. fig. 4) and therefore even under the least favorable conditions the time needed for the transition from an almost racemic into an almost monochiral state is found to be reasonably short.

If instead of τ_c we consider the "real" critical time t_c , then from the above deduced properties of the function $\tau_c = \tau_c(\mu)$ and from the fact $t_c = \tau_c/k_1$ we easily reach the following conclusions. Provided k_1 and $n_{\rm L0} - n_{\rm D0}$ are fixed, the functional dependence of t_c on k_2 is essentially the same as the dependence of



3

.4

Fig. 5. Critical time as a function of the rate constants k_1 and k_2 : (1) $k_2=0.2$, (2) $k_2=0.5$, (3) $k_2=0.8$, (4) $k_2=1.0$; in all curves $n_{\rm L0} - n_{\rm D0} = 0.001$; units same as in fig. 1.

 τ_c on μ (cf. fig. 3). On the other hand, for fixed k_2 and $n_{\rm L0} - n_{\rm D0}$ the dependence of $t_{\rm c}$ on the rate constant k_1 has the peculiar form presented in fig. 5.

In particular, for small values of k_1 the function $t_c = t_c(k_1)$ increases linearly with k_1 ; for large values of k_1 the function t_c decreases as $(\ln k_1)/k_1$. For a certain intermediate value of k_1 the critical time is maximal, i.e. the transition from racemity towards chirality is delayed to the greatest possible extent. From fig. 5 we also see that this delay is very sensitive to the value of k_2 : the smaller k_2 is, the later the respective transition will occur.

References

- [1] S. Mason, Chem. Soc. Rev. 17 (1988) 347.
- [2] V.I. Goldanskii and V.V. Kuz'min, Z. Physik. Chem. (Leipzig) 269 (1988) 261.

10 July 1992

- [3] M. Quack, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 28 (1989) 571.
- [4] S.F. Mason, Chirality 1 (1989) 183.
- [5] S.F. Mason, Chemical evolution (Clarendon Press, Oxford, 1991).
- [6] F.C. Frank, Biochim. Biophys. Acta 11 (1953) 459.
- [7] K. Iwamoto and M. Seno, J. Chem. Phys. 70 (1979) 5858.
- [8] D.K. Kondepudi and G.W. Nelson, Physica A 125 (1984) 465.
- [9] D.K. Kondepudi and G.W. Nelson, Nature 314 (1985) 438. [10] A. Klemm, Z. Naturforsch. 40a (1985) 1231.
- [11] I. Gutman and A. Klemm, Z. Naturforsch. 42a (1987) 899.
- [12] I. Gutman, V. Babović and S. Jokić, J. Serb. Chem. Soc. 53 (1988) 79. [13] F.F. Seeling, J. Theoret. Biol. 31 (1971) 355; 32 (1971) 93;
- 34 (1972) 197.
- [14] P. Decker, J. Mol. Evol. 4 (1974) 49.
- [15] C. Fajszi and J. Czege, Origins Life 11 (1981) 43.
- [16] W. Liu, Sci. Sinica 25B (1982) 822.
- [17] L.L. Morozov, V.V. Kuz'min and V.I. Goldanskii, Origins Life 13 (1983) 69.
- [18] K. Tennakone, Chem. Phys. Letters 105 (1984) 444.
- [19] S. Mason, Nature 314 (1985) 400.
- [20] A.G. Cairns-Smith, Chem. Brit. 22 (1986) 559.
- [21] D.K. Kondepudi, BioSystems 20 (1987) 75.
- [22] V. Babović, I. Gutman and S. Jokić, Z. Naturforsch. 42a (1987) 181.
- [23] I. Gutman, V. Babović and S. Jokić, Chem. Phys. Letters 114 (1988) 187.
- [24] I. Gutman, J. Math. Chem. 3 (1989) 343.
- [25] I. Gutman, J. Serb. Chem. Soc. 54 (1989) 573.
- [26] P. Jungwirth and I. Gutman, J. Serb. Chem. Soc. 56 (1991) 253.
- [27] I. Gutman, D. Todorović, M. Vućković and P. Jungwirth, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88 (1992), in press.
- [28] V.A. Avetisov, V.V. Kuz'min and S.A. Anikin, Chem. Phys. 112 (1987) 179.

CHEMICAL PHYSICS LETTERS

31 December 1993

A variant of the Frank chiral amplification model

Ivan Gutman, Dragan Todorović and Miroslav Vučković Faculty of Science, University of Kragujevac, P.O. Box 60, 34000 Kragujevac, Yugoslavia

Received 9 August 1993; in final form 5 November 1993

The Frank model for chiral amplification consists of two elementary chemical reactions: the autocatalytic formation of the enantiomers L and D, and an interaction between L and D by which they eliminate one another. Originally, both steps were assumed to be irreversible. We consider a modification of Frank's model in which the open-flow-reactor character of the process is pointed out and its first step is allowed to be reversible. The basic features of this modified Frank model (MFM) are established, in spite of the fact that the solution of the respective system of differential equations is not known. Three distinct time-evolutions of the MFM can occur, one in which both L and D completely disappear from the system, another leading to complete monochirality, and a third resulting in a racemic final state. The conditions for each of the three possible directions of evolution are established; they depend on the relative magnitudes of rate constants and are independent of the initial composition.

1. Introduction

In a seminal paper [1] published in 1953 Frank proposed a simple kinetic scheme by which an almost racemic mixture (containing only a minute excess of a chiral substance L over its enantiomer D) could spontaneously transform into a monochiral state (in which only the L form is present, the D species having completely vanished). Frank thus offered a plausible solution of the long-existing puzzle of how monochirality of the biomolecules in modern terrestrial life forms could have evolved from the racemic "primordial soup" [2,3]. Although Frank's model is only one of several bifurcation mechanisms put forward to rationalize the origin of biomolecular homochirality (see refs. [2-12] and the works quoted therein), it attracted and still attracts the attention of researchers (see ref. [13] and the references quoted therein). Of the alternative approaches to the origin of biomolecular monochirality one should especially mention the bifurcation analysis elaborated by Kondepudi and Nelson [4,5,7]. The Kondepudi-Nelson model is based on determining the steady states of the respective kinetic equations and on analyzing their stability. It is found that under certain conditions the racemic steady state becomes unstable, resulting in a bifurcation into (stable) monochiral states.

The significance of the Frank mechanism became clear after the discovery of the nonequivalence of the two enantiomeric forms of a molecule, caused by parity-violating effects in weak interactions. The slight thermodynamic bias in favour of one enantiomer, the so-called "parity-violating energy difference" (PVED) [14,15], could account for the small initial deviation from racemity, required for the success of Frank's chiral amplification mechanism [16,17]. The recently found examples of chiral biomolecules with exceptionally large PVEDs [18] might be of particular importance.

The Frank model consists of the following two chemical reactions:

$$L(D) + A \rightarrow 2L(2D), \qquad (\alpha)$$

$$L+D \to P, \qquad (\beta)$$

where A is an achiral substrate and P an inactive product that is somehow eliminated from the system. Their rate constants will be denoted by k_1 and k_2 , respectively. In Frank's original formulation [1] both chemical reactions (α) and (β) are viewed as irreversible.

In what follows we denote the concentrations of

0009-2614/93/\$ 06.00 © 1993 Elsevier Science Publishers B.V. All rights reserved. SSDI 00009-2614(93)E1336-F 447

CHEMICAL PHYSICS LETTERS

31 December 1993

the species L, D and A by $n_{\rm L}$, $n_{\rm D}$ and $n_{\rm A}$, and consider $n_{\rm L}$ and $n_{\rm D}$ as functions depending on time (t), i.e. $n_{\rm L} = n_{\rm L}(t)$ and $n_{\rm D} = n_{\rm D}(t)$. At the initial moment (t=0), $n_{\rm L} = n_{\rm L0}$ and $n_{\rm D} = n_{\rm D0}$. Without loss of generality, throughout this Letter it will be assumed that $n_{\rm L0} > n_{\rm D0}$.

Applying to (α) and (β) the law of mass action, supposing that the reacting system is homogeneous and isothermal, and supposing that the concentration n_A of the achiral species A is time-independent, Frank arrived at a system of differential equations that describe the time-dependence of n_L and n_D . These equations are readily solved [1]. The fundamental property of the solution is that if $n_{L0} - n_{D0}$ >0, then $n_L(t)$ exponentially increases whereas $n_D(t)$ exponentially decreases with increasing t. Consequently, no matter how small the initial excess of L over D, the system will eventually become monochiral.

2. A modification of the Frank model

In this Letter we are concerned with a kinetic model for chiral amplification that slightly differs from what originally was put forward by Frank [1]. First, the achiral substrate molecule A reacts *reversibly* with each enantiomer, L or D, to duplicate the respective enantiomer. In other words, instead of (α) we now have:

$$L(D) + A \rightleftharpoons 2L(2D). \qquad (\alpha')$$

The corresponding rate constants are k_1 and k_{-1} . The reaction (β) is still considered as irreversible. This modification of the Frank model was considered as early as in 1971 [19]; see also ref. [20].

Second, the process is envisaged to occur in an *open-flow reactor*: the system is fed by an input of the achiral substrate A, whereas the output consists of the inactive product, P, of the reaction (β), together with the excess of the enantiomers L and D.

In what follows we refer to the above variant of Frank's kinetic scheme as the *modified Frank model* (MFM). A particularly precise description of MFM can be found in the book [3] (especially on pp. 268–269); see also ref. [21].

The differential equations pertaining to the MFM read:

448

$$dn_{\rm L}/dt = k_1 n_{\rm A} n_{\rm L} - k_{-1} n_{\rm L}^2 - k_2 n_{\rm L} n_{\rm D} - k_{\rm out} n_{\rm L} , \quad (1a)$$

$$dn_{\rm D}/dt = k_1 n_{\rm A} n_{\rm D} - k_{-1} n_{\rm D}^2 - k_2 n_{\rm L} n_{\rm D} - k_{\rm out} n_{\rm D},$$

(1b)

where $k_{out}n_{L(D)}$ stands for the rate of the loss of L (D) through the output flow.

The original Frank model corresponds to the special case of (1), when $k_{-1} = k_{out} = 0$. In both the original Frank model and in its MFM version, it is plausible to assume that n_A is time independent.

The finding of the functions $n_{\rm L}(t)$ and $n_{\rm D}(t)$ that satisfy the differential equations (1) seems to be a hard task. In what follows, however, we show that all the important properties of these functions can be deduced without knowing their analytical forms.

3. Some properties of the modified Frank model

We first introduce the abbreviations

$$k_1' = k_1 n_A - k_{out}, \quad g = k_{-1}/k_2$$
 (2)

and then simplify the differential equations (1) by means of the auxiliary dimensionless functions $x=x(\tau)$ and $y=y(\tau)$ defined as

$$\tau = |k_1'|t, \quad x = (k_2/|k_1'|)n_{\rm L}, \quad y = (k_2/|k_1'|)n_{\rm D}.$$

Then eqs. (1) are transformed into

$$dx/d\tau = x - xy - gx^2$$
, if $k'_1 > 0$, (3a)

$$dy/d\tau = y - xy - gy^2$$
, if $k'_1 > 0$, (3b)

and

$$dx/d\tau = -x - xy - gx^2$$
, if $k'_1 < 0$, (4a)

$$dy/d\tau = -y - xy - gy^2$$
, if $k'_1 < 0$. (4b)

It is worth noting that the conditions $k'_1 > 0$ and $k'_1 < 0$ pertain to situations in which the removal rate of the products L and D is respectively smaller and larger than their rate of production. In the latter case the system evolves to a state in which there are no L and D molecules. Here, the fact that the production of L and D is autocatalytic is important.

The analysis of the case $k'_1 < 0$ is elementary. From the fact that the right-hand sides of (4a) and (4b) are negative-valued we immediately obtain:

CHEMICAL PHYSICS LETTERS

31 December 1993

Property 1. If $k'_1 < 0$, then for all values of τ , $0 \le \tau < \infty$, the functions $x(\tau)$ and $y(\tau)$ monotonically decrease. Furthermore, when τ is large enough (and thus x and y are small enough) then both $x(\tau)$ and $y(\tau)$ vanish exponentially as $e^{-\tau}$.

Fig. 1 provides examples for the time-evolution of the MFM in the case $k'_1 < 0$; note that in fig. 1 the initial values for the difference x - y are chosen to be unrealistically large because otherwise the curves $x(\tau)$ and $y(\tau)$ would practically coincide.

The study of the case $k'_1 > 0$ is somewhat more complicated and the properties of the solutions of eqs. (3) will be determined step-by-step.

Observe first that the solutions of (3) cannot unboundedly increase. For sufficiently large x, the righthand side of (3a) will become negative-valued. Hence, if x is large, it must be a decreasing function of τ ; analogously, from (3b), if y is large, it also must be a decreasing function of τ . Thus we have:

Property 2. If $k'_1 > 0$, then for all values of τ , $0 \le \tau < \infty$, the functions $x(\tau)$ and $y(\tau)$ are bounded from above.

From eqs. (3) we see the following. If for a given fixed value τ_0 of the variable τ we know the values of the functions x and y, then we can compute the values of $dx/d\tau$ and $dy/d\tau$ for $\tau = \tau_0$. Then from the known values of x, y, $dx/d\tau$ and $dy/d\tau$ we can com-



Fig. 1. Mode (A) time-evolution of the modified Frank model $(k'_1 < 0)$; the curves x1, y1 and x2, y2 correspond to g=0.1 and 10.0, respectively; in both cases the initial values of x and y are 0.4 and 0.3, respectively.

pute $d^2 x/d\tau^2$ and $d^2 y/d\tau^2$ for $\tau = \tau_0$. By continuing this argument we see that all derivatives of the functions x and y exist at $\tau = \tau_0$ and are uniquely determined by $x(\tau_0)$ and $y(\tau_0)$.

As a consequence of the above, if for a given value τ_0 of τ , $x(\tau_0) = y(\tau_0)$, then at $\tau = \tau_0$, $d^k x/d\tau^k = d^k y/d\tau^k$ for all k=1, 2, On the other hand, if for a particular value of τ all the respective derivatives of the (analytical) functions $x(\tau)$ and $y(\tau)$ are equal, then these functions coincide for all values of τ , i.e. $x(\tau) \equiv y(\tau)$.

Conversely, if for a given value of τ , x > y, then for all values of τ , x > y. In other words: the functions xand y can never cross. Because the basic assumption of the Frank model is that at the initial moment there is a slight excess of one enantiomer over the other (conventionally, of L over D), we arrive at:

Property 3. For all values of τ , $0 \le \tau < \infty$, $x(\tau) > y(\tau)$.

Note that property 3 holds for both $k'_1 > 0$ and $k'_1 < 0$.

Suppose now that for a given fixed value of τ both $x(\tau)$ and $y(\tau)$ have small (but positive) values. Then the right-hand sides of eqs. (3a) and (3b) are necessarily positive-valued, i.e. x and y are increasing functions of τ . This implies:

Property 4. If $k'_1 > 0$, then the functions $x(\tau)$ and $y(\tau)$ cannot simultaneously vanish. In particular, it is not possible to have both $x \rightarrow 0$ and $y \rightarrow 0$ when $\tau \rightarrow \infty$.

The reacting system considered in the MFM will eventually reach a dynamic steady state. As already pointed out in ref. [3], the MFM has several possible steady states. In order to determine their number and establish the conditions under which they will occur, we have to examine the behaviour of the solutions of the differential equations (3) and (4) in the limit $\tau \rightarrow \infty$.

Property 1 implies that if $k'_1 < 0$, then both $x(\tau)$ and $y(\tau)$ vanish for $\tau \rightarrow \infty$. From property 2 it follows that if $k'_1 > 0$, then the limit values of both $x(\tau)$ and $y(\tau)$ are finite. These limits are obtained from the conditions $dx/d\tau=0$ and $dy/d\tau=0$. For this one

449

has to use eqs. (3) and take into account property 4. The following result is gained:

Property 5. Let $k'_1 < 0$. Then for $\tau \to \infty$, (A) $x \to 0$ and $y \to 0$. Let $k'_1 > 0$ and $g \neq 1$. Then for $\tau \to \infty$ it is either (B) $x \to 1/g$ and $y \to 0$, or (C) $x \to 1/(1+g)$ and $y \to 1/(1+g)$.

In the subsequent section it is shown that the case $k'_1 > 0$, g=1 is exceptional, since then the MFM suddenly jumps from the evolution mode (B) to evolution mode (C). Therefore this case is studied separately.

4. The three evolution modes of the modified Frank model and their dependence on the kinetic parameters

From property 5 we see that the MFM has precisely three modes of evolution, resulting in steady states in which the output from the flow reactor is: (A) completely devoid of the enantiomers L and D, (B) completely monochiral (i.e. contains non-zero amounts of only one enantiomer, namely L), and (C) fully racemic (i.e. contains equal non-zero concentrations of both the L and D species). The condition for (A) has already been determined; $k'_1 < 0$, where the parameter k'_1 is given by eq. (2). We now establish the conditions needed for (B) and (C). Therefore, from now on it will be supposed that $k'_1 > 0$.

Eqs. (3) are rewritten as

 $dx/x = (1-y-gx) d\tau$ and

 $dy/y = (1 - x - gy) d\tau$.

Integration of these expressions yields

$$\ln(x/x_0) = \int_{0}^{\tau} (1 - y - gx) d\tau \text{ and}$$
$$\ln(y/y_0) = \int_{0}^{\tau} (1 - x - gy) d\tau$$

from which

450

$$\frac{x}{y} = \frac{x_0}{y_0} \exp\left((1-g) \int_0^\tau (x-y) \, \mathrm{d}\tau\right).$$
 (5)

Because of property 3, x-y is positive for all values of τ . Consequently, the integral $\int_0^{\tau} (x-y) d\tau$ is necessarily positive-valued. When $\tau \rightarrow \infty$, this integral either tends to a finite constant *C* or becomes infinite.

If $\int_0^\infty (x-y) d\tau$ is finite, then for $\tau \to \infty$ the functions $x(\tau)$ and $y(\tau)$ must become asymptotically equal.

Consider first the case when the parameter *g* is less than unity.

Suppose that for $t \to \infty$, $\int_0^{\tau} (x-y) d\tau \to C < \infty$. Then the limit value of the right-hand side of (5) is equal to $(x_0/y_0) \exp[(1-g)C]$. Because both x_0/y_0 and $\exp[(1-g)C]$ are greater than unity, it follows that $\lim_{\tau\to\infty} (x/y) > 1$. On the other hand, the finiteness of the integral $\int_0^{\infty} (x-y) d\tau$ implies that $\lim_{\tau\to\infty} (x-y) = 0$, i.e. $\lim_{\tau\to\infty} (x/y) = 1$, a contradiction. Hence, $\int_0^{\infty} (x-y) d\tau = \infty$.

If g < 1 and $\int_0^\infty (x-y) d\tau = \infty$, then for $\tau \to \infty$, the right-hand side of (5) tends to infinity. Consequently, $\lim_{\tau \to \infty} (x/y) = \infty$. Bearing in mind property 5, we see that this latter limit value occurs only in case (B).

Hence we conclude that the evolution mode (B) occurs if, and only if, $k'_1 > 0$ and g < 0.

Examples of the mode (B) evolution of the MFM are given in fig. 2.



Fig. 2. Mode (B) time-evolution of the modified Frank model $(k'_1 > 0 \text{ and } g < 1)$; the curves x1, y1, x2, y2, x3, y3 and x4, y4 correspond to g=0.5, 0.7, 0.8 and 0.9, respectively; in all cases the initial values of x and y are 0.5 and 0.499, respectively.

CHEMICAL PHYSICS LETTERS

31 December 1993

Consider now the case when the parameter g is greater than unity.

Suppose that for $t \to \infty$, $\int_0^{\tau} (x-y) d\tau \to \infty$. Then the right-hand side of eq. (5) tends to zero. Consequently, $x/y \to 0$. This, however, is impossible, because by property 3, x/y cannot be less than one.

Therefore, if g > 1, $\int_0^\infty (x-y) d\tau = C < \infty$. Then, however, $x(\tau)$ and $y(\tau)$ become asymptotically equal for $\tau \to \infty$. Bearing in mind property 5, we see that this can occur only in case (C).

Hence we conclude that the evolution mode (C) occurs if, and only if, k' > 0 and g > 1.

Examples of the mode (C) evolution of the MFM are given in fig. 3.

We arrive at our main result:

Property 6. The modified Frank mechanism leads to chiral amplification if, and only if, the parameters k'_1 and g (given by eq. (2)) are greater than zero and less than unity, respectively. If $k'_1 > 0$ and g < 1, then the output from the flow reactor becomes (fully) monochiral. If $k'_1 > 0$ but g > 1, then this output becomes (fully) racemic. If $k'_1 < 0$ both enantiomers disappear from the output.

The initial composition of the system (i.e. the values of n_{L0} and n_{D0}) have no influence on the type of the dynamic steady state that the MFM system will reach. The input of the achiral substrate A must be sufficiently large, namely such as to maintain the



Fig. 3. Mode (C) time-evolution of the modified Frank model $(k'_1 > 0 \text{ and } g < 1)$; the pairs of curves (1), (2), (3) and (4) (x above, y below) correspond to g=1.5, 3, 5 and 10, respectively; in all cases the initial values of x and y are 0.4 and 0.3, respectively.

condition $n_A > k_{out}/k_1$. Otherwise both L and D will vanish from the system.

If $k'_1 > 0$ and g < 1, then the direction of the chiral amplification is fully determined by the difference between n_{L0} and n_{D0} (L-monochirality is achieved if $n_{L0} > n_{D0}$ and vice versa).

We see that the basic features of the original Frank model are preserved in its modified version, but only if the reverse of the autocatalytic reaction (α) proceeds slower than the reaction (β) of the mutual destruction of the enantiomers. Otherwise, no chiral amplification will occur.

5. The critical point in the modified Frank model (g=1)

The discussion in section 4 reveals that when the parameter g is equal to unity, the MFM has a specific behaviour. In view of property 6, g=1 can be considered as a critical point of the modified Frank mechanism. If the value of g is monotonically varied from less than unity to greater than unity, then at g=1 a sudden change in the type of the time-evolution of the system is observed. This is easily seen by comparing figs. 2, 3 and 4. On these figures (especially on figs. 3 and 4) the initial values for the difference x-y are deliberately exaggerated, since otherwise the curves $x(\tau)$ and $y(\tau)$ would lie too close to each other.





Fig. 4. The time-evolution of the modified Frank model at the critical point $(k'_1 > 0 \text{ and } y = 1)$; the initial values of x and y are 0.4 and 0.3, respectively.

451

CHEMICAL PHYSICS LETTERS

31 December 1993

is not difficult. First of all, from eq. (5) we immediately obtain

$x/y = x_0/y_0$, i.e. $n_L/n_D = n_{L0}/n_{D0}$.

Hence, when $k_1' > 0$ and g=1, the ratio of the concentrations of the two enantiomers is time independent. Because the initial composition of the system is assumed to deviate only slightly from racemity, we see that the system will always remain almost racemic. This feature of the MFM is illustrated in fig. 4.

For g=1 the equations (3) can be rewritten as

$$d(x+y)/d\tau = (x+y) - (x+y)^2,$$
 (6a)

$$d(x-y)/d\tau = (x-y) - (x-y)(x+y).$$
(6b)

This makes it possible to find x+y from (6a) and using this solution to find x-y from (6b). A tedious, elementary calculation yields:

$$x(\tau) = \frac{x_0}{x_0 + y_0} \frac{\exp(\tau)}{\exp(\tau) - [1 - 1/(x_0 + y_0)]},$$

$$y(\tau) = \frac{y_0}{x_0 + y_0} \frac{\exp(\tau)}{\exp(\tau) - [1 - 1/(x_0 + y_0)]}.$$

Note that for $\tau \to \infty$, $x \to x_0/(x_0 + y_0)$ and $y \to y_0/$ (x_0+y_0) . Only in the special case of g=1 do the limit values of $x(\tau)$ and $y(\tau)$ depend on the initial composition of the system.

Acknowledgement

The authors are indebted to Professor Stephen F.

Mason for useful comments and suggestions, especially in connection with the early studies of what we call here the modified Frank model.

References

- [1] F.C. Frank, Biochim. Biophys. Acta 11 (1953) 459.
- [2] S.F. Mason, Molecular optical activity and the chiral discrimination (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1982). [3] S.F. Mason, Chemical evolution (Clarendon Press, Oxford,
- 1991). [4] D.K. Kondepudi and G.W. Nelson, Physica 125A (1984)
- 465.
- [5] D.K. Kondepudi and G.W. Nelson, Nature 314 (1985) 438.
- [6] A. Klemm, Z. Naturforsch. 40a (1985) 1231.
- [7] D.K. Kondepudi, Biosystems 20 (1987) 75.
- [8] S.F. Mason, Chem. Soc. Rev. 17 (1988) 347.
- [9] V.I. Goldanski and V.V. Kuz'min, Z. Physik. Chem. (Leipzig) 269 (1988) 261.
- [10] S.F. Mason, Chirality 1 (1989) 183.
- [11] M. Quack, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 28 (1989) 571.
- [12] I. Gutman, D. Todorović, M. Vučković and P. Jungwirth, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88 (1992) 1123.
- [13] I. Gutman and D. Todorović, Chem. Phys. Letters 196 (1992) 62.
- [14] S.F. Mason and G.E. Tranter, Mol. Phys. 53 (1984) 1091. [15] S.F. Mason and G.E. Tranter, Proc. Roy. Soc. (London)
- 397A (1985) 45.
- [16] K. Tennakone, Chem. Phys. Letters 105 (1984) 444.
- [17] I. Gutman, V. Babović and S. Jokić, Chem. Phys. Letters 114 (1988) 187.
- [18] A.J. MacDermott, G.E. Tranter and S.J. Trainor, Chem. Phys. Letters 194 (1992) 152.
- [19] F.F. Seelig, J. Theoret. Biol. 31 (1971) 355; 32 (1971) 93.
- [20] D.C. Walker, ed., Origins of optical activity in nature
- (Elsevier, Amsterdam, 1978) chs. 9, 17.
- [21] S.F. Mason, Nature 314 (1985) 400.



Available online at www.sciencedirect.com





Chemical Physics Letters 372 (2003) 464-468

www.elsevier.com/locate/cplett

A stochastic chiral amplification model

Dragan Todorović, Ivan Gutman *, Mirko Radulović

Faculty of Science, University of Kragujevac, P.O. Box 60, 34000 Kragujevac, Serbia and Montenegro, Yugoslavia

Received 4 February 2003; in final form 10 March 2003

Abstract

A stochastic version of Mason's modification of the Frank chiral amplification model is examined. The initial state of the system is chosen to be strictly racemic. Nevertheless, the system always evolves to a monochiral terminal state. Two characteristic times are considered: the separation time t_0 – the moment after which the sign of the enantiomeric excess remains unchanged, and the parting time t_p – the moment when the enantiomeric excess reaches 1% of its final value. Whereas t_p depends (in average) linearly on the logarithm of the magnitude ξ of the fluctuations of the respective rate constants, the separation times are (in average) independent of ξ .

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The question how and why chiral molecules that are involved in (terrestrial) life processes occur only in one and always the same enantiomeric form, whereas the same molecules, when produced under abiotic conditions, occur as racemic mixtures, is tantalizing scientists over 150 years. A plethora of possible theoretical explanations for this phenomenon were put forward, none of which being fully satisfactory. However, in the last 10–15 years a variety of *experimental* evidences were reported, showing that (a) an achiral or racemic system can spontaneously evolve into an (almost) monochiral state, in particular during crystallization [1–4], (b) a small enantiomeric excess can spontaneously be amplified in autocatalytic chemical reactions [5–7], (c) influx of extraterrestrial material [8] as well as (d) the action of static magnetic field [9,10] may be a cause of stereochemical bias; for more detail and additional references see the reviews [11–13].

In light of these experimental findings, the chiral amplification model, put forward by Frank long time ago [14], needs to be revisited. Instead of the original Frank model [14] we are considering its improved, open-flow-reactor, version, proposed by Mason [15,16].

Both the original Frank model [14] and its amended modification [15,16] describe the timeevolution of the concentration $n_{\rm L} = n_{\rm L}(t)$ and $n_{\rm D} = n_{\rm D}(t)$ of a pair of enantiomers L and D, in a reacting system in which they are produced in an autocatalytic reaction (α)

$$L + A \rightleftharpoons 2L; \quad D + A \rightleftharpoons 2D$$
 (a)

and are mutually destroyed in a second-order reaction (β)

Corresponding author. Fax: +381-34-335-040.

E-mail address: gutman@knez.uis.kg.ac.yu (I. Gutman).

^{0009-2614/03/\$ -} see front matter © 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved. doi:10.1016/S0009-2614(03)00449-4

$$L + D \rightarrow P$$
 (β)

Supposing that the above processes occur in an open-flow-reactor, that the reacting system is homogeneous and isothermal, and making a few additional assumptions that are immaterial for the present discussion, one arrives at the system of differential equations [17]

$$dn_{\rm L}/dt = k_1 n_{\rm L} - k_2 n_{\rm L} n_{\rm D} - k_3 (n_{\rm L})^2, \qquad (1a)$$

$$dn_{\rm D}/dt = k_1 n_{\rm D} - k_2 n_{\rm L} n_{\rm D} - k_3 (n_{\rm D})^2.$$
 (1b)

Note that the notation used in Eqs. (1) differs somewhat from the notation in [17]: here by k_1 and k_3 is denoted what in [17] was $k_1n_A - k_{out}$ and k_{-1} , respectively. The original Frank model [14] is the special case of (1) for $k_3 = 0$.

The form of the solutions of Eqs. (1), namely the behavior of the functions $n_L(t)$ and $n_D(t)$, and the way in which these depend on the rate constants k_1, k_2, k_3 and on the initial condition $n_L(0) = n_{L0}, n_D(0) = n_{D0}$ was fully determined in [17]. In particular, it was shown [17] that according to the model (1), if there is a (no matter how small) initial excess of one enantiomer, say L, then the system will evolve into an L-monochiral terminal state provided $k_3 < k_2$ and into a racemic terminal state provided $k_3 > k_2$. If $k_3 < k_2$, then $n_L(t) \rightarrow k_1/k_3$ and $n_D(t) \rightarrow 0$ as $t \rightarrow \infty$.

If, however, the initial state of the system is strictly racemic, $n_{L0} = n_{D0}$, then, according to Eqs. (1), it will remain racemic all the time, $n_L(t) = n_D(t)$ for all values of t.

2. Stochastization of the model

The differential equations (1) represent a fully deterministic kinetic model. In our opinion this is a drawback rather than an advantage.

Namely, the purpose of the Frank model and its various modifications (see [13,17–19] and the references quoted therein) is to describe the spontaneous transition of a racemic mixture into a monochiral state, as a step preceding formation of life on our planet. If such a process ever happened, it certainly had to take place in an open 'pool', a system far from being homogeneous and isothermal. The chemical reactions in such a system could be influenced by the presence of various solids on the bottom of the pool, of which some might be chiral crystals ¹ (e.g., the ubiquitous quartz, whose two enantiomeric forms are randomly distributed on the surface of the Earth) ². Another difficultto-control chiral influence could come from sunshine (that has a slight circular polarization, with opposite directions in the morning and afternoon).

Bearing the above in mind, the rate constants k_1, k_2, k_3 in Eqs. (1) should be permitted to undergo random variations. What is much more important for modeling chiral amplification, is that k_1 and k_3 in Eq. (1a) may assume slightly different values than k_1 and k_3 in Eq. (1b), again subject to random fluctuations. The rate constant k_2 may also vary, but must be same in both (1a) and (1b) because it pertains to the same chemical reaction (β).

In order to meet the above indicated requirements, instead of (1) we consider the model (2):

$$dn_{\rm L}/dt = k_1^* n_{\rm L} - k_2^* n_{\rm L} n_{\rm D} - k_3^* (n_{\rm L})^2, \qquad (2a)$$

$$dn_{\rm D}/dt = k_1^{\dagger} n_{\rm D} - k_2^* n_{\rm L} n_{\rm D} - k_3^{\dagger} (n_{\rm D})^2,$$
 (2b)
where

$$\begin{split} k_1^* &= k_1(1+\rho); \quad \rho = 2\xi_1(X-0.5), \\ k_1^{\dagger} &= k_1(1+\rho); \quad \rho = 2\xi_1(X-0.5), \\ k_2^* &= k_2(1+\rho); \quad \rho = 2\xi_2(X-0.5), \\ k_3^* &= k_3(1+\rho); \quad \rho = 2\xi_3(X-0.5), \\ k_3^{\dagger} &= k_3(1+\rho); \quad \rho = 2\xi_3(X-0.5), \end{split}$$

and where X is a random variable, uniformly distributed in the interval (0, 1). Recall that a random variable assumes a different numerical value each time it is computed. Thus X in the above equations

¹ As well known in crystallography, certain achiral substances are able to form chiral crystals. Among these are trigonal quartz having a helical arrangement of SiO₂-units, cinabar (the red form of mercyic sulfide), cubic sodium chlorate, etc. [20,21].

² According to Wald [22], although right and left crystals of quartz occur equally in nature, one configuration may exceed the other in local deposits by a factor as great as 2:1.

symbolizes not a fixed number, but a quantity whose value cannot be predicted in advance, except that it satisfies the condition $0 < X \leq 1$.

The parameters ξ_1, ξ_2, ξ_3 are responsible for the magnitude of the fluctuations. In this work, for the sake of simplicity, we assumed $\xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = \xi$.

Thus when the differential equations (2) were integrated (using the fourth-order Runge-Kutta procedure [23], with step size 0.0001), in each step the parameters $k_1^*, k_1^{\dagger}, k_2^*, k_3^*$, k_3^{\dagger} were newly computed, using (five different) new values for X.

The initial state of the system could now be chosen to be racemic $(n_{L0} = n_{D0})$, because already after the first integration step it becomes non-racemic.

3. Results

Our computer experiments were performed by choosing $k_1 = 0.18 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0.14 \text{ s}^{-1} (\text{mol/l})^{-1}$, and $k_3 = 0.09 \text{ s}^{-1} (\text{mol/l})^{-1}$. In the case of model (1) these k-values result in a monochiral terminal state, in which the concentration of the surviving enantiomer is 2 mol/l. In addition, the initial conditions were set as $n_{\text{L0}} = n_{\text{D0}} = 0.5 \text{ mol/l}$.

Without a single exception and for all examined values of the parameter ξ the model (2) transforms the initially racemic system into a monochiral terminal state. A typical result is shown in Fig. 1.



Fig. 1. A typical form of the solutions of the differential equations (2); $k_1 = 0.18 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0.14 \text{ s}^{-1} (\text{mol/I})^{-1}$, $k_3 = 0.09 \text{ s}^{-1} (\text{mol/I})^{-1}$, $\xi = 0.001$, $n_{L0} = n_{D0} = 0.5 \text{ mol/I}$. In this example the terminal state is D-monochiral: $n_D \rightarrow 2 \text{ mol/I}$ and $n_L \rightarrow 0$ for $t \rightarrow \infty$. The system becomes (almost) monochiral after some 300 s.

In view of the randomness of the variation of the k-values we expect that in half of the cases the terminal state will be D-monochiral (as in Fig. 1), and in the other half L-monochiral. This, indeed, has been observed. For instance, for 360 repetitions with $\xi = 0.001$ the outcome was 193 times D- and 167 time L-monochirality. Analogous results were obtained for other values of ξ , confirming that this feature of the model is independent of ξ .

At the first glance the $n_{\rm L}$ - and $n_{\rm D}$ -lines shown in Fig. 1 appear to be continuous. This, however, is by no means the case. In Figs. 2 and 3 are given two examples of the time-dependence of the enantiomeric excess ee = ee(t) = $(n_{\rm D} - n_{\rm L})/(n_{\rm D} + n_{\rm L})$ in the first 3 s of the process described by Eqs. (2).

Bearing in mind the features shown in Figs. 2 and 3, we define the *separation time* t_0 as the shortest time after which the sign of the enantiomeric excess remains the same. In other words, t_0 is the last moment where ee(t) changes sign.

The actual value of the separation time varies within relatively wide limits. For instance, 10 consecutive numerical experiments for $\xi = 0.01$ gave $t_0 = 0.6, 1.8, 45.6, 4.0, 2.0, 34.6, 38.3, 3.7, 2.6,$ and 10.4 s.

As a kind of surprise, we observed the following:

Regularity 1. The separation times are (in average) independent of the magnitude ξ of the fluctuations of the rate constants k_1, k_2, k_3 .

For instance, for the average value of t_0 in 30 consecutive numerical experiments, with a fixed ξ , we obtained: 13.0 s for $\xi = 0.00001$; 21.0 s for $\xi = 0.0001$; 17.5 s for $\xi = 0.001$; 20.3 s for $\xi = 0.01$; 21.6 s for $\xi = 0.1$; 24.3 s for $\xi = 1.0$.

Although one may argue that the above average values of t_0 depend somewhat on ξ , by a detailed analysis (taking into account the dispersions of these averages) it can be shown that their variation is statistically insignificant.

When calculations are done with one and the same sequence of (pseudo)random numbers X, then exactly equal values for the separation times are obtained, independently of the value of ξ .



Fig. 2. A typical time-dependence of the enantiomeric excess $ee = (n_D - n_L)/(n_D + n_L)$ at the beginning of the process described by the differential equations (2); the choice of the parameters and initial condition are same as in Fig. 1, except that $\xi = 0.1$. In this particular numerical experiment the system ultimately becomes D-monochiral; the arrow indicates the separation time (≈ 2.5 s).



Fig. 3. The result of another numerical experiment of the type specified in Fig. 2, with $\xi = 0.001$. Here the system evolved to a L-monochiral terminal state; separation time ≈ 3.0 s.

The seemingly counterintuitive Regularity 1 can be rationalized by noting that at $t \approx t_0$ the system considered is still practically racemic, i.e., the eevalues are still very close to zero (cf. Figs. 2 and 3). The example shown in Fig. 1 reveals that a significant increase in enantiomeric excess happens at a much later moment (at $t \approx (10-100)t_0$), when the n_D - and n_L -lines begin to significantly deviate from each other.

It is difficult to precisely determine what 'significant increase' and 'significant deviation' actually are. Therefore we simply defined the *parting* time t_p as the moment at which the enantiomeric excess ee attains (for the first time) 1% of its limit value, i.e., $ee(t_p) = \pm 0.01$.

As expected, the parting time is strongly dependent on the magnitude of the fluctuations. (Recall that for $\xi \rightarrow 0$ the parting time must become infinitely large.) For instance, for the average value of t_p in 30 consecutive numerical experiments, with a fixed ξ , we obtained: 341.6 s for $\xi = 0.00001$; 292.9 s for $\xi = 0.0001$; 230.1 s for $\xi = 0.001$; 175.1 s for $\xi = 0.01$; 113.6 s for $\xi = 0.1$; 61.9 s for $\xi = 1.0$.



Fig. 4. The parting time (t_p) vs. the logarithm of the magnitude ξ of the fluctuations of k_1, k_2, k_3 ; the choice of parameters and initial condition are same as in Fig. 1. Each point pertains to the averages of 30 consecutive numerical experiments.

Our calculations point towards the following:

Regularity 2. The parting time is (in average) a linear, decreasing, function of the logarithm of the magnitude ξ of the fluctuations of the rate constants k_1, k_2, k_3 .

An example illustrating Regularity 2 is shown in Fig. 4.

4. Conclusions

We showed that the stochastic version of Mason's modification of the Frank chiral amplification mechanism [14–17] is suitable for modeling the emergence of monochirality. The stochastic model is certainly more realistic than the original (deterministic) one, and its additional advantage is that the initial state of the system can now be chosen as strictly racemic. We established two regularities of the stochastic models, namely that the separation time is (in average) independent of the magnitude of the fluctuations of the rate constants, whereas the parting time is (in average) a linear decreasing function of the logarithm of this magnitude.

References

- D.K. Kondepudi, R.J. Kaufman, N. Singh, Science 250 (1990) 975.
- [2] D.K. Kondepudi, C. Sabanayagam, Chem. Phys. Lett. 217 (1944) 364.
- [3] D.K. Kondepudi, J. Laudadio, K. Asakura, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 1448.
- [4] A. Szabó-Nagy, L. Keszthelyi, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96 (1999) 4252.
- [5] K. Soai, T. Shibata, H. Morioka, K. Choji, Nature 378 (1995) 767.
- [6] T. Shibata, H. Morioka, T. Hayase, K. Choji, K. Soai, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 471.
- [7] M. Kitamura, S. Suga, H. Oka, R. Noyori, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 9800.
- [8] J.R. Cronin, S. Pizzarello, Science 275 (1997) 951.
- [9] L.J.A. Rikken, E. Raupach, Nature 405 (2000) 932.
- [10] L.D. Barron, Nature 405 (2000) 895.
- [11] C. Girard, H.B. Kagan, Angew. Chem. Int. Ed. 37 (1998) 2922.
- [12] M. Avalos, R. Babiano, P. Cintas, J.L. Jiménez, J.C. Palacios, L.D. Barron, Chem. Rev. 98 (1998) 2391.
- [13] M. Avalos, R. Babiano, P. Cintas, J.L. Jiménez, J.C. Palacios, Tetrahedron Asymm. 11 (2000) 2845.
- [14] F.C. Frank, Biochim. Biophys. Acta 11 (1953) 459.
- [15] S.F. Mason, Nature 314 (1985) 400.
- [16] S.F. Mason, in: Chemical Evolution, Clarendon Press, Oxford, 1991, p. 268.
- [17] I. Gutman, D. Todorović, M. Vučković, Chem. Phys. Lett. 216 (1993) 447.
- [18] I. Gutman, V. Babović, S. Jokić, Chem. Phys. Lett. 144 (1988) 187.
- [19] I. Gutman, D. Todorović, Chem. Phys. Lett. 195 (1992) 62.
- [20] L. Caswell, M.A. Garcia-Garibay, J.R. Scheffer, J. Trotter, J. Chem. Edu. 70 (1993) 785.
- [21] M. Avalos, R. Babiano, P. Cintas, J.L. Jinénez, J.C. Palacios, Tetrahedron Asymm. 11 (2000) 2845.
- [22] G. Wald, Ann. N.Y. Acad. Sci. 69 (1957) 229.
- [23] R.L. LaFara, Computer Methods for Science and Engineering, Intertext, Aylesbury, 1973.

Литература

- A.S. Davydov, N.I. Kislukha, Solitary excitations in one-dimensional molecular chains, phys. stat sol. (b) 59 (1973) 465.
- [2] A.S. Davydov, Biology and Quantum Mechanics, Pergamon Press, Oxford (1985).
- [3] N.J. Zabusky, M.D. Kruskal, Phys. Lett. **15** (1965) 240.
- [4] L.D. Landau, Z. Phys. **3** (1933) 664.
- [5] S.I. Pekar, Isledovania po elektronoi teorii kristalov, Gosteh, Moskva (1951).
- [6] S.I. Pekar, ZhETF **16** (1946) 341.
- [7] H. Fröhlich, H. Pelzer, S. Zinean, Phil. Mag. 41 (1950) 221.
- [8] H. Fröhlich, Phil. Mag. Suppl. **3** (1954) 325.
- [9] T. Holstein, Ann. Phys. 8 (1959) 325.
- [10] B. Gerlach, Rev. Mod. Phys. **63** (1991) 63.
- [11] J.Scott Russell, Proc. Roy. Soc., Edinburgh, (1844) 319.
- [12] Z. Ivić, Dinamika i transportne osobine solitona u jednodimenzionalnim molekularnim kristalima u kontaktu sa termostatom, Doktorska disertacija, Beograd (1988).
- [13] J. Boussinesq, J. Math. Pure Appl. Ser. **17** (1872) 55.
- [14] D.J. Korteweg, G. de Vries, Phih. May **39** (1895) 422.
- [15] A.C.Scott, F.Y.F. Chu, D.W. McLaughlin, Proc. IEEE 61 (1973) 1442.
- [16] I. Gutman, D.Todorović, M. Vučković and P. Jungwurth, Modelling Spontaneous Chiral Stereoselection: TheFrank Mechanism with Racemization, J. Chem. Soc. Faraday Transaction 88(8) (1992) 1123.
- [17] I. Gutman and D.Todorović, The Critical Time in Frank's Chiral Amplification Model, Chem. Phys. Lett. 195 (1992) 62.

- [18] I. Gutman, D. Todorović and M. Vučković, A Variant Of the Frank Chiral Amplification Model, Chem. Phys. Lett. 216 (1993) 447.
- [19] I. Gutman, D.Todorović and M. Radulović, A Stohastic Chiral Amplification Model, Chem. Phys. Lett. 372 (2003) 464.
- [20] Ja. I. Frenkel, Phys. Rev. **37** (1931) p. 17 and 276.
- [21] A.S. Davydov, ZhETF **18** (1948) 210.
- [22] V. M Agranovich, Teorija eksitonov, Nauka, Moskva (1968).
- [23] A.S. Davydov, Theory of Molecular excitations, Plenum Press, New York (1971).
- [24] A. Messiah, Quantum mechanics, Nort Holland Publishing Company, 9th edition (1976).
- [25] Y. Zolotaruk, J.C. Eilbeck, analytical appproach to the Davydov-Scott theory with on-site potential, Phys. Rev. B 63 (2001) 054302.
- [26] V.M. Agranovich and M.D. Galanin, Electronic Energy Transfer in Condensed Matter, North-Holland Publ. Co., New York, (1982).
- [27] Lj.D. Mašković, B.S. Tošić, R. Maksimović, Physica D 113 (1998) 293.
- [28] A.S. Davydov, A.A. Eremko, Ukr. Fiz. Zhur. **22** (1977) 881.
- [29] D. Todorović, Lj. M. Ristovski and B.S. Tošić. phys. stat. sol. (b) 190 (1995) 271.
- [30] Lj. Ristovski, D. Todorović, G. Davidović and B. Stojković, Solitons in a molecular chain with impurities, Zeutchrift für Physik B 78 (1990) 265.
- [31] D. Todorović, Solitoni u mlekularnom lancu sa primesom. Analiza analitichkih reshenja, Zbornik Radova Prirodno-matematičkog fakulteta u Kragujevcu 11 (1990) 51.
- [32] L.R. LaFara, Computer Methods for Science and Engineering, Intertext, Aylesbury (1973).

- [33] V.A. Kuprievich and Z.G. Kudritskaya, Numerical evaluation of the exciton-phonon interaction parameters in the theory of Davydov solition in polypeptide chain ,Tehnical Report ITP-82-64E, Institute for Theoretical Physics, Kiev (1982).
- [34] K. Itoh and T. Shimanouchi, Vibrational spectra of crystalline formamide, J. Mol. Spectr. 42 (1972) 86-99.
- [35] Yu.N. Chirganze and N.A. Nevskaya, Resonance coupling between amide mode in ordered peptide crystals, Dokl. Akad. Nauk SSSR 208(1973) 447-450 (in Russian).
- [36] N.A. Nevskaya and Yu.N. Chirganze, Infrared spectra and resonance interaction of Amide-I and II vibrations of α -helix, Bipolymers 15 (1976) 637-648.
- [37] J.C. Elbeck, P.C. Lamdalh and A.C. Scott, Soliton structure in crystalline acetanilide, Phys. Rev. B 30 (1984) 4703-4712.
- [38] G. Careri, U. Buonatempo, F. Galluzzi, A.C. Scott, E. Gratton and E. Shymasunder, Spectroscopic evidence for Davydov-like solitons in acetanilide, Phys. Rev. B 30 (1984) 4689-4702.
- [39] P.L. Cristiansen and A.C. Scott (Ed.), Davydov's Soliton Revisited, Plenum Press Publishing Co., New York (1990).
- [40] A.C. Scott, Dynamics of Davydov soliton, Phys. Rev. A 26(1) (1982) 578-595.
- [41] S. Takeno, Vibron solitons and coherent polarization in an exacly tractable oscillator-lattice system, Prog. Theor. Phys. 73, (1985) 853-873.
- [42] D. Todorović, M. Pantić, M. Skrinjar, D. Kapor and S. Stojanović, Dependence of the Davydov's Soliton Behaviour in the Linear Polymer Chain on the Exciton-Phonon Coupling, Int. J. Mod. Phys. B 23, No. 31 (2009) 5835.
- [43] W. Förner and J. Ladik, Davydov's Soliton Revisited, P.L. Cristiansen and A.C. Scott (Ed.), Plenum Press Publishing Co., New York (1990) 267.

- [44] W. Förner, Davydov solitons in proteins, Int. J. Quant. Chem. 64 (1997) 351.
- [45] A.S. Davidov, phys. satat. sol. (b) **102** (1980) 275.
- [46] D. Todorović, Origination of the Davydov's Soliton in the Linear Polimer Chain, J. Res. Phys. 33, No. 1 (2009) 1.
- [47] D. Hennig, Energy transport in α -helical protein models: One-strand versus three-strand systems, Phys. Rev. B **65**, (2002) 174302.
- [48] Xiao-feng Pang, Theory of bio-energy transport in protein molecules and its experimental evidences as well as applications (I), Frontiers of Physics in China 2, (2007) 469.
- [49] Xiao-feng Pang, Influence of structure disorders and temperatures of systems on the bio-energy transport in protein molecules (II), Frontiers of Physics in China 3, (2008) 457.
- [50] L. Brizhik, A. Eremko, B. Piette and W. Zakrzewski, Solitons in α -helical proteins, Phys. Rev. E **70**, (2004) 031914.

Кратка биографија



Мр Драган Р. Тодоровић рођен је у Огошту, општина Косовска Каменица, покрајина Косово и Метохија, република Србија, од оца Радослава и мајке Васиљке. Шест разреда основне школе завршио је у Приштини а седми и осми разред основне школе у Крагујевцу. У Крагујевцу је завршио Прву крагујевачку гимназију (природно-математички смер). Природно-математички факултет, студијска група физика, уписао је 1975. године и са успехом завршио студије 1980. године са просецном оцено 8.76 и оценом 10 на дипломском раду из области експертних система. Године 1979. радио је као професор физике у средњој школи у Рековцу, а пре тога и после тога као студент сарадник на Институту за физику Природно-математичког факултета у Крагујевцу. Године 1982. изабран је за асистента-приправника на Институту за физику Природно-математичког факултета у Крагујевцу. У том звању је био до 1992. године. Држао је вежбе из следећих предмета: Теоријске механике, Квантне механике, Метрологије, Електромагнетизма, Оптике, Опште курсеве физике за студенте хемије, биологије, медицине и Машинског факултета. Од 1992. године пребачен је у звање стручног сарадника, а године 2002. у звање систем-аналитичара. У децембру 2004.год. изабран је у звање асистента за ужу научну област атомска, молекулска и оптичка физика. Последипломске студије на групи физика, смер Атомска, молекулска и оптичка физика Природно-математичког факултета у Крагујевцу уписао је школске 2002/2003 године и све предмете предвиђене планом и програмом положио са просечном оценом 9.5. Дана 19.05.2004. године одбранио је магистарску тезу под насловом: "Солитони у непериодичном полимерном ланцу". У периоду од 1988-1990. године био је члан Савезне комисије за такмичење из физике за средње школе где је као представник Друштва физичара Србије имао изузетно запажене резултате. У периоду од 1990-1992. године био је члан председништва Друштва физичара Србије. Научно интересовање Мр Драгана Тодоровића је веома разноврсно и обухвата широк дијапазон физике чврстог стања, молекулске физике, и грана физике које имају мултидисциплинарни карактер, о чему говоре његове научне референце. До сада је био аутор или коаутор 15 научних радова и 3 саопштења на научним конференцијама. Посебно треба истаћи да је Мр Драган Тодоровић аутор или коаутор у 11 радова објављених у међународним часописима од тога 6 у водећим међународним часописима (по међународним критеријумима) односно 7 по критеријумима Републичке заједнице за науку. Магистарску тезу успешно је одбранио 19.06.2004. године на ПМФ у Крагујевцу. Научно-истраживачка област Мр Драгана Тодоровића обухвата више грана физике: разне подобласти физике чврстог стања, молекуларне физике и области физике које имају мултидисциплинарни карактер што говори о свестраном физичком и математичком знању кандидата. У поменуте области спадају теорија екситона, солитонски пренос енергије у полимерним ланцима, физика површина, проблем

Крагујевац, Нови Сад 27. март 2010. Драган Тодоровић