

УДК 519.688

В.И. ДУБИНКО, А.С. МАЗМАНИШВИЛИ
Национальный Научный Центр 'ХФТИ' НАНУ, Харьков, Украина

Д.В. ЛАПТЕВ
Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАНУ, Харьков, Украина

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОДОРОДНОГО КАТАЛИЗА В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Работа посвящена изложению математической модели и результатов численных расчетов по туннелированию волновой функции в двухъямном потенциале. Предложен и использован биквадратичный потенциал двухъямного вида. Целью работы являлось изучения явления туннелирования квантово-механической частицы в том случае, когда высота барьера между ямами значительно превосходит начальную энергию частицы. На основе математической модели временной эволюции волновой функции построен численный алгоритм и создана программа решения уравнения Шредингера, описывающего временную эволюцию волновой функции частицы. Физическая задача основывается на включении в потенциал временной зависимости стохастического и синусоидального вида, содержащей частоту и индекс модуляции. Таким образом, реализуется случай параметрической накачки квантовой системы – частицы в нестационарном потенциале. Проведена проверка отсутствия туннелирования в режиме, когда отключены модуляции обоих видов. Для различных случаев частотной модуляции приведены результаты численного моделирования процесса туннелирования. Показана возможность регулировки эффективности туннелирования путем выбора частоты модуляции. Показано также, что добавление в модуляцию потенциала гармонического шума типа стохастического процесса Орнштейна-Уленбека приводит к увеличению скорости туннелирования. Путем направленного изменения параметров модуляции возможно регулировать скоростью туннелирования волновой функции частицы.

Ключевые слова: водородный катализ, уравнение Шредингера, туннелирование волновой функции, математическое моделирование.

В.І. ДУБИНКО, О.С. МАЗМАНШВІЛІ
Національний Науковий Центр 'ХФТІ' НАНУ, 61108, Україна

Д.В. ЛАПТЄВ
Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАНУ, Харків, Україна

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВОДОРОДНОГО КАТАЛІЗУ У БІОЛОГІЧНИХ СИСТЕМАХ

Робота присвячена опису математичної моделі і результатів чисельних розрахунків по тунелюванню хвильової функції в двох'ямному потенціалі. Запропоновано і використано біквадратичний потенціал двох'ямного виду. Ціллю роботи є дослідження явища тунелювання квантово-механічних частинок в тому випадку, коли висота бар'єру між ямами значно перевершує початкову енергію частинок. На основі математичної моделі хвильової функції створено чисельний алгоритм і розроблена програма розв'язку рівняння Шредингера, що описує часову еволюцію хвильової функції частинки. Фізична задача базується на включенні в потенціал часової залежності стохастичного та синусоїдального виду, що містить

частоту і індекс модуляції. Таким чином, реалізується випадок параметричної накачки квантової системи – частки у нестационарному потенціалі. В результаті чисельних експериментів отримано режими модуляції, при яких має місце тунелювання. Проведена перевірка відсутності тунелювання в режимі, коли відключено модуляцію обох типів. Для різних випадків частотної модуляції наведені результати чисельного моделювання процесу тунелювання. Показана можливість регулювання ефективності тунелювання шляхом вибору частоти модуляції. Показано також, що включення в модуляцію потенціалу гармонічного шуму типу стохастичного процесу Орнштейна-Уленбека приводить до збільшення швидкості тунелювання. Шляхом направленої зміни параметрів модуляції можливо регулювати швидкість тунелювання хвильової функції частинки.

Ключові слова: водородний каталіз, рівняння Шредингера, тунелювання хвильової функції, математичне моделювання.

V.I. DUBINKO, A.S. MAZMANISHVILI

National Science Center 'Kharkov Institute of Physics & Technology' NASU, 61108, Kharkov, Ukraine

D.V. LAPTEV

B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering NASU, 61103, Kharkov, Ukraine

MATHEMATICAL MODELING OF THE HYDROGEN CATALYSIS IN THE BIOLOGICAL SYSTEMS

The paper is devoted to the presentation of the mathematical model and the numerical calculations results for the tunneling of the wave function in a double-well potential. The biquadratic potential of a double-well form is proposed and used. The aim of the study was to study the phenomenon of tunneling of a quantum mechanical particle in the case when the height of the barrier between the wells significantly exceeds the initial energy of the particle. Based on a mathematical model of the time evolution of the wave function, a numerical algorithm has been developed and a program has been created for solving the Schrödinger equation, which describes the time evolution of the particle's wave function. The physical problem is based on the inclusion in the potential of the time dependency of the stochastic and the sinusoidal form, containing the frequency and modulation index. Thus, the case of a parametric pumping of a quantum system – a particle in a nonstationary potential– is realized. This model can describe the behavior of biological systems in which protons are tunneling between the biologically active sites of complex organic molecules due to the influence of temperature fluctuations, electromagnetic wave irradiation, etc. As a result of numerical experiments, modulation regimes were obtained at which tunneling took place. The absence of tunneling was checked in the regime when sinusoidal modulation was disabled. For various cases of frequency modulation, the results of numerical simulation of the tunneling process are presented. The possibility of adjusting the tunneling efficiency by selecting the modulation frequency is shown. It is also shown that the inclusion in the modulation of the harmonic noise potential of the type of stochastic Ornstein-Uhlenbeck process leads to an increase in the tunneling rate. By the directional change of the modulation parameters, it is possible to control the particle wave function tunneling rate.

Keywords: hydrogen catalysis, Schrödinger equation, wave function tunneling, mathematical modeling.

Постановка проблеми

Квадратичний потенціал в квантовій теорії має важке значення як при аналізі спектрів випромінювання, так і в якості прикладу, допускаючого точні і придатні для аналізу рішення відповідного рівняння Шредингера. Явні рішення в такому потенціалі і його обобщеннях дозволяють проаналізувати динаміку хвильових функцій і пов'язаних з нею квантово-механічних середніх. В практиці застосування рівняння Шредингера найбільш часто використовується стаціонарний випадок, для якого коефіцієнти рівняння постійні. Двухъямний потенціал традиційно застосовується в задачах тунелювання квантово-механічних частинок і пов'язаних з ними хвильових пакетів.

Аналіз останніх результатів і публікацій

Реакції переносу протонів були популярною областю досліджень в течение багатьох років [1–3]. В таких реакціях протон рухається вздовж потенціалу, що містить одну або дві ями. В випадку двухъямного потенціалу, різниця енергій двох ям є важливим параметром, як це пов'язано з відносною популяцією АН-В і А-НВ таутомерів. Швидкість, з якою протон може переходити з однієї ями в іншу, сильно залежить від висоти енергетичного бар'єра, який відокремлює їх [3–5]. При цьому також важливими є і інші характеристики потенціалу, такі як ширина бар'єра. Квантово-механічні методи дозволяють розрахувати енергію будь-якої конфігурації ядер [6–7].

Ціль дослідження

Цілью роботи є вивчення явища тунелювання квантово-механічної частинки в двухъямному потенціалі в тому випадку, коли висота бар'єра між ямами значно перевищує початкову енергію частинки. Предмет дослідження складає застосування частотного (квадрупольного) механізму модуляції потенціалу для забезпечення стійкого тунелювання хвильової функції. Предметом дослідження є тимчасова еволюція форми і місця хвильової функції квантово-механічної частинки в залежності від параметрів синусоїдальної модуляції потенціалу. Засобом дослідження є чисельний алгоритм і побудована на основі математичної моделі програма рішення рівняння Шредингера, що описує тимчасову еволюцію хвильової функції частинки. Фізична задача базується на включенні в потенціал тимчасової залежності синусоїдального і стохастичного виду, що містить частоту і індекс модуляції.

Изложение основного материала исследования

Процеси електронного транспорту, що протікають в біологічних макромолекулярних системах, є фундаментальними фізичними процесами. В багатьох біохімічних реакціях електронний перенос є необхідним ланкою в ланці послідовних функціональних перетворень біологічних систем. Основу елементарного акту процесу переносу електрона складає тунельний ефект – квантовий стрибок між центрами локалізації електрона в молекулярній системі.

Розглянемо молекулярну систему, що містить водородні зв'язки. Сечення поверхні потенціальної енергії цієї системи вздовж лінії водородної зв'язки має профіль, який може містити як один, так і два мінімуми. В останньому випадку цей профіль називається двухъямним, і говорять, що водородна зв'язка має двухъямний потенціал. Наявність двухъямного потенціалу водородної зв'язки є

необходимым условием для переноса протона вдоль этой связи. Этот перенос обусловлен возможностью туннельного и/или активационного перехода протона из одной потенциальной ямы в другую вдоль линии водородной связи.

В работе для исследования эффекта туннелирования рассмотрено уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + V(x, t) \psi(x, t), \quad (1)$$

в котором использован двухъямный потенциал выбранного вида. В качестве примера общего случая был рассмотрен потенциал четвертой степени вида:

$$V(x, t) = \frac{\hbar\omega_0}{2} \left[a(t) \left(\frac{x}{\xi} \right)^4 - b(t) \left(\frac{x}{\xi} \right)^2 + \frac{b^2(t)}{4a(t)} \right], a(t) = \frac{\alpha - \beta \cos(\varepsilon\omega_0 t)}{2\sqrt{\alpha}}, b(t) = \frac{\sqrt{\alpha - \beta \cos(\varepsilon\omega_0 t)}}{2\sqrt{\alpha}}. \quad (2)$$

Здесь параметр ξ пропорционален среднеквадратичной флуктуации (среднеквадратичному отклонению) нулевых колебаний линейного осциллятора в стационарном случае $\delta x = \sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$. Заметим, что среднеквадратичное отклонение атомов – это экспериментально измеримая квантовая характеристика колебаний атомов в кристаллической решётке, $\xi = \sqrt{\hbar/m\omega_0} = \sqrt{2}\delta x_0$. Если разложить в ряд Тейлора функцию $V(x, t)$ вблизи одного из минимумов и ограничиться членами второй степени (т.е. аппроксимировать кривую параболой), а также считать, что параметры потенциала слабо меняются со временем (параметр $\beta/\alpha \ll 1$ мал), то в главном приближении по малому параметру β/α величина ω_0 будет играть роль собственной частоты параболического потенциала. Таким образом, параметр ω_0 – это собственная частота колебаний в яме, если её форму описать параболой, что справедливо при малых колебаниях у дна ямы. Параметры потенциала изменяются со временем таким образом, что энергия, соответствующая минимумам и максимуму потенциала, не меняется, при этом происходит периодическое изменение x -координат минимумов $x_{\min}^{(-)}, x_{\min}^{(+)}$ (и, соответственно, расстояния между минимумами), x -координата максимума не меняется со временем, $x_{\max} = 0$.

Высота барьера $\Delta V(t)$ и положения минимумов $x_{\min}^{(-)}, x_{\min}^{(+)}$ определяются соотношениями:

$$\frac{\Delta V(t)}{(\hbar\omega_0/2)} = \frac{b^2(t)}{4a(t)} = \frac{1}{8\sqrt{\alpha}} = const, \quad \frac{x_{\min}^{(\pm)}(t)}{\xi} = \pm \sqrt{\frac{b(t)}{2a(t)}} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt[4]{\alpha - \beta \cos(\varepsilon\omega_0 t)}}. \quad (3)$$

В случае $\beta = 0$ для положения минимумов (3) получаем: $x_{\min}^{(\pm)}(t)/\xi = \pm(4\alpha)^{-1/4}$.

Переходя к безразмерным переменным:

$$\tau = \frac{\omega_0 t}{2}, \quad \tilde{x} = \frac{x}{\xi} = \frac{x}{\sqrt{\hbar/m\omega_0}}, \quad u(\tilde{x}, \tau) = \frac{V(x/\xi, \omega_0 t/2)}{(\hbar\omega_0/2)} = \frac{V(\tilde{x}, \tau)}{(\hbar\omega_0/2)}, \quad (4)$$

приходимо к уравнению Шредингера (1) в безразмерном виде:

$$i \frac{\partial \psi}{\partial \tau} = -\frac{\partial^2 \psi}{\partial \tilde{x}^2} + u(\tilde{x}, \tau) \psi, \quad (5)$$

где потенциал в безразмерных переменных имеет вид:

$$u(\tilde{x}, \tau) = a(\tau) \tilde{x}^4 - b(\tau) \tilde{x}^2, \quad a(\tau) = \frac{\alpha - \beta \cos(\varepsilon \tau)}{2\sqrt{\alpha}}, \quad b(\tau) = \frac{\sqrt{\alpha - \beta \cos(\varepsilon \tau)}}{2\sqrt{\alpha}}. \quad (6)$$

Для проведения численных экспериментов были выбраны значения глобальных параметров: $\alpha = 0.0005$, $\beta = 0.0001$ и $\omega_0 = 1$. При этом координаты минимумов потенциала находятся в точках $x_{\min}^{(\pm)}(t)/\xi = \pm(4\alpha)^{-1/4} = \pm 4.729$. Параметр ε подбирался при оптимизации туннелирования и равнялся 0.0, 2.0 и 1.7. В работе проведены численные расчёты квантово-механических средних: полной энергии частицы и плотности энергии по формулам:

$$E(\tau) = \xi \int_{-\infty}^{+\infty} w(\tilde{x}, \tau) d\tilde{x}, \quad w(\tilde{x}, \tau) = \frac{\hbar \omega_0}{2} \left\{ \left| \frac{\partial \psi}{\partial \tilde{x}} \right|^2 + u(\tilde{x}, \tau) |\psi|^2 \right\}. \quad (7)$$

Координата частицы измеряется в единицах величины ξ , время – в единицах собственных периодов $T = 2\pi/\omega_0$ параболического потенциала, соответствующего дну ямы, энергия изменяется в единицах энергии нулевых колебаний $\hbar \omega_0/2$ в одной из ям.

Моделирование туннелирования частиц

На рис. 1 показана форма потенциала на старте $\tau = 0$. Кроме потенциала показан квадрат модуля (умноженный на 7) $p(\tilde{x}, 0) = 7|\psi(\tilde{x}, 0)|^2$ волновой функции:

$$\psi(\tilde{x}, 0) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi \xi^2}} \exp\left(-\frac{(\tilde{x} - \tilde{x}_{\min})^2}{2}\right). \quad (8)$$

Для нахождения решений уравнения (1) с начальным условием (4) была использована построенная пошаговая Маткад-программа, основанная на методе Рунге-Кутты 4-го порядка.

В отсутствие модуляции волновая функция локализуется в левой яме.

На рис. 2 приведена временная зависимость плотности $p(\tilde{x}, \tau) = |\psi(\tilde{x}, \tau)|^2$ на временном интервале $0 \leq \tau \leq 4000$. Небольшие колебания плотности связаны с отличием потенциала в левой яме от параболической формы. Высота барьера составляет $h_b = 1/8\sqrt{\alpha} = 5.590$, а энергия E частицы в начальный момент равняется 0.456. Погрешность полученных результатов не превышает 0.0008.

Для различных случаев частотной модуляции приведены результаты численного моделирования процесса туннелирования. На рис. 3–4 показаны результаты моделирования при $\varepsilon = 2.0$ на временном интервале $0 \leq t \leq 4000$. Расчёты проведены в условиях модуляции потенциала синусоидальным возмущением с частотой $\omega = 2.0$ (в

отсутствии гармонического шума Орнштейна-Уленбека). Мощности возмущений относились как (1.0+0.0).

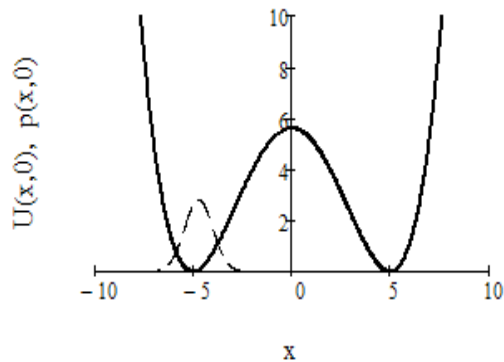


Рис. 1. Форма потенциала на старте и квадрат модуля (умноженный на 7) волновой функции (пунктир).

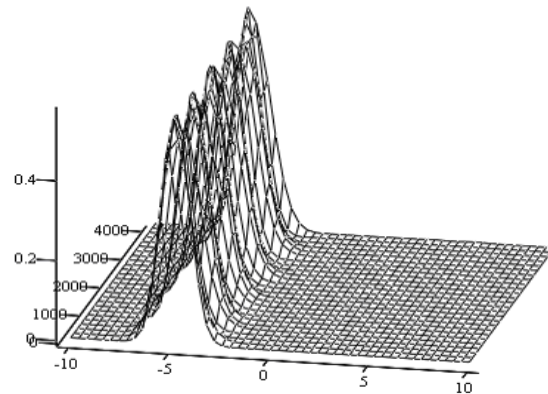


Рис. 2. Эволюция плотности $p(\tilde{x}, t)$ на временном интервале $0 \leq t \leq 2500$.

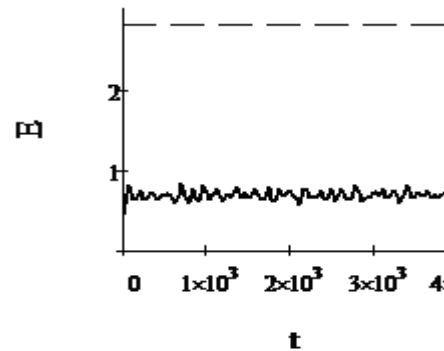
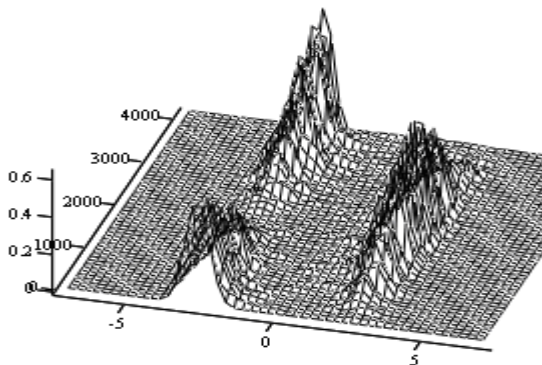


Рис. 3. Моделирование эффекта туннелирования, $\varepsilon = 2$. Слева – эволюция плотности распределения. Справа – динамика энергии частицы E, пунктиром указана высота барьера.

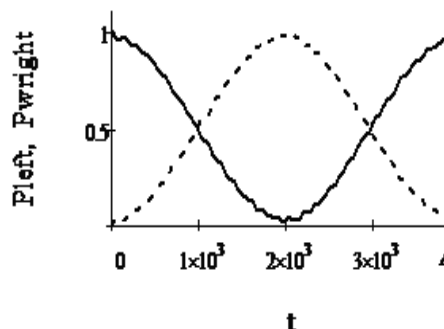
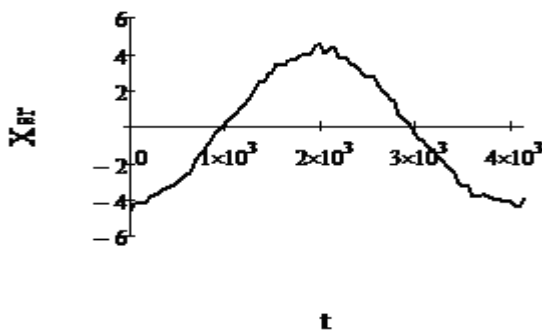


Рис. 4. Моделирование эффекта туннелирования, $\varepsilon = 2$. Слева – динамика средней координаты частицы Xgr. Справа – эволюция относительных долей плотности, относящихся к левой яме (сплошная линия) и к правой (пунктир).

На рис. 5 и 6 показаны результаты моделирования при $\varepsilon = 2.0$ на временном интервале $0 \leq \tau \leq 4000$, которые проведены в условиях модуляции потенциала синусоидальным возмущением с частотой $\omega = 2.0$ в смеси со стохастическим шумом Орнштейна-Уленбека с частотой $\omega = 2.0$ и декрементом (шириной линии) $\nu = 0.01$. Мощности возмущений относились как $(1.0+0.2)$.

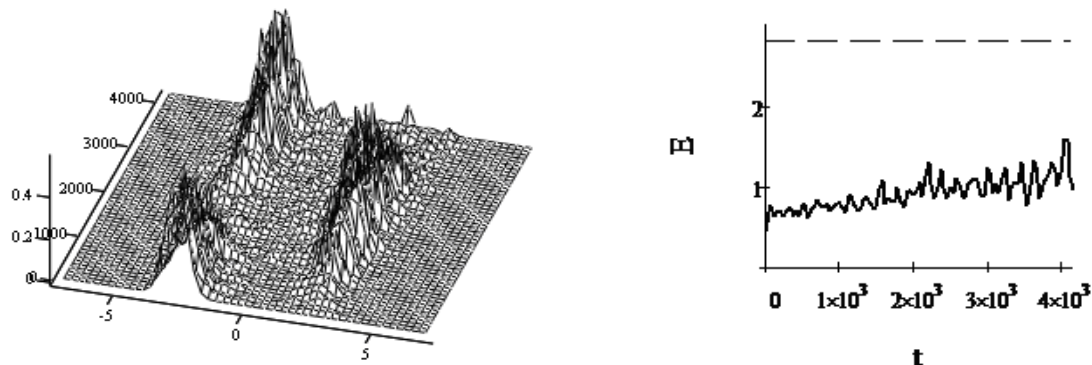


Рис. 5. Моделирование эффекта туннелирования, $\varepsilon = 2$. Слева – эволюция плотности распределения. Справа – динамика энергии частицы E , пунктиром указана высота барьера.



Рис. 6. Моделирование эффекта туннелирования, $\varepsilon = 2$. Слева – динамика средней координаты частицы X_{sr} . Справа – эволюция относительных долей плотности, относящихся к левой яме (сплошная линия) и к правой (пунктир).

На рис. 7 и 8 показаны результаты моделирования при $\varepsilon = 2.0$ на временном интервале $0 \leq \tau \leq 4000$, которые были проведены в условиях модуляции потенциала только стохастическим шумом Орнштейна-Уленбека с частотой $\omega = 2.0$ и декрементом (шириной линии) $\nu = 0.01$. Мощности возмущений относились как $(1.0+0.4)$.

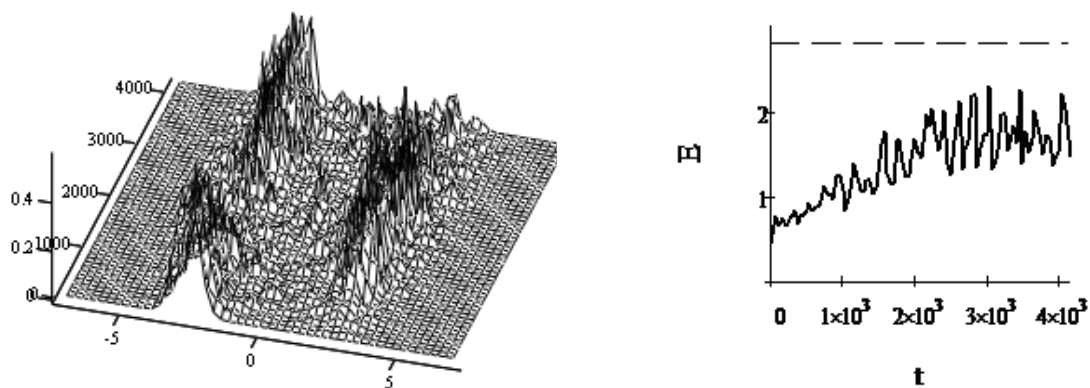


Рис. 7. Моделирование эффекта туннелирования, $\varepsilon = 2$.
Слева – эволюция плотности распределения.
Справа – динамика энергии частицы E , пунктиром указана высота барьера.

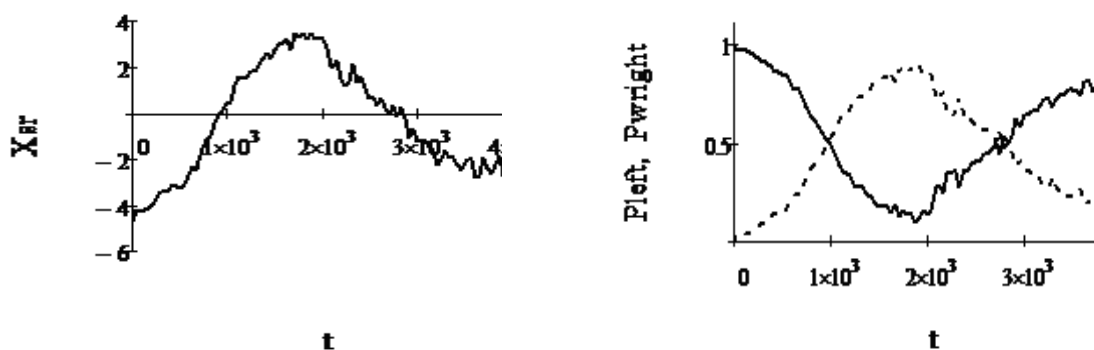


Рис. 8. Моделирование эффекта туннелирования, $\varepsilon = 2$. Слева – динамика средней координаты частицы X_{gr} . Справа – эволюция относительных долей плотности, относящихся к левой яме (сплошная линия) и к правой (пунктир).

Видно, что имеет место устойчивое туннелирование частицы из левой ямы потенциала в правую яму. При этом эффективность туннелирования и энергия частицы с ростом парциального вклада стохастического шума при неизменном вкладе регулярной синусоидальной составляющей модуляции имеют тенденцию к усилению.

Обсуждение

Выше мы рассмотрели процесс туннелирования протона вдоль линии водородной связи в двухъямном потенциале. При этом полагалось, что протон расположен на отрезке прямой, соединяющей два электроотрицательных атома, образующих водородную связь. Это случай недеформированной водородной связи. Экспериментальные исследования показывают, что такая связь является наиболее сильной. В реальных средах в результате теплового движения атомов может произойти переориентация молекул или их фрагментов, что может вызвать относительный сдвиг фрагментов молекул, образующих водородную связь. В результате водородная связь может деформироваться или даже вообще разорваться. При такой деформации меняются параметры водородной связи и, следовательно, меняется вероятность туннелирования протона и время релаксации. Одним из наиболее очевидных следствий деформации изгиба водородной связи является увеличение расстояния между минимумами двухъямного потенциала. Другими словами, деформация водородной связи увеличивает ширину энергетического барьера, разделяющего потенциальные ямы.

Выводы

В работе изложены результаты численных расчетов по туннелированию волновой функции в двухъямном потенциале. Предложен и использован биквадратичный потенциал двухъямного вида. Целью работы является изучение явления туннелирования квантово-механической частицы в двухъямном потенциале в том случае, когда высота барьера между ямами значительно превосходит начальную энергию частицы. На основе математической модели временной эволюции волновой функции построен численный алгоритм и создана программа решения уравнения Шредингера, описывающего временную эволюцию волновой функции частицы. Физическая задача основывается на включении в потенциал временной зависимости стохастического и синусоидального вида, содержащей частоту и индекс модуляции. Таким образом, реализуется случай параметрической накачки квантовой системы – частицы в нестационарном потенциале. Проведена проверка отсутствия туннелирования в режиме, когда отключены модуляции обоих видов. Для различных случаев частотной модуляции приведены результаты численного моделирования

процесса туннелирования. Показана возможность регулировки эффективности туннелирования путем выбора частоты модуляции. Показано также, что включение в модуляцию потенциала гармонического шума – стохастического процесса Орнштейна-Уленбека – приводит к увеличению скорости туннелирования. Путем направленного изменения параметров модуляции возможно регулировать скоростью туннелирования волновой функции частицы.

Список использованной литературы

1. Winful H. G. Tunneling Time, the Hartman Effect, and Superluminality: A Proposed Resolution of an Old Paradox. *Physics Reports*. 2006. Vol. 436. P. 1–69.
2. Buttiker M., Landauer R. Traversal Time for Tunneling. *Physical Review Letters*. 1982. Vol. 49. № 23. P. 1739–1742.
3. Antoniou D., Schwartz S.D. Internal Enzyme Motions as a Source of Catalytic Activity: Rate-Promoting Vibrations and Hydrogen Tunneling. *Journal of Physical Chemistry B*. 2001. Vol. 105. P. 5553–5558.
4. Craven G. T., Nitzan A. Electron Transfer across a Thermal Gradient. *PNAS*. 2016. Vol. 113(34). P. 9421–9429.
5. Klinman JP., Kohen A. Hydrogen Tunneling Links Protein Dynamics to Enzyme Catalysis. *Annual Review Biochem*. 2013. Vol. 82. P. 471–496.
6. Dubinko V. I., Laptev D. V. Chemical and Nuclear Catalysis Driven by Localized Anharmonic Vibrations. *Letters on Materials*. 2016. Vol. 6 (1) P. 16–21.

References

1. Winful, H. G. (2006). Tunneling Time, the Hartman Effect, and Superluminality: A Proposed Resolution of an Old Paradox. *Physics Reports*. **436**, 1–69.
2. Buttiker, M., & Landauer, R. (1982). Traversal Time for Tunneling. *Physical Review Letters*. **49**, 23, 1739–1742.
3. Antoniou, D., & Schwartz, S. D. (2001). Internal Enzyme Motions as a Source of Catalytic Activity: Rate-Promoting Vibrations and Hydrogen Tunneling. *Journal of Physical Chemistry B*. **105**, 5553–5558.
4. Craven, G. T., & Nitzan, A. (2016). Electron Transfer across a Thermal Gradient. *PNAS*. **113**(34), 9421–9429.
5. Klinman, JP., & Kohen, A. (2013). Hydrogen Tunneling Links Protein Dynamics to Enzyme Catalysis. *Annual Review Biochem*. **82**, 471–496.
6. Dubinko, V. I., & Laptev, D. V. (2016). Chemical and Nuclear Catalysis Driven by Localized Anharmonic Vibrations. *Letters on Materials*. **6** (1), 16–21.

Дубинко Владимир Иванович – д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник ННЦ ХФТИ, e-mail: vdubinko@hotmail.com.

Мазманишвили Александр Сергеевич – д.ф.-м.н., профессор, старший научный сотрудник ННЦ ХФТИ, e-mail: mazmanishvili@gmail.com, ORCID: 0000-0003-0373-0626.

Лаптев Денис Владимирович – к.ф.-м.н., младший научный сотрудник ФТИИТ им. Б.И. Веркина НАНУ, e-mail: laptev.denis.18@gmail.com.