

УДК: 519.8

Экситонное взаимодействие хромофоров — инструмент тонкой настройки механизма нефотохимического тушения фикобилисом у цианобактерий

П. М. Красильников^{1,a}, Д. В. Зленко¹, И. Н. Стадничук²

¹Московский государственный университет,
Россия, 119991, г. Москва, Ленинские Горы, 1-12

²Институт биохимии им. А. Н. Баха РАН,
Россия, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 33-2

E-mail: ^a pavel@erg.biophys.msu.ru

*Получено 24 сентября 2014 г.,
после доработки 5 ноября 2014 г.*

Проведен теоретический анализ скорости миграции энергии в процессе нефотохимического тушения флуоресценции пигмент-белкового комплекса фикобилисом оранжевым каротиноид-протеином у цианобактерий. Показано, что наблюдаемая скорость переноса энергии не может быть интерпретирована в рамках индуктивно-резонансного механизма миграции энергии (теория Фёрстера). Напротив, согласно проведенным расчетам реализация экситонного механизма полностью соответствует экспериментально наблюдаемой высокой скорости тушения. Существенной особенностью реализации экситонного механизма является соблюдение ряда структурно-функциональных условий, требующих от молекулярной системы тонкой настройки во взаимодействии молекул донора и акцептора как друг с другом, так и с локальным молекулярным окружением.

Ключевые слова: перенос энергии, экситон, дипольный момент перехода, спектры поглощения и флуоресценции

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 14-14-00589.

Exciton interaction of the chromophores — a tool to fine-tune the mechanism of non-photochemical quenching of phycobilisome in cyanobacteria

P. M. Krasilnikov¹, D. V. Zlenko¹, I. N. Stadnichuk²

¹Moscow State University, 1-12 Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia

²A. N. Bach Institute of Biochemistry, 33-2 Leninski st., Moscow, 119071, Russia

Abstract. — It was carried out a theoretical analysis of the energy migration rate in the process of non-photochemical quenching of fluorescence pigment-protein complex that performed by means of orange carotenoid-protein in the phycobilisomes of cyanobacteria. It is shown that the observed rate of energy transfer can not be interpreted in the framework of inductive-resonant mechanism of energy migration (Förster's theory). On the contrary, according to the calculations the implementation of the exciton mechanism is fully consistent with the experimentally observed high quenching rate. An essential feature of the implementation of the exciton mechanism is to comply with a number of structural and functional conditions that require fine-tuning of the molecular system in the interaction of donor and acceptor molecules both each other and with the local molecular environment.

Keywords: energy transfer, exciton, transition dipole moment, absorption and fluorescence spectra

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2015, vol. 7, no. 1, pp. 125–144 (Russian).

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант № 14-14-00589.

Введение

Межмолекулярная миграция энергии электронного возбуждения играет важнейшую роль в функционировании фотосинтетических антенн, ответственных за поглощение света и передачу поглощенной энергии к реакционным центрам, где она преобразуется в энергию разделенных зарядов. Хорошо известно, что при низкой интенсивности освещения квантовый выход такого преобразования близок к единице, то есть практически каждый поглощенный фотон достигает реакционного центра и переводит его в состояние с разделенными зарядами. Далее энергия стабилизируется в цепи переноса возбужденных электронов и используется в биохимических реакциях фотосинтеза. Перенос электронов — значительно более медленный процесс, чем поглощение и миграция энергии. Поэтому при интенсивном светопоглощении избыточная для фотосинтеза энергия фотонов превращается в энергию свободных радикалов, вызывающих появление активных форм кислорода и в итоге деструктивное разрушение пигментного аппарата. На излишне ярком свете включаются защитные механизмы клетки, приводящие к тепловой диссипации части энергии для предотвращения фотоповреждений. Многие важные детали действия защитных молекулярных механизмов остаются пока не вполне ясными. Один из таких механизмов, реализующийся в фикобилисомной антенне цианобактерий, является предметом рассмотрения в данной работе.

Основную долю света, поступающего к фотосинтетическому аппарату цианобактерий, составляют фикобилисомы — сверхгигантские по молекулярным масштабам антенные пигмент-белковые комплексы, достигающие массы 3-7 млн дальтон и содержащие по несколько сот хромофорных молекул. Эти хромофоры поглощают более коротковолновый свет, чем хлорофилл, входящий в состав комплексов фотосистем I и II, что расширяет область солнечного спектра, используемого цианобактериями. Кроме того, общее число фикобилисомных хромофоров в несколько раз превышает число молекул хлорофилла. Поэтому регуляция светопоглощения в данной антенне совершенно необходима для функционирования фотосинтетического аппарата. Надмолекулярная структура фикобилисом подробно изучена, что отражено в многочисленных публикациях (см. обзоры [Adir, 2005; Watanabe, Ikeuchi, 2013]). Фикобилисомы цианобактерий, имеющие форму полудисков, состоят из центральной части — ядра, образованного фикобилипротеином аллофикоцианином, и примыкающими к ядру другими фикобилипротеинами [Watanabe, Ikeuchi, 2013]. В состав ядра фикобилисомы кроме аллофикоцианина входит так называемый линкерный, или якорный, L_{CM} -белок, имеющий более длинноволновое поглощение, чем аллофикоцианин. Белок L_{CM} называют также терминальным пигментом, так как L_{CM} принимает на себя энергию от ядра и всех других фикобилипротеинов в составе фикобилисомы для передачи этой энергии на хлорофилл. Оранжевый каротиноид-протеин (orange carotenoid protein, OCP) содержит в качестве кофактора молекулу каротиноида (3-hydroxyechinenone, или, кратко, OCP) [Kirilovsky, Kerfeld, 2013]. Присоединяясь на интенсивном свете к L_{CM} , OCP перехватывает на себя и безопасно термализует избыточную энергию, которая в отсутствие OCP предназначалась бы хлорофиллу [Stadnichuk et al., 2013].

Очевидно, что для эффективной работы данного защитного механизма необходимо, чтобы время миграции энергии с молекулы L_{CM} на OCP было значительно меньше собственного времени жизни возбужденных хромофоров в составе фикобилисомы (≈ 1700 пс) и времени, затрачиваемого на передачу энергии от фикобилисом к фотосистеме II цианобактерий (≈ 200 пс) [Theiss et al., 2011]. Однако расчет, проведенный по стандартной схеме фёрстеровского механизма миграции (см. ниже), дает величину скорости переноса энергии с фикобилисом на OCP по меньшей мере на порядок меньше необходимых значений. Расхождение теории и эксперимента вызывает естественный вопрос, осуществляется ли перенос энергии в данном случае между хромофорами по индуктивно-резонансному механизму или здесь реализуются иные механизмы, тре-

бующие более тонкой «настройки» параметров межмолекулярного взаимодействия. Подробное обсуждение этого вопроса является целью данной работы.

Механизмы межмолекулярного переноса энергии электронного возбуждения

Переносом энергии называется процесс передачи энергии электронного возбуждения ΔE_d от одной молекулы (донор, D) к расположенной на расстоянии R другой молекуле (акцептор, A), причем излучения и поглощения этой энергии не происходит. Взаимодействие молекул, находящихся в основном состоянии, не вызывает в них переходов, связанных с электронным возбуждением, так как энергия этого взаимодействия, как правило, существенно меньше величины энергетического зазора между уровнями основного и первого возбужденного состояний молекул. Однако молекула может перейти в возбужденное состояние под воздействием внешнего излучения. Этот переход будет сопровождаться перераспределением электронной плотности и поляризацией молекулы. Наибольший интерес представляет случай, когда поляризация молекулы сопровождается возникновением дипольного момента, величина которого определяется силой осциллятора разрешенного дипольного перехода. Электрическое поле, возбуждаемое в окружающем пространстве этим дипольным моментом, поляризует соседние молекулы. При выполнении определенных соотношений между параметрами возбужденной молекулы и молекулы, находящейся рядом, может произойти межмолекулярный перенос энергии возбуждения.

В настоящее время известно несколько подходов к теоретическому описанию процессов переноса энергии электронного возбуждения между молекулами в конденсированных средах. Наиболее известным из них является так называемый индуктивно-резонансный, или фёрстеровский, механизм миграции энергии [Агранович, Галанин, 1978]. Известны также механизм Декстера, или обменный механизм [Dexter, 1953], экситонный механизм [Нокс, 1966] и другие [Теренин, 1951]. Современное состояние и применение этих теорий к интерпретации процессов миграции энергии в пигментных системах фотосинтеза обсуждены в обзоре [Renger, 2009]. Для целей данной работы наибольший интерес представляют фёрстеровский и экситонный механизмы, поэтому сначала нами приводятся основные положения и формулы этих теоретических подходов, которые затем используются для проведения соответствующих расчетов дипольных моментов перехода и скорости протекания изучаемого процесса тушения.

Индуктивно-резонансный механизм

Теория индуктивно-резонансного механизма переноса энергии электронного возбуждения между молекулами донора и акцептора в рамках адиабатического приближения была разработана Т. Фёрстером (1948 г.), который предложил рассматривать широкие полосы молекулярных спектров как непрерывные, а для вычисления вероятности миграции энергии воспользовался формализмом квантовой теории возмущений [Агранович, Галанин, 1978]. Вероятность в единицу времени, dk_m , переноса энергии от донора к акцептору имеет вид «золотого правила» Ферми:

$$dk_m = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{12}|^2 \delta(\Delta E), \quad (1)$$

где аргументом δ -функции является энергетическая «расстройка»:

$$\Delta E = \Delta E_d - \Delta E_a \equiv (E_d^* - E_d) - (E_a^* - E_a),$$

представляющая собой разность между энергиями ΔE_d и ΔE_a возможных переходов из основного в возбужденное (обозначено *) состояние в пределах спектральных полос молекул донора и акцептора (см. рис. 1); V_{12} — матричный элемент (см. ниже), \hbar — постоянная Планка. Формула (1) справедлива в рамках адиабатического приближения, когда вероятность переноса энергии

за время поперечной релаксации мала (то есть слабая межмолекулярная связь и можно пренебречь когерентными эффектами) и после переноса происходит быстрая колебательная релаксация в молекуле акцептора, что обеспечивает необратимость акта переноса энергии. Это означает, что обратный перенос энергии, если он возможен, должен рассматриваться как независимый от прямого переноса. Применение (1) требует интегрирования по распределению энергии начального и конечного состояний с соблюдением закона сохранения энергии, т. е. с соблюдением условия $\Delta E = 0$.

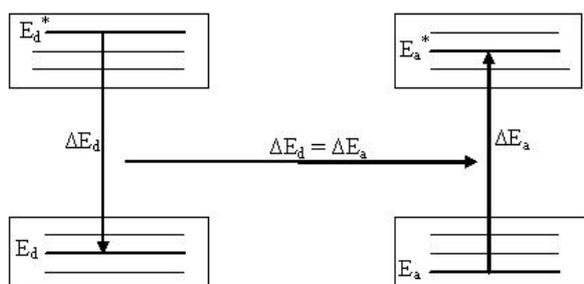


Рис. 1. Схематическое изображение уширенных энергетических уровней молекул донора и акцептора. Символами ΔE_d и ΔE_a обозначены энергии переходов между подуровнями основного и возбужденного состояний соответственно молекул донора и акцептора. Перенос энергии возможен только при условии выполнения энергетического баланса, когда $\Delta E_d = \Delta E_a$ или $\Delta E = 0$

Согласно положениям теории [Агранович, Галанин, 1978] волновые функции начального ψ_1 и конечного ψ_2 состояний системы «донор+акцептор» можно представить в виде произведения:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \phi_d^* \phi_a \Phi_d^*(E_d^*) \Phi_a(E_a), \\ \psi_2 &= \phi_d \phi_a^* \Phi_d(E_d) \Phi_a^*(E_a^*), \end{aligned} \quad (2)$$

где ϕ_i — электронные и Φ_i — колебательные волновые функции молекул донора ($i = d$) и акцептора ($i = a$) в основном и возбужденном (*) состояниях.

Матричный элемент в (1) имеет вид (использованы обозначения Дирака)

$$\begin{aligned} V_{12} &= \langle \psi_2 | V | \psi_1 \rangle = M_{da} \langle \Phi_d(E_d) | \Phi_d^*(E_d^*) \rangle \langle \Phi_a^*(E_a^*) | \Phi_a(E_a) \rangle = \\ &= M_{da} S_d(E_d^*, E_d) S_a(E_a^*, E_a). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь S_i — интегралы перекрытия колебательных волновых функций в возбужденном и основном электронных состояниях молекул донора ($i = d$) и акцептора ($i = a$) по отдельности, ибо их колебательные состояния не зависят друг от друга. Матричный элемент M_{da} выражается следующим образом:

$$M_{da} = \langle \phi_d \phi_a^* | \widehat{V} | \phi_d^* \phi_a \rangle, \quad (4)$$

где \widehat{V} — оператор межмолекулярного взаимодействия, обуславливающего процесс переноса энергии с донора на акцептор. Если в молекулах разрешены дипольные переходы между различными энергетическими состояниями, то тогда отличны от нуля интегралы вида $\vec{r} = \alpha \langle \phi^* | e\vec{r} | \phi \rangle \neq 0$, имеющие размерность электрических дипольных моментов. Такие интегралы называются дипольными моментами перехода, а их величина определяет вероятность перехода молекулы из основного ϕ в возбужденное ϕ^* состояние (\vec{r} — это оператор координаты, e — элементарный заряд, α — константа, вид которой определяется характером внешнего воздействия). Согласно этому определению обозначим посредством \vec{r}_d и \vec{r}_a дипольные моменты перехода молекул донора

и акцептора соответственно. Если \vec{p}_d и \vec{p}_a отличны от нуля, то они определяют оператор взаимодействия \widehat{V} между молекулами донора и акцептора, энергия которого имеет вид классического диполь-дипольного взаимодействия при условии, что диполи являются точечными:

$$V = \frac{3(\vec{p}_d \vec{R})(\vec{p}_a \vec{R})}{R^5} - \frac{\vec{p}_d \vec{p}_a}{R^3}. \quad (5)$$

В этом случае матричный элемент (4) диполь-дипольного взаимодействия донора и акцептора принимает вид

$$M_{da} = -\frac{\chi |p_d| |p_a|}{R^3}, \quad (6)$$

где $|p_d|$ и $|p_a|$ — модули соответствующих дипольных моментов перехода, R , как и прежде, расстояние между центрами этих дипольных моментов, а величина χ — это так называемый форм-фактор:

$$\chi = 3 \cos \vartheta_a \cos \vartheta_d - \cos \varphi_{ad}, \quad (7)$$

где ϑ_a и ϑ_d — углы между вектором \vec{R} , соединяющим центры точечных диполей \vec{p}_a и \vec{p}_d , и векторами этих дипольных моментов, угол φ_{ad} — это угол между векторами самих дипольных моментов \vec{p}_a и \vec{p}_d . Другое эквивалентное выражение для форм-фактора можно представить, если ввести сферическую систему координат, полярную ось которой направить вдоль вектора \vec{R} :

$$\chi = 2 \cos \vartheta_a \cos \vartheta_d - \sin \vartheta_a \sin \vartheta_d \cos(\varphi_a - \varphi_d), \quad (8)$$

где полярные углы ϑ_a и ϑ_d те же, что и выше, а φ_a и φ_d — азимутальные углы соответствующих векторов дипольных моментов.

Как легко видеть, в выражение (1) (см. также (10)) форм-фактор входит во второй степени (χ^2) и, согласно определению, может меняться в пределах $0 \leq \chi^2 \leq 4$. Форм-фактор $\chi^2 = 0$, когда дипольные моменты ортогональны вектору \vec{R} , т. е. ($\vartheta_a = \vartheta_d = \pi/2$), а также взаимно ортогональны ($\varphi_a - \varphi_d = \pi/2$). Форм-фактор $\chi^2 = 4$, когда дипольные моменты коллинеарны вектору \vec{R} . Для случайной неподвижной ориентации дипольных моментов переходов в молекулах донора и акцептора средняя величина $\chi^2 = 0.56$, для случайно быстро вращающихся диполей $\chi^2 = 2/3$ [Агранович, Галанин, 1978].

Пусть молекулы донора в возбужденном состоянии характеризуются распределением по энергии $g^*(E_d^*)$, а молекулы акцептора в нижнем электронном состоянии имеют распределение $g(E_a)$. Для получения полной вероятности переноса k_m надо проинтегрировать (1) по этим распределениям и по разности энергий $\delta E = \hbar\omega$, где ω — это частота перехода (заметим, что по своему смыслу $\delta E = \Delta E_d = \Delta E_a$). Подставив (3) в (1) и учтя, что $E_d = E_d^* - \delta E$ и $E_a^* = E_a + \delta E$, получим

$$k_m = \frac{2\pi}{\hbar} \int M_{da}^2 \left[\int g^*(E_d^*) S_d^2(E_d^*, E_d^* - \delta E) dE_d^* \times \right. \\ \left. \times \int g(E_a) S_a^2(E_a, E_a + \delta E) dE_a \right] d(\delta E). \quad (9)$$

Подставив сюда выражение для M_{da} , а также учтя, что $d(\delta E)/\hbar = d\omega$, получим

$$k_m = \frac{2\pi\chi^2}{R^6} \int \left(p_d^2 \int g^*(E_d^*) S_d^2(E_d^*, E_d^* - \delta E) dE_d^* \right) \times \\ \times \left(p_a^2 \int g(E_a) S_a^2(E_a, E_a + \delta E) dE_a \right) d\omega. \quad (10)$$

В этом уравнении первое выражение в круглых скобках пропорционально спектру излучения молекулы донора, а второе выражение в круглых скобках пропорционально спектру поглощения молекулы акцептора. Согласно этому введем функции распределения [Агранович, Галанин, 1978]

$$\begin{aligned} p_d^2 \int g^*(E_d^*) S_d^2(E_d^*, E_d^* - \hbar\omega) dE_d^* &= \frac{1}{\hbar} p_d^2 G_d(\omega), \\ p_a^2 \int g(E_a) S_a^2(E_a, E_a + \hbar\omega) dE_a &= \frac{1}{\hbar} p_a^2 G_a(\omega). \end{aligned} \quad (11)$$

Функция $G_d(\omega)$ определяет распределение по частотам спектра флуоресценции молекулы донора при переходе ее из возбужденного в основное состояние, а функция $G_a(\omega)$ описывает распределение по частотам спектра поглощения молекулы акцептора при ее переходе из основного в возбужденное состояние. Распределения $G_d(\omega)$ и $G_a(\omega)$ предполагаются нормированными, то есть

$$\int G_d(\omega) d\omega = \int G_a(\omega) d\omega = 1. \quad (12)$$

В квантовой теории [Давыдов, 1963] известны общие соотношения, связывающие величину матричного элемента дипольного перехода со временем жизни τ_d возбужденного состояния молекулы и с показателем поглощения среды $\mu_a(\omega)$. Так, нормированный спектр излучения (флуоресценции), выраженный в числе квантов на единичный интервал частот, имеет вид

$$F_d(\omega) = \frac{4\omega^3 n^3}{3\hbar c^3} p_d^2 \tau_d G_d(\omega), \quad (13)$$

а показатель поглощения, характеризующий затухание интенсивности луча в законе Ламберта–Бугера–Бера $I(x) = I_0 e^{-\mu x}$, выражается в виде

$$\mu_a(\omega) = \frac{4\pi^2 \omega n}{3\hbar c} N_a p_a^2 G_a(\omega). \quad (14)$$

Здесь c – скорость света, n – показатель преломления, N_a – концентрация молекул акцептора, имеющая размерность $[\text{см}^{-3}]$. Важно, что функциональные зависимости $F_d(\omega)$ и $\mu_a(\omega)$ могут быть получены в эксперименте.

Согласно выражениям (13) и (14) спектральные функции излучения донора и поглощения акцептора можно представить в виде

$$\frac{1}{\hbar} p_d^2 G_d(\omega) = \frac{3c^3}{4\omega^3 n^3 \tau_d} F_d(\omega) \quad (15)$$

и

$$\frac{1}{\hbar} p_a^2 G_a(\omega) = \frac{3c}{4\pi^2 \omega n N_a} \mu_a(\omega). \quad (16)$$

Подставляя (15) и (16) в (11) и затем в (10), получим хорошо известное [Агранович, Галанин, 1978] выражение для полной вероятности в единицу времени осуществления акта миграции энергии между молекулами донора и акцептора:

$$k_m = \frac{9\chi^2 c^4}{8\pi N_a \tau_d R^6 n^4} \int F_d(\omega) \mu_a(\omega) \omega^{-4} d\omega. \quad (17)$$

Характеристическое расстояние R_0 (Фёрстеровский радиус), на котором вероятность переноса энергии равна вероятности спонтанной флуоресценции молекулы донора, определяется условием

$$k_m \tau_d = 1.$$

Следовательно, Фёрстеровский радиус определяется выражением

$$R_0^6 = \frac{9\chi^2 c^4}{8\pi N_A n^4} \int F_d(\omega) \mu_a(\omega) \omega^{-4} d\omega. \quad (18)$$

Если от частоты ω перейти к волновому числу $\tilde{\nu} = \omega/(2\pi c)$ (которое широко используется в спектроскопии) и от концентрации N_a перейти к молярной концентрации $[C_a] = 10^3 N_a/N_A$, где N_A — число Авогадро, а от коэффициента поглощения $\mu_a(\omega)$ — к молярному коэффициенту экстинкции $\varepsilon_a(\omega) = \mu_a(\omega)/([C_a] \cdot \ln 10)$ и, кроме того, учесть квантовый выход флуоресценции донора ϕ_d , то формулы (17) и (18) можно представить в виде, который широко используется для практических вычислений

$$k_m = \frac{A}{\tau_d R_0^6} \int F_d(\tilde{\nu}) \varepsilon_a(\tilde{\nu}) \tilde{\nu}^{-4} d\tilde{\nu}, \quad (19)$$

$$R_0^6 = A \int F_d(\tilde{\nu}) \varepsilon_a(\tilde{\nu}) \tilde{\nu}^{-4} d\tilde{\nu}, \quad (20)$$

где введено обозначение

$$A = \frac{9000 \ln 10 \chi^2 \phi_d}{128\pi^5 N_A n^4}$$

и используется нормированный спектр флуоресценции донора

$$F_d(\tilde{\nu}) \equiv \frac{F'_d(\tilde{\nu})}{\int F'_d(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}, \quad (21)$$

причем $F'_d(\tilde{\nu})$ — экспериментальный спектр. Размерности величин составляют: $[F_d] = \text{см}$, $[\varepsilon] = M^{-1} \text{см}^{-1} \equiv \text{Mol}^{-1} \text{см}^2$ (здесь имеется в виду, что $M \equiv \text{Mol/litre}$), размерность коэффициента $[A] = \text{Mol}$.

В результате миграции энергии уменьшаются квантовый выход флуоресценции донора ϕ_d и время жизни возбужденного состояния донора τ_m по сравнению с собственным радиационным временем τ_d , так как появляется дополнительный канал снижения заселенности возбужденного состояния донора с константой миграции k_m . Если молекулы донора и акцептора находятся друг от друга на расстоянии $R \neq R_0$, то, используя формулы (19) и (20), можно получить соотношение между характерным временем миграции $\tau_m = k_m^{-1}$ и собственным радиационным временем жизни возбужденного состояния донора:

$$\tau_m = \tau_d \left(\frac{R}{R_0} \right)^6. \quad (22)$$

Формулы (20) и (22) являются в теории Фёрстера базовыми для интерпретации экспериментальных данных, так как интегралы, входящие в эти выражения, могут быть оценены с помощью экспериментальных спектров поглощения и флуоресценции молекул, участвующих в процессе передачи энергии.

В заключение этого раздела приведем две важные формулы, с помощью которых можно на основе экспериментальных данных оценить величину дипольного момента перехода молекул донора или акцептора. Обратимся к формулам (15) и (16). Проинтегрируем обе части этих

выражений по всей области частот от минус до плюс бесконечности, при этом будем полагать, что показатель преломления среды и флуоресценция молекулы донора мало зависят от частоты в области, где спектр $F_d(\omega)$ отличен от нуля. Тогда, принимая во внимание условие (12), из этих формул получим следующие выражения для дипольных моментов перехода молекул донора p_d и акцептора p_a :

$$p_d = \left(\frac{3 \hbar}{32 \pi^3 n^3 \tau_d} \int F_d(\tilde{\nu}) \tilde{\nu}^{-3} d\tilde{\nu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (23)$$

$$p_a = \left(\frac{3000 \ln 10 c \hbar}{4\pi^2 n N_A} \int \varepsilon_a(\tilde{\nu}) \tilde{\nu}^{-1} d\tilde{\nu} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (24)$$

Мы используем эти выражения ниже для оценки значений соответствующих дипольных моментов.

Экситонный механизм переноса энергии

Понятие об экситоне как о бестоковом электронном бозе-возбуждении, способном перемещаться по кристаллической решетке, было введено Я. И. Френкелем в 1931 г. Экситоны — это квазичастицы, характеризующие коллективные свойства кристаллических тел и представляющие собой связанную пару «электрон–дырка». Наибольшую популярность в приложениях получили две предельные модели экситонов: экситоны Френкеля (или экситоны малого радиуса) и экситоны Ванье–Мотта (или экситоны большого радиуса). Экситон Френкеля — это возбуждение, локализованное на одном узле кристаллической решетки, а экситон Ванье–Мотта представляет собой связанную пару «электрон–дырка», охватывающую несколько узлов кристаллической решетки [Нокс, 1966].

Модель Френкеля, как оказалось, может быть применена к описанию экситонов не только в кристаллах, но и в органических соединениях, где электрон и дырка локализованы на одной и той же молекуле. Это означает, что в таких соединениях взаимодействие локализованной пары «электрон–дырка» (экситона) с соседними молекулами слабое по сравнению с другими типами взаимодействий (например, вандерваальсовым). Слабость такого взаимодействия, а также отсутствие дальнего порядка в структуре биологических молекулярных систем исключают возможность существования в биосистемах экситонов Ванье–Мотта (то есть экситонов большого радиуса). Локализация электронного возбуждения (экситона) на отдельной молекуле и слабость взаимодействия экситона с соседними молекулами позволяют при построении волновой функции экситона использовать волновые функции изолированных молекул.

Экситонный механизм межмолекулярного переноса энергии электронного возбуждения отличается от рассмотренного выше индуктивно-резонансного механизма тем, что для его реализации необходимо образование связанной квантовой системы молекул донора и акцептора. Для образования такой системы кроме взаимодействия молекул друг с другом должно выполняться условие так называемого энергетического резонанса. Для системы «донор + акцептор» это условие означает, что в энергетической шкале должны совпадать положения основного и возбужденного уровней данных молекул, то есть должно выполняться равенство $\Delta E = 0$ (см. (1)). Тогда электронные состояния системы $\phi_d^* \phi_a$ и $\phi_d \phi_a^*$ (см. (2)) будут вырожденными. Взаимодействие, приводящее к возникновению связанной системы «донор + акцептор» (будем называть такую систему димером) снимает это вырождение, что проявляется в расщеплении вырожденного энергетического уровня на два подуровня, соответствующих различным состояниям димера. Переходы между этими состояниями соответствуют переносу энергии от одной молекулы димера к другой. Очевидно, при реализации экситонного механизма отпадает необходимость в усреднении по возможным состояниям молекул донора и акцептора, что было необходимо в случае частично перекрывающихся широких спектров этих молекул (см. (3)). Описание таких димеров основывается

на формализме квантовой теории возмущений и может быть представлено как в стационарном (см., например, [Егоров, Алфимов, 2007]), так и нестационарном вариантах теории. Ниже мы рассмотрим оба этих варианта.

В конкретных молекулярных процессах экспериментальным указанием на возможность образования экситонных состояний системы «донор + акцептор» может являться ситуация, когда имеет место полное перекрывание спектра флуоресценции донора и спектра поглощения акцептора. В качестве иллюстрации пример такого перекрывания спектров представлен на рисунке 2. Отметим, что полуширина спектральных линий особого значения не имеет, так же как и то, какая из полос более широкая (см. ниже). На рисунке 2 представлен случай, когда ширина спектра поглощения превышает ширину спектральной полосы флуоресценции, что соответствует экспериментальной ситуации, которую мы анализируем ниже.

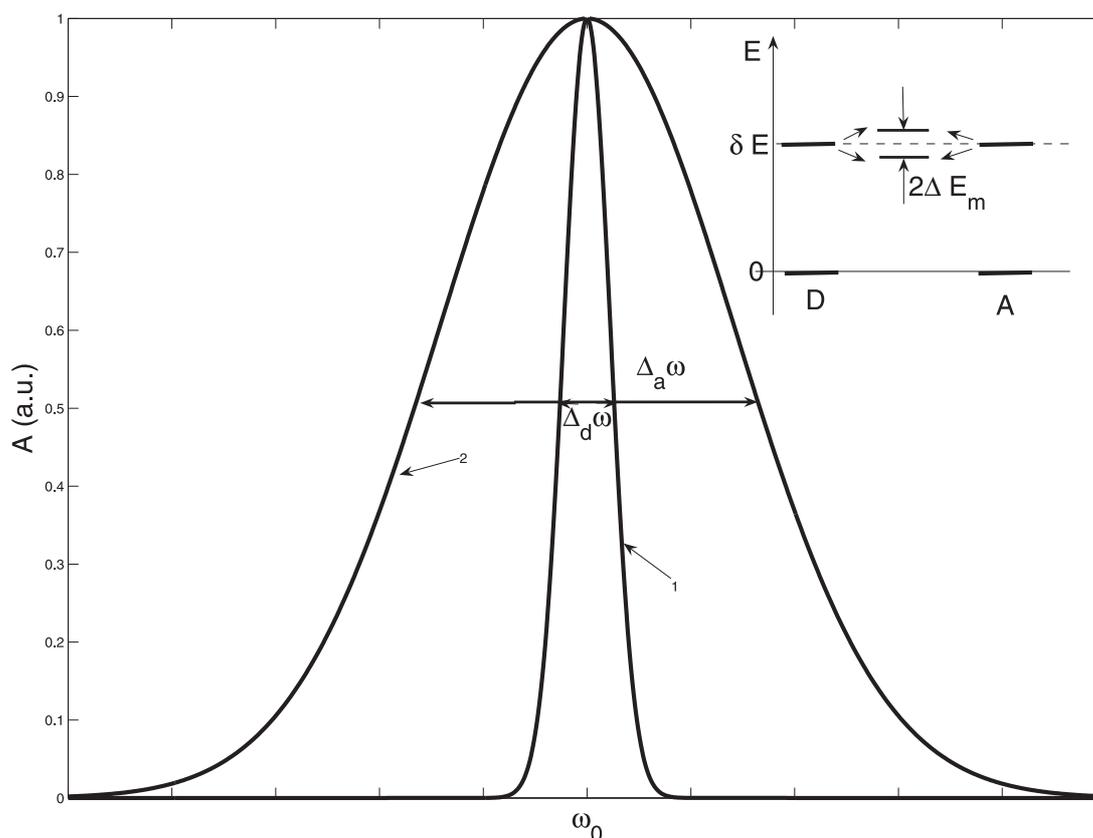


Рис. 2. Иллюстрация возможного случая полного перекрывания спектров флуоресценции донора (1) и поглощения акцептора (2). Ось абсцисс — ось частот (ω_0 — частота максимума спектров); ось ординат — интенсивность полосы в относительных единицах (спектры нормированы). В данном примере полуширина $\Delta_d \omega$ спектра флуоресценции существенно уже полуширины $\Delta_a \omega$ спектральной полосы поглощения акцептора. В правом верхнем углу представлена схема энергетических уровней молекул донора (D) и акцептора (A): энергия возбуждения этих молекул одинакова, то есть $\delta E = \hbar \omega_0$ (вырожденный уровень обозначен пунктиром); в результате взаимодействия молекул вырождение снимается и вырожденный уровень расщепляется (экситонное расщепление) на два подуровня, энергетическая разность между которыми составляет $2\Delta E_m$ (см. текст)

Стационарная задача

Решение задачи нахождения волновой функции экситона может быть основано на применении стационарной теории возмущений. Это стандартный подход, который рассмотрен во мно-

гих работах, поэтому здесь мы дадим лишь краткое описание. Подробное изложение приводится, например, в [Давыдов, 1963, § 125] и [Егоров, Алфимов, 2007]).

Гамильтониан молекулярного димера представляется в виде

$$H = H_d + H_a + V, \quad (25)$$

где V — это оператор межмолекулярного взаимодействия, H_d и H_a — гамильтонианы изолированных молекул соответственно донора и акцептора, удовлетворяющие уравнениям Шрёдингера

$$H_d\phi_d = E_d\phi_d \text{ и } H_a\phi_a = E_a\phi_a.$$

Здесь ϕ_d и ϕ_a — электронные волновые функции изолированных молекул (см. (2)), а E_d и E_a — их энергетические уровни. Будем полагать выполненным неравенство $|V| \ll E_{d,a}$, что позволяет использовать теорию возмущений.

Волновая функция димера строится из волновых функций изолированных молекул ϕ_d и ϕ_a и в силу слабого межмолекулярного взаимодействия (так же, как и выше (2)) может быть представлена в виде произведения этих функций. Тогда волновая функция основного состояния димера принимает вид

$$\psi_g = \phi_d\phi_a. \quad (26)$$

По определению, энергия основного состояния димера

$$E_g = \langle \psi_g | H | \psi_g \rangle = \epsilon_d + \epsilon_a \quad (27)$$

складывается из энергий основного состояния молекулы донора ϵ_d и молекулы акцептора ϵ_a . Без ограничения общности всегда можно положить $\epsilon_d = \epsilon_a = 0$, выбрав начало отсчета от основного уровня молекул, то есть приняв $E_g = 0$.

Если молекулы донора и акцептора содержат совпадающие возбужденные энергетические уровни, то состояния системы невзаимодействующих молекул донора и акцептора, описываемые волновыми функциями

$$\psi_1 = \phi_d^*\phi_a \text{ и } \psi_2 = \phi_d\phi_a^*, \quad (28)$$

будут вырожденными. Однако если $V \neq 0$, то это вырождение снимается. Построение волновой функции связанного состояния димера сводится к хорошо известной в квантовой теории двухуровневой системе (см., например, [Давыдов, 1963, § 50]). Используя стандартную процедуру [Давыдов, 1963], ищем волновую функцию для гамильтониана (25) в виде линейной комбинации

$$\Psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2, \quad (29)$$

которую подставляем в стационарное уравнение Шрёдингера с гамильтонианом (25):

$$H\Psi = E\Psi. \quad (30)$$

В результате получаем волновые функции, соответствующие экситонным (связанным) состояниям димера

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_d + \phi_a), \quad \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_d - \phi_a). \quad (31)$$

Энергии, соответствующие этим состояниям димера, выражаются в виде

$$\begin{aligned} E_+ &= \delta E + W + \Delta E_m, \\ E_- &= \delta E + W - \Delta E_m, \end{aligned} \quad (32)$$

где введены следующие обозначения: энергия δE , которая, как и выше, имеет смысл энергии возбуждения и равна $\delta E = \hbar\omega$ (см. формулу (9)); энергия W определяется интегралом

$$W = \langle \phi_d^* \phi_a | V | \phi_d^* \phi_a \rangle \quad (33)$$

и представляет собой величину сдвига возбужденного уровня молекул донора за счет образования димера. В литературе эта энергия получила название энергии экситонного сдвига (см., например, [Егоров, Алфимов, 2007]); наибольший интерес для нас представляет энергия ΔE_m ,

$$\Delta E_m = \langle \phi_d^* \phi_a | V | \phi_d \phi_a^* \rangle, \quad (34)$$

определяющая энергию расщепления вырожденного электронного терма димера (снятие вырождения) и получившая название энергии экситонного расщепления [Егоров, Алфимов, 2007]. Энергетический зазор между подуровнями расщепленного уровня составляет величину (см. рис. 2)

$$E_+ - E_- = 2\Delta E_m.$$

Именно эта энергия определяет период квантовых осцилляций в двухуровневой системе, а в нашей задаче она определяет характерное время τ_m^{ex} переноса энергии от донора к акцептору в системе димера

$$\tau_m^{ex} \approx \frac{2\pi\hbar}{|E_+ - E_-|} = \frac{\pi\hbar}{|\Delta E_m|}. \quad (35)$$

Для вычисления энергий экситонного расщепления и экситонного сдвига необходимо конкретизировать характер межмолекулярного взаимодействия V . В силу того, что молекулы донора и акцептора предполагаются нейтральными, примем, что первым ненулевым членом мультипольного разложения межмолекулярного взаимодействия является диполь-дипольное взаимодействие. Дипольные моменты молекул донора и акцептора, как и выше, представляют собой дипольные моменты перехода и определяются интегралами

$$p_d = \langle \phi_d^* | \sum_i e r_d^i | \phi_d \rangle, \quad p_a = \langle \phi_a^* | \sum_i e r_a^i | \phi_a \rangle, \quad (36)$$

где r_d^i и r_a^i — радиус-векторы i -го электрона в молекулах донора и акцептора соответственно; e — элементарный заряд.

Если расстояние между центрами этих диполей, которые предполагаются точечными, обозначить, как и выше, через R , то энергия экситонного расщепления примет такой же вид, как и матричный элемент (6):

$$\Delta E_m = -\frac{\chi |p_d||p_a|}{R^3}. \quad (37)$$

Заметим, что согласно определению дипольных моментов (23) (24) в этом выражении учтена диэлектрическая проницаемость среды, в которой находятся взаимодействующие диполи, то есть $|p_d||p_a| \sim n^{-2}$. Таким образом, при реализации экситонного механизма характерное время переноса энергии с молекулы донора на молекулу акцептора имеет вид

$$\tau_m^{ex} \approx \frac{\hbar R^3}{2\chi |p_d||p_a|}. \quad (38)$$

Сравнивая это выражение с выражением (22), также определяющим время переноса, соответствующего индуктивно-резонансному механизму, видим, что эти времена существенно различаются по степени их зависимости от межмолекулярного расстояния R : $\tau_m \sim R^6$, $\tau_m^{ex} \sim R^3$. Следовательно, экситонный механизм является значительно более дальнедействующим.

Нестационарная задача

Формально нестационарный подход отличается от стационарного аналогично тому, как в волновой теории различаются методы стоячей и бегущей волны. При этом существенная особенность нестационарного подхода к решению квантовых задач заключается не только в формализме, но, что наиболее ценно, в получаемых соотношениях, позволяющих проследить временную эволюцию состояний квантовых систем. Аналогичная нестационарная задача была ранее нами рассмотрена в [Красильников, 2009].

Переходя к рассмотрению поставленной задачи, заметим, что состояния (28) являются собственными для гамильтониана невзаимодействующих молекул

$$H_0 = H_d + H_a,$$

то есть $H_0\psi_{1,2} = E^*\psi_{1,2}$, где собственное значение $E^* = \delta E = \hbar\omega$ (как и выше, мы принимаем энергию основного состояния молекул равной нулю). Однако для гамильтониана (25), то есть для системы взаимодействующих молекул эти состояния уже не будут собственными. Следовательно, при возникновении межмолекулярного взаимодействия V состояния $\psi_{1,2}$ уже не будут стационарными, а будут эволюционировать во времени. При выполнении условия $V \ll \hbar\omega$ для нахождения новых состояний системы можно воспользоваться нестационарной теорией возмущений. Для этого рассмотрим полное уравнение Шредингера с гамильтонианом (25):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi. \tag{39}$$

Нестационарные решения этого уравнения будем искать в виде линейной комбинации, аналогичной (29), но с коэффициентами $a_1(t)$, $a_2(t)$, которые сами зависят от времени:

$$\Psi = a_1(t)\psi_1 \cdot \exp(-i\omega t) + a_2(t)\psi_2 \cdot \exp(-i\omega t). \tag{40}$$

Здесь учтен фазовый множитель с показателем $i\frac{\delta E}{\hbar}t = i\omega t$, соответствующий стационарным состояниям $\psi_{1,2}$. Коэффициенты суперпозиции подчиняются условию нормировки

$$|a_1|^2 + |a_2|^2 = 1,$$

а величины $|a_1|^2$ и $|a_2|^2$ — представляют собой весовые множители (вероятность реализации) соответствующего состояния в суперпозиции (40).

Подставим (40) в уравнение (39) и проведем стандартную процедуру. Пренебрегая интегралом перекрытия волновых функций, который удовлетворяет неравенству $\langle \psi_1 \psi_2 \rangle \ll 1$, получим систему уравнений для определения коэффициентов суперпозиции (40) (точка над буквенным символом означает дифференцирование по времени):

$$\begin{cases} i\hbar \dot{a}_1 = a_1 W + a_2 \Delta E_m, \\ i\hbar \dot{a}_2 = a_1 \Delta E_m + a_2 W, \end{cases} \tag{41}$$

где W и ΔE_m определены выражениями (33) и (34) соответственно. При диполь-дипольном характере взаимодействия молекул донора и акцептора величина ΔE_m дается выражением (37).

Решение системы уравнений (41) находится без труда, и с учетом нормировки (40), а также при начальном условии $a_1(0) = 1$, $a_2(0) = 0$ получаем следующие выражения:

$$\begin{aligned} |a_1|^2 &= \frac{1}{2}(1 + \cos \Omega t), \\ |a_2|^2 &= \frac{1}{2}(1 - \cos \Omega t), \end{aligned} \quad (42)$$

где $\Omega = \Delta E_m/\hbar$ — это так называемая частота Раби, которая определяет частоту квантовых осцилляций между состояниями ψ_1 и ψ_2 молекулярной системы димера. Отсюда следует, что в чистом виде состояния ψ_1 и ψ_2 реализуются через промежутки времени, равные полупериоду этих квантовых осцилляций. Следовательно, характерное время τ_m^{ex} миграции энергии от донора к акцептору, соответствующее этому полупериоду, имеет вид

$$\tau_m^{ex} = \frac{\pi\hbar}{|\Delta E_m|}, \quad (43)$$

что в точности совпадает с формулой (35) и, следовательно, с формулой (38).

Оценка скорости миграции энергии электронного возбуждения с молекулы L_{CM} на ОСР

Индуктивно-резонансный механизм

На рисунке 3 представлены спектр флуоресценции молекулы L_{CM} (пунктирная кривая) и спектры поглощения молекулы ОСР для ее двух состояний — неактивного ОСР⁰ (черная кривая) и активного ОСР^r (серая кривая). Благодаря частичному перекрытию спектра флуоресценции молекулы L_{CM} , входящей в структуру фикобилисомы, и спектра поглощения молекулы каротиноида hECN (3'-hydroxycarotenone), входящей в структуру белка ОСР, возможен перенос энергии электронного возбуждения с молекулы L_{CM} на молекулу каротиноида при достаточном сближении этих молекул. Спектры (на рис. 3 область перекрытия зачернена) соответствуют переходам $S_1 \rightarrow S_0$ в молекуле L_{CM} и $S_0 \rightarrow S_2$ в молекуле hECN. Как видно из рисунка, перекрытие спектров имеет место только для фотоактивированного состояния молекулы ОСР. Очевидно, что в этом случае миграция энергии между молекулами осуществляется по классическому индуктивно-резонансному механизму. Оценим характерное время этого процесса с помощью формулы (22). Собственное время флуоресценции молекулы L_{CM} составляет $\tau_d \approx 1700$ пс. С помощью компьютерного моделирования мы оценили расстояние «центр–центр» между этими молекулами в случае образования ими комплекса, которое составило $R_c \approx 24.5$ Å [Stadnichuk et al., 2014]. Для вычисления величины фёрстеровского радиуса R_0 воспользуемся полученными нами ранее экспериментальными данными [Stadnichuk et al., 2012], характеризующими перекрытие спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора, которые представлены в таблице 1 и соответствуют рисунку 3.

Из формулы (20), пользуясь данными таблицы, получим выражение для приближенного расчета величины R_0 :

$$R_0^6 \approx A \cdot \sum_{i=1}^{18} \frac{(F'_d)_i}{S} \varepsilon_i \tilde{\nu}_i^{-4} \cdot \Delta\tilde{\nu}, \quad (44)$$

где $S = \int F'_d d\tilde{\nu} = 1.16 \cdot 10^5$ — норма спектра флуоресценции (площадь под спектральной кривой) (см. (21)); «шаг суммирования» составляет величину $\Delta\tilde{\nu} = 10^2$ см⁻¹. Известно также, что коэффициент экстинкции hECN в максимуме линии поглощения $\varepsilon_m = 10^5$ М⁻¹см⁻¹; оптический

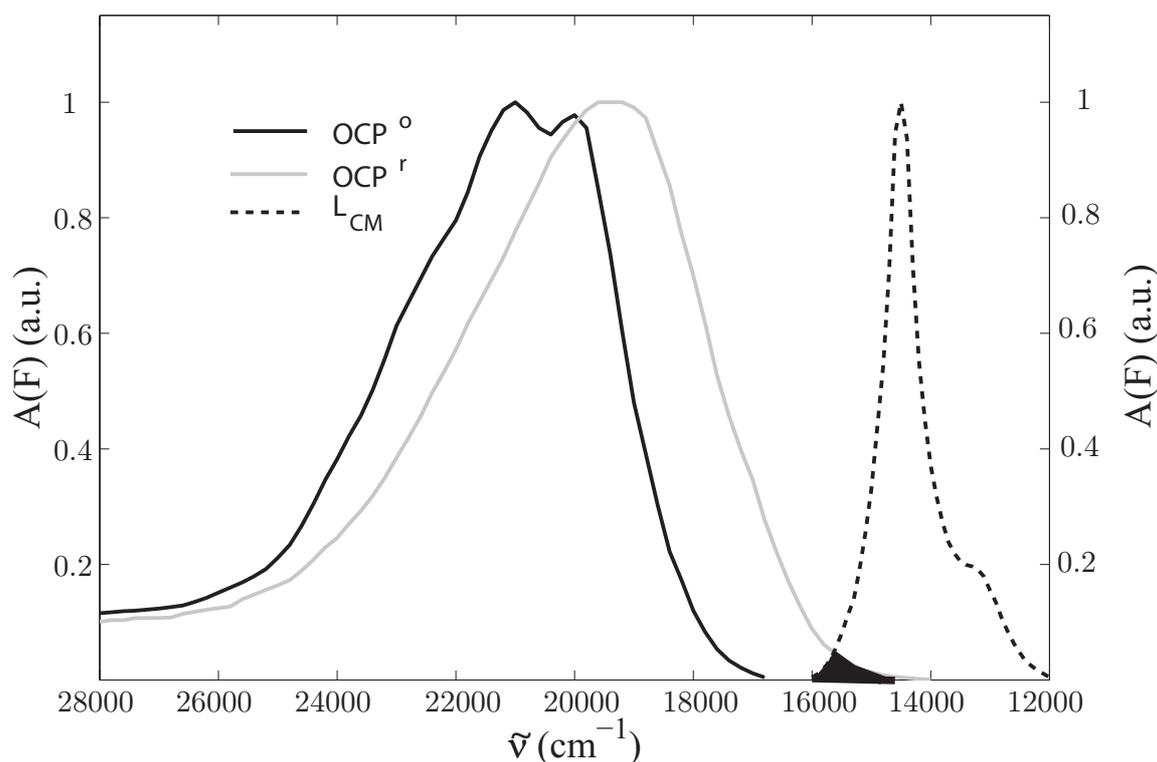


Рис. 3. Экспериментальные нормированные спектры флуоресценции молекулы L_{CM} (переход $S_1 \rightarrow S_0$) и поглощения молекулы OCP в двух состояниях — неактивном OCP^o и активном OCP^r (переход $S_0 \rightarrow S_2$) [Stadnichuk et al., 2012]. Ось абсцисс — значения спектроскопического волнового числа $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, ось ординат — интенсивность в относительных единицах (a.u.). Спектр поглощения OCP^r частично перекрывается со спектром флуоресценции L_{CM} (зачерненный участок). Спектр поглощения OCP^o не перекрывается со спектром флуоресценции L_{CM} и, следовательно, OCP^o не может принимать участие в процессе переноса энергии

показатель преломления среды $n \approx 1.6 - 2$ [Matamala, 2007]; квантовый выход флуоресценции $\varphi_d = 0.6$ [Stadnichuk et al., 2012]; форм-фактор принимается, как обычно, равным $\chi^2 = 2/3$.

Подстановка числовых значений в (44) приводит к следующим результатам: $A = 2.2 \cdot 10^{-26}$ моль, $sum = 1.166 \cdot 10^{-14}$ см⁶моль⁻¹ и, соответственно, $R_0 = 25.2$ Å. Следовательно, согласно формуле (22) характерное время миграции энергии с молекулы L_{CM} на молекулу OCP составляет $\tau_m \approx 1690$ пс, практически совпадая с τ_d (что не удивительно, так как $R_0 \approx R_c$). В силу того, что характерное время миграции энергии с молекулы L_{CM} на хлорофилл составляет примерно 200 пс [Theiss et al., 2011], полученная оценка величины τ_m без малого на порядок превосходит необходимое значение для эффективного переноса энергии и тушения флуоресценции. Следовательно, индуктивно-резонансный механизм миграции энергии не может служить в качестве защитного механизма для фикобилисом цианобактерий, так как «работает» слишком медленно.

Экситонный механизм

Неудовлетворительное значение величины τ_m , полученное согласно индуктивно-резонансному механизму миграции энергии для $S_0 \rightarrow S_2$, вызывает вопрос: мог ли в процессе тушения флуоресценции роль акцептирующего фактора играть «запрещенный» для каротиноидов уровень S_1 ? Хорошо известно (см., например, [Polivka, Sundstrom, 2004]), что в линейных молекулах полиенов, включая каротиноиды, дипольный переход $S_0 \rightarrow S_1$ строго запрещен «по

Таблица 1. Значения параметров (см. текст), характеризующих область перекрывания спектров флуоресценции L_{CM} и поглощения ОСР

№ i	$\tilde{\nu}_i, \text{см}^{-1}$	$(F'_d)_i, \text{см}$	$\varepsilon_i \times 10^5, \text{М}^{-1}\text{см}^{-1}$
1	16200	0.43	0.128
2	16100	1.03	0.107
3	16000	1.98	0.088
4	15900	3.1	0.072
5	15800	5.34	0.062
6	15700	7.76	0.052
7	15600	10.86	0.045
8	15500	13.36	0.036
9	15400	18.53	0.031
10	15300	24.57	0.024
11	15200	27.59	0.021
12	15100	33.19	0.017
13	15000	52.59	0.012
14	14900	68.53	0.008
15	14800	87.06	0.007
16	14700	96.55	0.005
17	14600	86.21	0.003
18	14500	68.97	0.002

симметрии». Однако молекулы каротиноидов, взаимодействующие с локальным молекулярным окружением, могут подвергаться различного типа «деформациям». Помимо чисто механических деформаций молекулы (искривлений) могут возникать поляризационные деформации, получившие названия состояний с переносом заряда (ICT-состояния) [Polivka, Sundstrom, 2004]. Возникновение таких состояний обусловлено локально-неоднородной поляризацией молекулы при ее взаимодействии с полярным окружением. Существенную роль в этом могут играть водородные связи. Если такие нарушения симметрии происходят, то они могут «снять» или по крайней мере заметно ослабить запрет на дипольный переход $S_0 \rightarrow S_1$. Очевидно, что при этом величина дипольного момента перехода, а следовательно, и интенсивность линии поглощения могут оказаться сравнительно небольшими. Так, у каротиноидов интенсивность $S_0 \rightarrow S_1$ полосы перехода может в 100 и даже в 1000 раз быть меньше интенсивности спектральной полосы $S_0 \rightarrow S_2$ и полностью маскироваться длинноволновым «хвостом» от коротковолновой части спектра.

Для каротиноида hCEN, входящего в состав ОСР, было экспериментально установлено, что интенсивность поглощения, соответствующая переходу $S_0 \rightarrow S_1$, отлична от нуля и была определена спектральная частота максимума этой полосы поглощения [Polivka et al., 2013]. Она практически совпала с частотой максимума полосы флуоресценции молекулы L_{CM} . Основываясь на этом, мы можем предположить, что полосы флуоресценции донора и поглощения акцептора полностью перекрываются. В этом случае может реализоваться экситонный механизм передачи энергии от донора к акцептору, то есть может возникнуть связанная квантовая система «донор + акцептор», и для оценки характерного времени переноса энергии можно использовать формулу (38). Однако для этого необходимо знать величины дипольных моментов перехода p_d и p_a .

Величина дипольного момента p_d перехода $S_1 \rightarrow S_0$ для хромофора, входящего в структуру молекулы-донора L_{CM} , известна, она вычислена методами квантовой химии и составляет

$\sim 12D$ [Ren et al., 2013]. На основе наших экспериментальных данных (рис. 3) мы также можем оценить величину этого дипольного момента по формуле (23), из которой получим выражение

$$p_d \approx \left(B_d \cdot \sum_{i=1}^m \frac{(F_d^*)_i}{I_d} \tilde{\nu}_i^{-3} \cdot \Delta_d \tilde{\nu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (45)$$

где введено обозначение

$$B_d = \frac{3\hbar}{32\pi^3 n^3 \tau_d}.$$

Заметим также, что в предположении неравенства $\Delta_d \tilde{\nu} \ll |\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_{\min}|$, где $\Delta_d \tilde{\nu}$ — полуширина спектральной линии, а $\tilde{\nu}_{\max}$ и $\tilde{\nu}_{\min}$ — это границы частотного интервала, в пределах которого интенсивность спектра отлична от нуля, для грубой оценки спектральную полосу флуоресценции можно аппроксимировать прямоугольной формой с высотой, равной максимальному значению $F'_d|_{\max}$, и шириной, равной $\Delta_d \tilde{\nu}$. Тогда для расчета дипольного момента перехода получим более простое выражение:

$$p_d \approx \left(B_d \cdot \frac{1}{\tilde{\nu}_m^3} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (46)$$

Для спектра флуоресценции L_{CM} (рис. 3) имеем $\tilde{\nu}_m = 1.43 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_d \tilde{\nu} \approx 6 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$, а $|\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_{\min}| \approx 4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, и, следовательно, указанное неравенство выполнено. Подставляя числовые значения в (46), получим разумное значение для величины дипольного момента: $p_d \approx 11.1D$. Расчет, проведенный с помощью более точной формулы (45), дает чуть большее значение: $p_d \approx 11.5D$, которое мы и будем использовать в дальнейших вычислениях. Как видно, полученные оценки дипольного момента перехода находятся в очень хорошем согласии с результатами квантово-химических расчетов [Ren et al., 2013]. Отметим также существенный момент: величина полученной оценки дипольного момента слабо зависит от формы спектральной полосы.

Аналогично можно оценить величину дипольного момента перехода p_a перехода $S_0 \rightarrow S_1$ молекулы-акцептора, используя формулу (24). Если и здесь для грубой оценки воспользоваться «прямоугольной» аппроксимацией, то получим выражение

$$p_a \approx \left(B_a \varepsilon_a(\tilde{\nu}_m) \frac{\Delta \tilde{\nu}}{\nu_m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (47)$$

где введено обозначение

$$B_a = \frac{3000 \ln(10) \hbar c}{4\pi^2 n N_A};$$

величина $\tilde{\nu}_m$ соответствует максимуму спектра поглощения акцептора, а $\Delta_a \tilde{\nu}$ есть полуширина спектральной кривой поглощения hECN. Максимум спектральной полосы поглощения находится там же, где и максимум флуоресценции донора, то есть $\tilde{\nu}_m = 1.43 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. Значение полуширины спектральной линии поглощения молекулы hECN является весьма неопределенной величиной. Если предположить, что она сравнима с полушириной линии флуоресценции молекулы L_{CM} , это значение составит примерно $\Delta_a \tilde{\nu} \approx 10^3 \text{ см}^{-1}$. Вместе с тем есть косвенные указания на то, что полуширина линии поглощения hECN превосходит полуширину линии флуоресценции молекулы L_{CM} [Polivka et al., 2013]. Допустим, что полуширина кривой поглощения может быть заключена в пределах $10^3 \leq \Delta_a \tilde{\nu} \leq 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, и оценим величину p_a для крайних значений этого интервала, обозначив их p_a^{\min} и p_a^{\max} , соответственно для нижней и верхней границ интервала. Тогда если положить коэффициент экстинкции равным $\varepsilon_a(\tilde{\nu}_m) = 10^3 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что

в 100 раз меньше коэффициента экстинкции для разрешенного перехода $S_0 \rightarrow S_2$ и равняется верхнему значению, известному для перехода $S_0 \rightarrow S_1$ молекул различных каротиноидов, то для величины дипольного момента запрещенного перехода $S_0 \rightarrow S_1$ каротиноида hECN получим оценку $p_a^{\min} \approx 0.6D$ и $p_a^{\max} \approx 1.34D$. Если же коэффициент экстинкции будет в 1000 раз меньше коэффициента экстинкции для разрешенного перехода $S_0 \rightarrow S_2$, равняясь нижней границе оценок, то есть составит величину примерно $\varepsilon_a(\tilde{\nu}_m) = 10^2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, то величина p_a уменьшится в $\sqrt{10}$ и составит $p_a^{\min} \approx 0.2D$ и $p_a^{\max} \approx 0.4D$. Проведенный анализ показывает, что величина коэффициента экстинкции является наиболее критичным параметром в оценке дипольного момента перехода, проводимой по спектру поглощения. Форма спектральной полосы не должна оказывать существенного влияния на величину p_a , аналогично тому, как это было при оценке величины p_d .

Воспользуемся формулой (38) для оценки характерного времени переноса энергии с молекулы донора на молекулу акцептора. Подставляя в эту формулу значения $R = R_c = 24.5 \text{ \AA}$, $\chi = \sqrt{2/3}$, $p_a = 1.3D$, $p_d = 11.5D$, получим оценку $\tau_m^{ex} \approx 0.63$ пс. Это почти в 2000 раз меньше, нежели время миграции энергии по фёрстеровскому механизму с участием S_2 уровня каротиноида hECN. Даже если дипольный момент перехода $S_0 \rightarrow S_1$ каротиноида составит величину $p_a = 0.2D$, то и тогда характерное время миграции энергии с молекулы L_{CM} на ОСР составит примерно $\tau_m^{ex} \approx 4.2$ пс. Таким образом, в случае реализации экситонного механизма миграции энергии между молекулами L_{CM} и ОСР характерное время переноса не превышает 10 пс даже при весьма малом значении дипольного момента перехода молекулы акцептора, что коррелирует со всеми экспериментальными данными [Tian et al., 2011].

Для полноты анализа приведем оценку времени миграции энергии между молекулами L_{CM} и ОСР по теории индуктивно-резонансного механизма для случая полного перекрытия спектров флуоресценции и поглощения. Для этого получим оценочное выражение для фёрстеровского радиуса, воспользовавшись формулой (44), в которой положим $\varepsilon(\tilde{\nu}) = \varepsilon_a(\tilde{\nu}_m) = \text{const}$

$$R_0^6 \approx A \cdot \varepsilon_a(\tilde{\nu})_m \cdot \sum_{i=1}^{18} \frac{(F'_d)_i}{S} \tilde{\nu}_i^{-4} \cdot \Delta\tilde{\nu}. \quad (48)$$

Если принять $\varepsilon_a(\tilde{\nu})_m = 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, то получим значение $R_0 = 29 \text{ \AA}$ и, следовательно, согласно (22) $\tau_m \approx 1650$ пс. Таким образом, индуктивно-резонансный механизм переноса энергии и в этом случае оказывается слишком медленным. Если же коэффициент экстинкции окажется еще на порядок меньше выбранного значения (что вполне вероятно), то время миграции энергии по индуктивно-резонансному механизму возрастет почти вдвое, что практически исключает его из разряда возможных механизмов защиты фикобилисом цианобактерий от избыточного излучения.

В заключение приведем некоторые данные из обзора [Polivka, Sundstrom, 2004], которые поддерживают гипотезу о возможной роли S_1 -состояния каротиноидов в процессах межмолекулярного энергетического обмена. Так, например, известно, что для каротиноидов с короткой полиеновой цепью характерна эмиссия с уровня S_1 , причем она доминирует до $N = 8$; при $N = 9$ эмиссия с уровней S_1 и S_2 примерно одинаковая, и только для $N > 9$ доминирует эмиссия с уровня S_2 . Наличие флуоресценции свидетельствует о том, что дипольный момент $S_0 \rightarrow S_1$ перехода в натуральных каротиноидах не равен тождественно нулю, что, вероятно, обусловлено теми или иными нарушениями симметрии молекул. Эмиссия с уровня S_1 имеет место и для длинных каротиноидов, но характеризуется очень малым квантовым выходом, равным $10^{-5} - 10^{-7}$.

В обзоре [Polivka, Sundstrom, 2004] также отмечается, что каротиноиды, имеющие сопряженную с полиеновой цепью карбонильную группу (C=O), демонстрируют уникальную динами-

ку возбужденного состояния, обусловленную взаимодействием этой полярной группы с локальным молекулярным окружением. В этом случае полярность растворителя оказывает динамический эффект на свойства возбужденного S_1 -состояния. Возникает так называемое ICT-состояние, которое обусловлено частичным смещением электронной плотности с сопряженных химических связей. Состояние с переносом заряда (ICT-состояние) — это *de facto* состояние поляризации молекулы, когда некоторая часть ее электронной плотности стабилизируется на атоме кислорода карбонильной группы. Это приводит к нарушению начальной симметрии молекулы, и, следовательно, запрет на переход $S_0 \rightarrow S_1$ снимается. Таким образом, ICT-состояние — это измененное S_1 -состояние, при котором возможен переход $S_0 \rightarrow S_1$.

На основе проведенного в настоящей работе анализа можно представить следующую схему работы защитного механизма фотосистемы цианобактерий. При избыточном освещении активируется белок OCP, что позволяет ему присоединиться к фикобилисому (мы опускаем здесь некоторые детали этого процесса). При фотоактивации происходит «деформация» каротиноида hESC, входящего в структуру OCP, и возникает ICT-состояние каротиноида. Это приводит к тому, что дипольный момент перехода $S_0 \rightarrow S_1$ для этого каротиноида становится отличным от нуля, то есть $p_a \neq 0$. Энергия этого перехода точно совпадает с энергией перехода $S_1 \rightarrow S_0$ молекулы L_{CM} . Благодаря этому, а также тесному контакту молекулы OCP с фикобилисомой реализуются условия для образования связанной квантовой системы «донор + акцептор» — экситонного состояния. Такое состояние характеризуется высокой скоростью энергетического обмена между молекулами донора и акцептора, что решает задачу защиты фикобилисомом цианобактерий, так как излишек энергии отводится через вновь образовавшийся канал диссипации.

Список литературы

- Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. — М.: Наука, 1978. — 384 с.
- Давыдов А. С. Квантовая механика. — М.: Наука, 1963. — 748 с.
- Егоров В. В., Алфимов М. В. Теория J-полосы: от экситона Френкеля к переносу заряда // УФН — 2007. — Т. 177. — № 10. — С. 1033–1081.
- Красильников П. М. Роль водородных связей в процессе молекулярной релаксации при электронном транспорте в биологических системах // Компьютерные исследования и моделирование — 2009. — Т. 1. — № 3. — С. 297–320.
- Нокс Р. Теория экситонов. — М.: Мир, 1966. — 219 с.
- Теренин А. Н. Перенос и миграция энергии в биохимических процессах. I // УФН — 1951. — Т. 43. — № 3. — С. 347–379.
- Adir N. Elucidation of the molecular structures of components of the phycobilisome: Reconstructing a giant // Photosynth. Res. — 2005. — Vol. 85. — P. 15–32.
- Dexter D. L. A theory of sensitized luminescence in solids // J. Chem. Phys. — 1953. — Vol. 21. — No. 5. — P. 836–850.
- Kirilovsky D., Kerfeld C. A. The orange carotenoid protein: a blue-green light photoactive protein // Photochem. Photobiol. Sci. — 2013. — Vol. 12. — P. 1135–1143.
- Matamala A. R., Almonacid D. E., Figueroa M. F., Martinez-Oyanedel J., Bunster M. C. A semiempirical approach to the intra-phycocyanin and inter-phycocyanin fluorescence resonance energy-transfer pathways in phycobilisomes // J. Comput. Chem. — 2007. — Vol. 28. — P. 1200–1207.
- Polivka T., Sundström V. Ultrafast Dynamics of Carotenoid Excited States-From Solution to Natural and Artificial Systems // Chem. Rev. — 2004. — Vol. 104. — P. 2021–2071.
- Polivka T., Chabera P., Kerfeld C. A. Carotenoid-protein interaction alters the S1 energy of hydroxyechinenone in the Orange Carotenoid Protein // Biochim. Biophys. Acta — 2013. — Vol. 1827. — P. 248–254.

- Renger T.* Theory of excitation energy transfer: from structure to function // *Photosynth. Res.* — 2009. — Vol. 102. — P. 471–485.
- Ren Y., Chi B., Melhem O., Wei K., Feng E., Li Y., Han X., Li D., Zhang Y., Wan J., Xu X., Yang M.* Understanding the electronic energy transfer pathways in the trimeric and hexameric aggregation state of cyanobacterial phycocyanin within the framework of Förster theory // *J. Comp. Chem.* — 2013. — Vol. 34. — P. 1005–1012.
- Stadnichuk I. N., Yanyushin M. F., Maksimov E. G., Lukashev E. P., Zharmukhamedov S. K., Elanskaya I. V., Paschenko V. Z.* Site of non-photochemical quenching of the phycobilisome by orange carotenoid protein in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803 // *Biochim. Biophys. Acta* — 2012. — Vol. 1817. — P. 1436–1445.
- Stadnichuk I. N., Yanyushin M. F., Bemat G., Zlenko D. V., Krasilnikov P. M., Lukashev E. P., Maksimov E. G., Paschenko V. Z.* Fluorescence quenching of the phycobilisome terminal emitter LCM from the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803 detected in vivo and in vitro // *J. Photochem. Photobiol. (B)* 2013. — Vol. 125. — P. 137–145.
- Stadnichuk I. N., Krasilnikov P. M., Zlenko D. V., Freidzon A. Ya., Yanyushin M. F., Rubin A. B.* Geometrical Coupling of the Phycobilisome with the Orange Carotenoid Protein and Fluorescence Quenching // *J. Photochem. Photobiol. (B)* 2014 (in press).
- Theiss C., Franz-Josef Schmitt F.-J., Pieper J., Nganou C., Grehn M., Vitali M., Olliges R., Eichler H. J., Eckert H.-J.* Excitation energy transfer in intact cells and in the phycobiliprotein antennae of the chlorophyll d containing cyanobacterium *Acaryochloris marina* // *J. Plant Physiol.* — 2011. — Vol. 168. — P. 1473–1487.
- Tian L., van Stokkum J. H. M., Koehorst R. B. M., Jongerius A., Kirilovsky D., van Amerongen H.* Site, rate, and mechanism of photoprotective quenching in cyanobacteria // *J. Am. Chem. Soc.* — 2011. — Vol. 133. — P. 18304–18311.
- Watanabe M., Ikeuchi M.* Phycobilisome: architecture of a light-harvesting supercomplex // *Photosynth. Res.* — 2013. — Vol. 116. — P. 265–276.