

УДК 539.196

КВАНТОВОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДИССИПАТИВНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ФОТОСИСТЕМАХ. 1. МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХРОМОФОРОВ С БЕЛКОМ В РАМКАХ ТЕОРИИ РЕДФИЛДА

А.С. Белов, В.В. Еремин

(кафедра физической химии; e-mail: asbelov@list.ru)

В рамках теории Редфилда предложена модель, описывающая диссипативную динамику миграции энергии электронного возбуждения в природных и искусственных фотосистемах. На основе представления о диполь-дипольном взаимодействии хромофоров с белком получено аналитическое выражение для элементов тензора Редфилда, не содержащее феноменологических параметров. Это выражение учитывает пространственное расположение молекул-хромофоров, их взаимную ориентацию и энергию возбуждения, а также показывает зависимость скорости диссипации от температуры белка и его физических свойств.

Ключевые слова: фотосистема, фотоантенна, хромофор, диссипация, оператор плотности, теория Редфилда.

Фотосистемы – наиболее популярные объекты в современной физико-химической биологии. Их высокая эффективность, а также (в случае фотосистем пурпурных бактерий) редкая для природных объектов высокая симметрия вызывают большой интерес как у экспериментаторов, стремящихся создать искусственные аналоги фотосистем [1–3], так и у теоретиков, пытающихся установить причины столь высокой эффективности и получить теоретическую основу для создания искусственных светопреобразующих устройств. Наша работа находится в русле таких исследований и направлена на устранение феноменологических параметров из уравнений, описывающих диссипативную динамику возбужденных состояний в супрамолекулярных ансамблях хромофоров.

Фотосистемы – это многокомпонентные хромофор-протеиновые комплексы, расположенные в тилакоидах. Все природные фотосистемы состоят из одной или нескольких фотоантенн и реакционного центра [4–6]. Фотоантенны ответственны за поглощение света и перенос энергии электронного возбуждения к реакционному центру. Функция последнего заключается в использовании этой энергии для создания между поверхностями мембраны разности потенциалов – движущей силы для фосфорилирования АДФ и восстановления НАДФ⁺, которые в дальнейшем участвуют в химических реакциях, составляющих в совокупности темновую фазу фотосинтеза.

Фотоантенны представляют собой массив окруженных белком хромофоров, предназначенный для поглощения света и переноса энергии возбуждения. Все природные фотоантенны содержат хромофоры двух типов: каротиноиды и хлорофиллы*, охватывающие два спектральных диапазона (400–550 и 650–870 нм соответственно). Каждая фотоантенна содержит не менее нескольких десятков хромофоров, так что на один реакционный центр может приходиться несколько сот хромофоров. Строение и состав фотоантенн сильно меняются от вида к виду, но в пределах вида строение ограничивается несколькими структурными типами. Так, у хорошо изученных пурпурных бактерий встречаются фотоантенны трех типов – LH1, LH2 и LH3, причем последняя образуется только при недостатке освещенности.

В нашей работе основное внимание уделяется фотосистеме пурпурных бактерий, что обусловлено двумя факторами: большим объемом накопленных экспериментальных данных и, в силу высокой симметрии фотоантенн, легкостью и однозначностью сопоставления результатов расчета и эксперимента.

Благодаря возможности выделения отдельных фрагментов фотосистем в 1995–1996 гг. были проведены структурные исследования фотоантенн LH2 пурпурных бактерий *Rhodospseudomonas acidophila* [7], *Rhodovulum sulfidophilum* [8] и *Rhodospirillum molischianum* [9]. Было установлено, что они имеют

*В случае бактерий фотоантенны содержат бактериохлорофиллы.

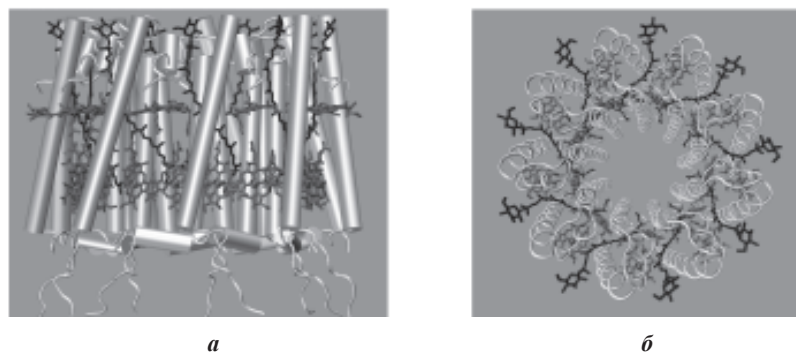


Рис. 1. Фотоантенна LH2 бактерий *Rps. acidophilla*; белым цветом обозначен белок, серым – бактериохлорофиллы, черным – каротиноиды. Изображение получено обработкой рентгеноструктурных данных (идентификатор 2FKW в базе данных RCSB) с помощью программы VMD[10]

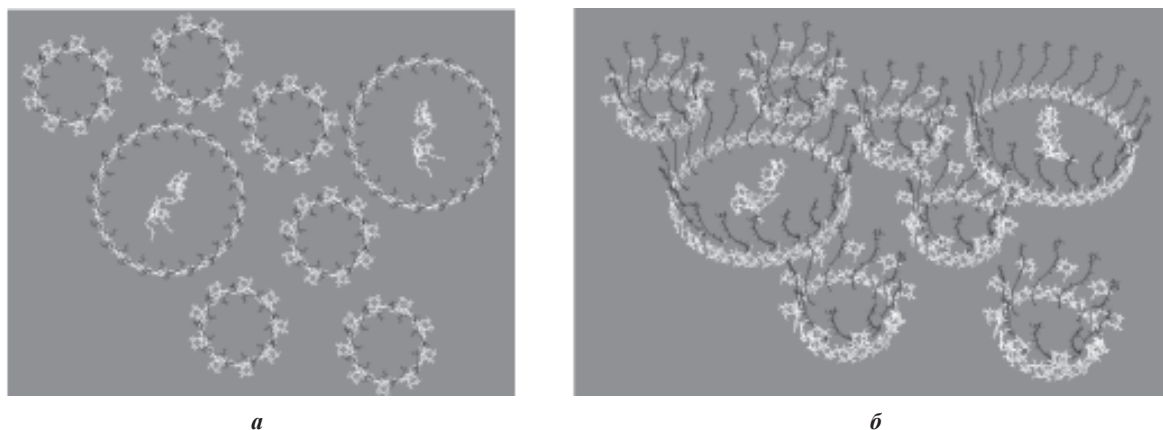


Рис. 2. Примерное строение фотосистемы пурпурных бактерий. Черным цветом обозначены каротиноиды, белым – бактериохлорофиллы и бактериофеофитины. Часть хромофоров и кофакторов не показана. Изображение получено обработкой рентгеноструктурных и расчетных данных с помощью программы VMD[10]

циклическую структуру с осесимметричным (C_9 , C_9 и C_8) расположением гетеродимеров α и β апопротеинов, каждый из которых связывает два бактериохлорофилла с максимумом поглощения при 850 нм (B850), один бактериохлорофилл с максимумом поглощения при 800 нм (B800) и каротиноид (рис. 1).

Хлорофиллы B850 образуют 16- или 18-членное кольцо с расстоянием между ближайшими хромофорами, равным 0,92 и 0,89 нм, если хромофоры принадлежат соответственно одному или разным гетеродимерам. Расстояние между ближайшими хлорофиллами B800 равно 2,3 нм, и они также образуют кольцо, отстоящее от первого на 1,9 нм. Позднее были определены структуры фотоантенн LH1 [11] и LH3 [12]. Вторая оказалась организованной аналогично антенне LH2 с той лишь разницей, что хлорофиллы B850 заменены хлорофиллами B820. Антенна LH1 (только она всегда связана с реакционным центром) также имеет кольцевую форму, но состоит из 32 хлорофиллов с максимумом поглощения в спектре при 875 нм. Эти антенны более или менее равномерно распреде-

лены в белковой мембране (рис. 2), образуя сплошной светопоглощающий “экран”. Постепенное понижение энергии возбуждения хромофоров от антенны LH3 к антенне LH1 и реакционному центру представляет собой энергетический каскад, придавая переносу энергии направленный характер.

Экспериментальная возможность измерения спектров поглощения и флуоресценции с фемтосекундным временным разрешением позволяет определить скорости переноса энергии между фотоантеннами и входящими в их состав хромофорами. Наименьшее время (около 100 фс) требуется для переноса энергии от каротиноидов к хлорофиллам [13], причем квантовый выход этого процесса практически равен единице. Перенос энергии между бактериохлорофиллами B800 в антенне LH2 при комнатной температуре, по данным [14], занимает 0,8 пс; между бактериохлорофиллами B850 перенос протекает за 0,4–0,5 пс [15]. Перенос B800→B850 происходит за 0,7–1,2 пс [16–18]. Время переноса энергии возбуждения от антенны LH2 к антенне LH1 имеет два характерных значения

– 4,6 и 26,3 пс [19]. От антенны LH1 к реакционному центру энергия возбуждения передается за 35 пс [20]. Столь большое время переноса связано с тем, что из-за большого размера реакционного центра слишком мала энергия связи LH1–RC. Большое расстояние между реакционным центром и антенной LH1 требуется для того, чтобы окисленный донор в реакционном центре не окислял хлорофиллы LH1, что привело бы к тушению переноса энергии в антенне. Кроме того, при быстром поступлении энергии реакционный центр не успеет ее “переварить”: после разделения зарядов ему требуется некоторое время, чтобы вернуться в рабочее состояние и быть готовым получить новую порцию энергии.

Существенным для понимания динамических процессов в фотосистеме является тот факт, что по направлению от периферических хромофоров к реакционному центру энергия возбуждения составляющих ее молекул понижается, а избыток энергии возбуждения рассеивается по колебательным степеням свободы белкового окружения. Благодаря этому перенос энергии в реакционный центр имеет направленный характер и происходит с большой эффективностью. Учет этого явления, называемого энергетическим каскадом, обязателен при построении теоретических моделей энергетического переноса в фотосистемах.

В нашей работе предложен способ описания переноса энергии электронного возбуждения в фотосистеме пурпурных бактерий, а также аналогичных ей супрамолекулярных ансамблях молекул-хромофоров на основе квантовой теории диссипации. В рамках стандартного формализма этой теории мы предложили способ учета взаимодействия хромофоров с белком, который на основе простых, физически обоснованных предположений позволяет получить аналитические выражения для величин, входящих в уравнения теории.

Способы теоретического описания динамики переноса энергии в фотосистемах

Существует несколько подходов к описанию диссипативной динамики в квантовых системах, из которых чаще всего по отношению к фотосистемам употребляются два: теория Ферстера и теория Редфилда.

Теория Ферстера [21] описывает скорость некогерентного переноса энергии между донором (D) и акцептором (A) возбуждения:

$$k_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |U_{DA}|^2 \int \frac{S_D(E)S_A(E)}{E^4} dE, \quad (1)$$

где U_{DA} – матричный элемент взаимодействия молекул донора и акцептора, $S_D(E)$ – спектр испускания

донора, $S_A(E)$ – спектр поглощения акцептора. Для расчетов удобно использовать оператор взаимодействия молекул в диполь-дипольном приближении [15, 21]:

$$U_{DA} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left[\frac{(\vec{\mu}_D \cdot \vec{\mu}_A)}{r_{DA}^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_D \cdot \vec{r}_{DA})(\vec{\mu}_A \cdot \vec{r}_{DA})}{r_{DA}^5} \right], \quad (2)$$

где $\vec{\mu}_D$ и $\vec{\mu}_A$ – дипольные моменты перехода донора и акцептора, r_{DA} – расстояние между донором и акцептором.

Формула (1) получена в предположении, что и донор, и акцептор возбуждения имеют лишь одно возбужденное состояние. Если у донора имеется несколько состояний, активных в процессе переноса энергии, причем между ними установилось термически равновесное бальмановское распределение, то (1) приобретет следующий вид [22]:

$$k_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |U_{DA}|^2 \sum_m \sum_n \frac{\exp(-E_m/kT)}{\sum_p \exp(-E_p/kT)} \times \int \frac{S_{D,m}(E)S_{A,n}(E)}{E^4} dE. \quad (3)$$

Применение теории Ферстера дает результаты, хорошо совпадающие с экспериментом [15, 22, 23], однако она имеет тот недостаток, что требует знания экспериментального спектра поглощения и испускания молекул хромофоров, находящихся в белковом окружении, что ограничивает ее предсказательную способность.

Теория Редфилда, или квантовая теория диссипации, позволяет описать микроскопическую динамику систем в тепловом окружении, находящемся в равновесном состоянии, с помощью лишь нескольких макроскопических параметров, в частности температуры [24, 25]. Между системой и термостатом происходит энергообмен, который не изменяет равновесного состояния термостата. Общий гамильтониан системы представляется в виде суммы гамильтонианов наблюдаемой системы (S), термостата (B) и оператора взаимодействия между ними:

$$H = H_S + H_B + V. \quad (4)$$

Описание динамики проводят с помощью уравнения Лиувилля–фон Неймана для оператора плотности всей системы $\rho(t)$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [H, \rho(t)]. \quad (5)$$

Усреднение оператора плотности взятием следа соответствующей матрицы по переменным термостата позволяет получить редуцированную матрицу плотности, характеризующую наблюдаемую систему:

$$\rho(t)_S = \text{tr}_B \rho(t). \quad (6)$$

Так как состояние термостата не зависит от взаимодействия с системой, его матрица плотности постоянна и отвечает термически равновесному распределению:

$$\rho(t)_{B,MN} = \rho(0)_{B,MN} = \frac{\exp(-E_N/kT)}{\sum_P \exp(-E_P/kT)} \delta_{MN}, \quad (7)$$

где индексы M и N обозначают соответствующий элемент матрицы плотности. Поэтому в любой момент времени оператор плотности можно представить в следующем виде:

$$\rho(t) \rightarrow \rho(t)_S \rho(0)_B, \quad (8)$$

что приводит к уравнениям Редфилда, описывающим зависимость матричных элементов редуцированного оператора плотности от времени:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{kl} = -i\omega_{kl} \rho_{kl} - \sum_{m,n} \rho_{mn} R_{klmn}, \quad (9)$$

где

$$R_{klmn} = \sum_p \delta_{nl} \Gamma_{kppm}^+ + \sum_p \delta_{km} \Gamma_{nppl}^- - \Gamma_{nlkm}^+ - \Gamma_{nlkm}^-. \quad (10)$$

Здесь R_{klmn} – элементы так называемого тензора Редфилда, а $\Gamma_{klmn}^{+(-)}$ можно представить так:

$$\Gamma_{mklm}^+ = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt \exp(-it\omega_{ln}) \text{tr}_B (V_{mk}(t) V_{ln}(0) \rho(0)_B), \quad (11a)$$

$$\Gamma_{mklm}^- = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt \exp(-it\omega_{mk}) \text{tr}_B (V_{mk}(0) V_{ln}(t) \rho(0)_B), \quad (11b)$$

где $V_{mk}(t)$ – матричные элементы оператора V в представлении взаимодействия:

$$V(t) = \exp\left(\frac{i(H_S + H_B)t}{\hbar}\right) V \exp\left(-\frac{i(H_S + H_B)t}{\hbar}\right). \quad (12)$$

Первое слагаемое в правой части формулы (9) описывает когерентную динамику системы, а второе – диссипативную.

Собственные состояния и энергию фотосистемы в рамках применения теории Редфилда к описанию переноса энергии обычно определяют решением соответствующей матричной задачи [26], причем в качестве базиса используют функции вида

$$\Psi_0 = \prod_{i=1}^N \psi_i, \quad (13a)$$

$$\Psi_k = \psi_k^* \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \psi_i; \quad k = 1 \dots N, \quad (13b)$$

где ψ_i, ψ_i^* – собственные волновые функции хромофора с номером i в основном и возбужденном состояниях; N – общее число хромофоров в системе, а гамильтониан представляет собой сумму гамильтонианов индивидуальных молекул-хромофоров и оператора взаимодействия между ними в диполь-дипольном приближении:

$$H = \sum_n H_n + \frac{1}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \sum_{\substack{a=1 \\ b=1 \\ a \neq b}}^N \frac{\left[\left(\vec{\mu}_a, \vec{\mu}_b \right) - 3 \left(\vec{\mu}_a, \vec{e}_{ab} \right) \left(\vec{\mu}_b, \vec{e}_{ab} \right) \right]}{R_{ab}^3}, \quad (14)$$

где H_n – гамильтониан n -го изолированного хромофора; $\vec{\mu}_a, \vec{\mu}_b$ – операторы дипольного момента хромофоров a и b , R_{ab} – расстояние между их центрами, \vec{e}_{ab} – единичный вектор, направленный вдоль прямой, соединяющей их центры, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды (белка). Функции (13) могут быть дополнены функциями, учитывающими возможность колебательного возбуждения [27, 28]. Оператор взаимодействия наблюдаемой системы и термостата записывается в таком виде:

$$V = \sum_{i,j} F_{i,j} |i\rangle \langle j|, \quad (15)$$

где суммирование производится по состояниям, описываемым функциями вида (13). В базисе собственных функций оператора (14) выражение (15) приобретает следующий вид

$$V = \sum_{\alpha,\beta} \sum_{i,j} F_{i,j} c_{\alpha,i} c_{\beta,j} |\alpha\rangle \langle \beta|, \quad (16)$$

где $c_{\alpha,i}$ – коэффициенты в разложении функций (13) по собственным состояниям. При использовании приближения изолированных сайтов [28–30], предполагающего, что амплитуда взаимодействия белка с хромофорами не зависит от их положения, выражение для элементов тензоров Γ^+ приобретает следующий вид (Γ^- записывается аналогично):

$$\Gamma_{\alpha\beta, \alpha'\beta'}^+ = \pi\omega^2 \left(\frac{1}{\exp(\hbar\omega_{\alpha'\beta'}/kT)} + \xi(\omega_{\alpha'\beta'}) \right) \times \\ \times J(\omega_{\alpha'\beta'}) \sum_{i,j} c_{\alpha,i} c_{\beta,j} c_{\alpha',i} c_{\beta',j}, \quad (17)$$

где $\xi(\omega_{\alpha\beta'})$ – ступенчатая функция, $J(\omega)$ – спектральная функция термостата, описывающая распределение колебательных мод по частотам. В общем случае эта функция представляет собой сумму дельта-функций Дирака с весовыми коэффициентами:

$$J(\omega) = 2\pi \sum_n c_n \delta(\omega - \omega_n). \quad (18)$$

Однако, если колебательных мод много, то дискретное распределение (18) можно считать непрерывным. Истинный вид спектральной функции неизвестен, поэтому применяются подгоночные функции, удовлетворяющие физически обоснованным граничным условиям, например

$$J(\omega) = C\omega \exp(-\omega/\omega_0), \quad (19)$$

где C – амплитуда взаимодействия, ω_0 – частота, при которой спектральная функция имеет максимум. Амплитуда взаимодействия системы и термостата (коэффициент C в (19)) – феноменологический параметр, который обычно используется для подгонки расчетных результатов под экспериментальные. В нашем подходе, излагаемом ниже, феноменологических параметров нет.

Модель взаимодействия хромофоров с белком в фотосистеме

Наша модель фотосистемы включает систему хромофоров, расположенных в сферических полостях, созданных белковым окружением. Один из хромофоров в начальный момент времени находится в возбужденном электронном состоянии. Электронное возбуждение передается по системе хромофоров посредством диполь-дипольного взаимодействия, при этом часть энергии возбуждения рассеивается по колебательным степеням свободы окружения. Гамильтониан и базисные волновые функции системы хромофоров описываются формулами (13) и (14) соответственно, а собственные энергия и состояние определяются при решении соответствующей матричной задачи.

Так как белок в видимой области спектра не поглощает, то при построении его модели нет необходимости учитывать возможные электронные переходы в нем и достаточно ограничиться учетом колебательного движения. Удобно применять колебательный гамильтониан в гармоническом приближении, выраженный через нормальные координаты (здесь и далее в этом разделе индексы, относящиеся к хромофорам, обозначены строчными буквами, а относящиеся к модам в белке – заглавными):

$$H_B = \sum_N H_N = \sum_N \left(-\omega_N^2 \frac{\hbar^2}{2\kappa_N} \frac{\partial^2}{\partial Q_N^2} + \frac{\kappa_N}{2} Q_N^2 \right), \quad (20)$$

где κ_N и ω_N – силовая постоянная и циклическая частота N -й нормальной моды, Q_N – N -я нормальная координата. Оператор дипольного момента N -й колебательной моды в линейном по нормальной координате приближении имеет вид:

$$\vec{\mu}_N(Q_N) = \vec{\mu}_N|_{Q_N=0} + Q_N \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_N} \right)_{Q_N=0}, \quad (21)$$

где $\vec{\mu}$ – оператор дипольного момента всего белка. Из (21) следует, что все дипольные моменты перехода, соответствующие изменению состояния одной колебательной моды, направлены вдоль одной прямой.

Полный гамильтониан взаимодействия системы хромофоров и белка имеет вид:

$$V = \sum_{j,J} \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R_{jJ}^3} \left[\left(\vec{\mu}_j, \vec{\mu}_J \right) - 3 \left(\vec{\mu}_j, \vec{e}_{jJ} \right) \left(\vec{\mu}_J, \vec{e}_{jJ} \right) \right], \quad (22)$$

где $\vec{\mu}_j$ – оператор дипольного момента j -го хромофора, $\vec{\mu}_J$ – оператор дипольного момента J -й моды окружения, R_{jJ} – расстояние между ними, \vec{e}_{jJ} – единичный вектор, направленный вдоль прямой, их соединяющей, ϵ – диэлектрическая проницаемость белка, суммирование идет по всем молекулам наблюдаемой системы и по всем модам. Подстановка (22) в (11a) дает

$$\Gamma_{mkl}^+ = \frac{1}{(4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar)^2} \sum_{\alpha,\alpha'} \int_0^\infty \sum_{N,N'} \sum_{A,A'} \left[\frac{\left[\left(\vec{\mu}_{\alpha,mk}, \vec{\mu}_{A,N'N} \right) - 3 \left(\vec{\mu}_{\alpha,mk}, \vec{e}_{\alpha A} \right) \left(\vec{\mu}_{A,N'N}, \vec{e}_{\alpha A} \right) \right]}{R_{\alpha A}^3} \times \frac{\left[\left(\vec{\mu}_{\alpha',ln}, \vec{\mu}_{A',NN'} \right) - 3 \left(\vec{\mu}_{\alpha',ln}, \vec{e}_{\alpha'A'} \right) \left(\vec{\mu}_{A',NN'}, \vec{e}_{\alpha'A'} \right) \right]}{R_{\alpha'A'}^3} \times dt, \right. \\ \left. \times \langle N' | \rho(0)_B | N' \rangle \exp(it(-\omega_{ln} + \omega_{N'N})) \right] \quad (23)$$

где $|N\rangle$ и $|N'\rangle$ – векторы состояния белка, хромофоры обозначены индексом α , колебательные моды – индексом A ,

$$\vec{\mu}_{\alpha, mk} = \langle m | \vec{\mu}_{\alpha} | k \rangle, \quad (24a)$$

$$\vec{\mu}_{A, N'N} = \langle N' | \vec{\mu}_A | N \rangle. \quad (24b)$$

Для аналитического расчета интегралов в (22) сделаем следующие предположения относительно структуры белкового окружения: а) оно однородно по составу, т.е. даже в малой его области присутствуют все колебательные моды, что и во всем окружении, причем в тех же пропорциях; б) оно изотропно, т.е. даже малая его область содержит колебательные моды одного сорта, в равных долях ориентированные во всех направлениях; в) существует непрерывное распределение колебательных мод по частотам $\Omega(\omega)$; г) данной частоте колебаний ω соответствуют колебательные моды только одного сорта; д) в данном нормальном колебании задействовано небольшое число близко расположенных атомов (это необходимо для обеспечения применимости диполь-дипольного приближения); е) окружение в целом не заряжено, поэтому его взаимодействие с наблюдаемой подсистемой имеет диполь-дипольную природу.

Можно показать, что ненулевой вклад в сумму (23) дадут, в силу указанных выше предположений, только те слагаемые, для которых $N \neq N'$ и $A = A'$, поэтому рассмотрим только этот случай. Поскольку $\vec{\mu}_A$ – оператор, зависящий только от одной нормальной координаты, суммирование в выражении

$$S_A = \sum_{N, N'} \left| \vec{\mu}_{A, N'N} \right|^2 \langle N' | \rho(0)_B | N \rangle \exp(it(-\omega_{ln} + \omega_{N'N})), \quad (25)$$

по векторам состояния всего белка можно заменить суммированием по состояниям одной моды, что с учетом (7) и свойств волновых функций гармонического осциллятора дает:

$$S_A = \mu_{A,01}^2 \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_A}{kT}\right) - 1} \exp(it(-\omega_{ln} + \omega_A)) + \mu_{A,01}^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_A}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_A}{kT}\right) - 1} \exp(it(-\omega_{ln} - \omega_A)), \quad (26)$$

где $\mu_{A,01} = \left| \langle \Psi_0^A | \vec{\mu}_A | \Psi_1^A \rangle \right|$ – дипольный момент перехода A -й колебательной моды из основного в первое

возбужденное состояние. Воспользуемся тем, что все дипольные моменты перехода в одной колебательной моде направлены вдоль одной прямой, и запишем векторы $\vec{\mu}_{A, N'N}$ в таком виде:

$$\vec{\mu}_{A, N'N} = \left| \vec{\mu}_{A, N'N} \right| \vec{\lambda}_A, \quad (27)$$

где $\vec{\lambda}_A$ – единичный вектор, коллинеарный всем значениям $\vec{\mu}_{A, N'N}$. Выражение (23) с учетом (26) и (27) принимает следующий вид:

$$\Gamma_{mkl n}^+ = \frac{1}{(4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar)^2} \times \sum_{\alpha, \alpha'} \int_0^\infty \sum_A \left[\frac{\left(\left[\left(\vec{\mu}_{\alpha, mk}, \vec{\lambda}_A \right) - 3 \left(\vec{\mu}_{\alpha, mk}, e_{\alpha A} \right) \left(\vec{\lambda}_A, e_{\alpha A} \right) \right] \right)^2}{R_{\alpha A}^3} \times \frac{\left(\left[\left(\vec{\mu}_{\alpha', ln}, \vec{\lambda}_A \right) - 3 \left(\vec{\mu}_{\alpha', ln}, e_{\alpha' A} \right) \left(\vec{\lambda}_A, e_{\alpha' A} \right) \right] \right)^2}{R_{\alpha' A}^3} \right] S_A dt. \quad (28)$$

Поскольку мы предположили, что колебательные моды в белке расположены равномерно, плотно и хаотично направлены, возможна замена в (28) суммирования по A интегрированием по всевозможным ориентациям мод и по их расположению. Иначе говоря, можно заменить вклад от каждой моды в сумму в (28) вкладом от каждой малой области окружения, усреднив его по всем возможным ориентациям мод в этой малой области. После записи вектора в сферических координатах в результате интегрирования получим для элементов тензора Γ^+ следующее выражение:

$$\Gamma_{mkl n}^+ = \frac{1}{(4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar)^2} \left[\sum_{\alpha, \alpha'} \int U_{\alpha\alpha'}^{mkl n}(\vec{r}) d\vec{r} \left[\int_0^\infty d\omega \int_0^\infty W(\omega, t) dt \right] \right], \quad (29)$$

где

$$U_{\alpha\alpha'}^{mkl n}(\vec{r}) = \frac{1}{\left| \vec{r} - \vec{r}_\alpha \right|^3 \left| \vec{r} - \vec{r}_{\alpha'} \right|^3} \times \left[\frac{1}{3} \left(\vec{\mu}_{\alpha, mk}, \vec{\mu}_{\alpha', ln} \right) + 3 \left(\vec{\mu}_{\alpha, mk}, e_{\alpha} \right) \left(\vec{\mu}_{\alpha', ln}, e_{\alpha'} \right) \left(e_{\alpha}, e_{\alpha'} \right) - \left(\vec{\mu}_{\alpha, mk}, e_{\alpha} \right) \left(\vec{\mu}_{\alpha', ln}, e_{\alpha} \right) - \left(\vec{\mu}_{\alpha, mk}, e_{\alpha} \right) \left(\vec{\mu}_{\alpha', ln}, e_{\alpha'} \right) \right], \quad (30)$$

$$\vec{e}_\alpha = \frac{\vec{r} - \vec{r}_\alpha}{|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|}, \quad (31)$$

$$W(\omega, t) = \Omega(\omega) \left[\mu_{01}^2(\omega) \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar|\omega_{nl}|}{kT}\right) - 1} \exp(it(-\omega_{ln} + \omega)) + \mu_{01}^2(\omega) \frac{\exp\left(\frac{\hbar|\omega_{nl}|}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{\hbar|\omega_{nl}|}{kT}\right) - 1} \exp(it(-\omega_{ln} - \omega)) \right] \quad (32)$$

С учетом того, что

$$\int_0^\infty \exp(it(-\omega_{ln} \pm \omega)) dt = \pi \delta(-\omega_{ln} \pm \omega), \quad (33)$$

где $\delta(x)$ – дельта-функция Дирака, двойное интегрирование (32) в (29) дает

$$\Gamma_{mkl}^+ = \frac{\pi \sum_{\alpha, \alpha'} I_{\alpha\alpha'}^{mkl}}{(4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar)^2} \Omega(|\omega_{nl}|) \mu_{01}(|\omega_{nl}|)^2 \times \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar|\omega_{nl}|}{kT}\right) - 1} + \Xi(\omega_{nl}) \right), \quad (34)$$

где

$$\Xi(\omega) = \begin{cases} 1, & \omega > 0 \\ 0, & \omega < 0. \end{cases} \quad (35)$$

Выражение для элементов тензора Γ^- получают аналогичным образом:

$$\Gamma_{mkl}^- = \frac{\pi \sum_{\alpha, \alpha'} I_{\alpha\alpha'}^{mkl}}{(4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar)^2} \Omega(|\omega_{mk}|) \mu_{01}(|\omega_{mk}|)^2 \times \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar|\omega_{mk}|}{kT}\right) - 1} + \Xi(\omega_{mk}) \right). \quad (36)$$

Полученные аналитические выражения удобны тем, что являются произведением двух сомножителей, один из которых связан с параметрами только наблюдаемой системы, другой – только термостата. Вся необходимая информация о термостате содержится в функции

$$J(\omega, T) = \Omega(\omega) \mu_{01}(\omega)^2 \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar|\omega_{nl}|}{kT}\right) - 1} + \Xi(\omega) \right), \quad (37)$$

и для определения ее вида нужно иметь информацию обо всех колебательных модах окружения. При большом количестве колебательных мод нецелесообразно задавать свойства каждой из них, для этого лучше использовать экспериментально определяемые величины. Поскольку в (37) входят дипольные моменты перехода, для определения вида функции $J(\omega, T)$ можно использовать спектры поглощения вещества, из которого состоит окружение (в данном случае – инфракрасные спектры).

Как известно, коэффициент поглощения вещества ϵ_{ab} для перехода из состояния a в состояние b на частоте ω_{ab} пропорционален силе осциллятора f_{ab} :

$$\epsilon_{ab} \sim f_{ab} = \left| \langle a | \vec{\mu} | b \rangle \right|^2 \omega_{ab}, \quad (38)$$

где $\vec{\mu}$ – оператор дипольного момента молекулы. Так как нами было принято, что все колебательные моды окружения являются гармоническими осцилляторами, то одной и той же частоте перехода могут соответствовать разные начальные и конечные колебательные состояния моды. Поэтому следует ввести больцманово распределение по колебательным уровням. Проведя статистическое усреднение, получим, что молярный коэффициент поглощения света с частотой ω данной колебательной моды (при любом начальном состоянии) пропорционален следующей величине:

$$\epsilon(\omega) \sim \mu_{01}(\omega)^2 \omega \left(1 + \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT_0}\right) \right), \quad (39)$$

где T_0 – температура регистрации спектра. Коэффициент поглощения белка на данной частоте равен

$$A(\omega) = C \mu_{01}(\omega)^2 \omega \Omega(\omega) \left(1 + \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT_0}\right) \right), \quad (40)$$

где $\Omega(\omega)$ – плотность колебательных мод с гармонической частотой ω , $\mu_{01}(\omega)$ – дипольный момент перехода моды из основного в первое возбужденное состояние, C – постоянный для данных условий регистрации спектра коэффициент. Полученное выражение схоже с выражением (37), из чего следует возможность прямого определения функции $J(\omega, T)$ по ИК-спектрам. Так как в (40) не определен коэффициент пропорциональности, для практического использования этого выражения следует выбрать в спектре одну, достаточно узкую и отдельно отстоящую, стандартную полосу поглощения и определять относительно нее все величины $\Omega(\omega) \mu_{01}(\omega)^2$.

Если окружение – белок, то наиболее подходящей является полоса, отвечающая валентным колебаниям связи C=O. Так как карбонильная группа встречается почти исключительно в амидной связи, ее свойства варьируют мало, а плотность практически равна количеству аминокислотных остатков в единице объема. Поскольку группы C=O в белке встречаются в основном лишь в амидных группировках, их количество, приходящееся на единицу объема белка, можно считать известным и равным количеству аминокислотных остатков – $\rho_{C=O}$. Поэтому

$$\rho_{C=O} = \int_0^{\infty} \Omega_{C=O}(\omega) d\omega = \int_0^{\infty} A_{C=O}(\omega) \left(C\mu_{C=O,01}^2(\omega) \omega \left(1 + \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2kT_0} \right) \right) \right)^{-1} d\omega, \quad (41)$$

где $\Omega_{C=O}(\omega)$ – распределение карбонильных групп по частотам, $A_{C=O}(\omega)$ – абсорбция света только карбонильными группами. Так как полоса поглощения $A_{C=O}(\omega)$ довольно узка, правую часть выражения (41) можно заменить следующим:

$$\int_0^{\infty} A_{C=O}(\omega) \left(C\mu_{C=O,01}^2(\omega) \omega \left(1 + \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2kT_0} \right) \right) \right)^{-1} d\omega = \left(C\mu_{C=O,01}^2 \omega_{C=O} \left(1 + \coth \left(\frac{\hbar\omega_{C=O}}{2kT_0} \right) \right) \right)^{-1} \int_0^{\infty} A_{C=O}(\omega) d\omega, \quad (42)$$

где $\mu_{C=O,01}$ – дипольный момент перехода моды C=O с основного на первый возбужденный колебательный уровень (здесь принято, что он не зависит от частоты), $\omega_{C=O}$ – частота, при которой поглощение света группой C=O максимально. Комбинируя (40), (41) и (42), получаем

$$\Omega(\omega) \mu_{01}(\omega)^2 = A(\omega) \frac{\mu_{C=O,01}^2 \rho_{C=O} \omega_{C=O} \left(1 + \coth \left(\frac{\hbar\omega_{C=O}}{2kT_0} \right) \right)}{\int_0^{\infty} A_{C=O}(\omega) d\omega \omega \left(1 + \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2kT_0} \right) \right)}. \quad (43)$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kodis G., Herrero C., Palacios R. et al. // J. Phys. Chem. B. 2004. **108**. P. 414.
2. Furutsu D., Satake A., Kobuke Y. // Inorg. Chem. 2005. **44**. P. 4460.
3. Katterle M., Prokhorenko V.I., Holzwarth A.R., Jesorka A. // Chem. Phys. Lett. 2007. **447**. P. 284.
4. Melkozernov A.N., Barber J., Blankenship R.E. // Biochem. 2006. **45**. P. 331.
5. Cramer W.A., Zhang H., Yan J. et al. // Biochem. 2004. **43**. P. 5921.
6. Cogdell R.J., Isaacs N.W., Freer A.A. et al. // FEBS Lett. 2003. **555**. P. 35.

Конечный результат в рамках сделанных предположений таков:

$$\Gamma_{mkl n}^+ = \frac{\pi \sum_{\alpha, \alpha'} I_{\alpha\alpha'}^{mkl n}}{(4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar)^2} \xi(|\omega_{nl}|, T_0) \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar|\omega_{nl}|}{kT}\right) - 1} + \Xi(\omega_{nl}) \right), \quad (44a)$$

$$\Gamma_{mkl n}^- = \frac{\pi \sum_{\alpha, \alpha'} I_{\alpha\alpha'}^{mkl n}}{(4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar)^2} \xi(|\omega_{mk}|, T_0) \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar|\omega_{mk}|}{kT}\right) - 1} + \Xi(\omega_{mk}) \right), \quad (44b)$$

где

$$\xi(\omega, T_0) = A(\omega) \frac{(\mu_{01}^{C=O})^2 \rho_{C=O} \omega_{C=O} \left(1 + \coth \left(\frac{\hbar\omega_{C=O}}{2kT_0} \right) \right)}{\int_0^{\infty} A_{C=O}(\omega) d\omega \omega \left(1 + \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2kT_0} \right) \right)}. \quad (45)$$

Формулы (44a), (44b) и (45) составляют основное содержание нашей модели. Каждый элемент тензора диссипации Γ^{\pm} выражается в виде произведения трех сомножителей, первый из которых зависит только от структуры системы хромофоров (их пространственного расположения и взаимной ориентации), второй и третий – от структуры белкового окружения, а третий – еще и от температуры всей системы.

Таким образом, на основе физически обоснованных предположений относительно структуры белкового окружения и природы его взаимодействия с хромофорами, мы определили элементы тензоров Γ^+ и Γ^- (44a, б), которые будут использованы для расчета динамики переноса энергии возбуждения в природных и модельных фотосистемах. Полученные выражения не содержат феноменологических параметров, а включают только экспериментально определяемые характеристики системы хромофоров в белковом окружении.

7. McDermott G., Prince S.M., Freer A.A. et al. // Nature. 1995. **374**. P. 517.
8. Savage H., Cyrklaff M., Montoya G. et al. // Structure. 1996. **4**. P. 243.
9. Koepeke J., Hu X., Muenke C. et al. // Structure. 1996. **4**. P. 581.
10. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. // J. Mol. Graph. 1996. **14**. No 1. P. 33.
11. Karrasch P., Bullough A., Ghosh R. // EMBO J. 1995. **14**. P. 631.
12. McLuskey K., Prince S.M., Cogdell R.J., Isaacs N.W. // Biochem. 2001. **40**. P. 8783.
13. Ricci M., Bradforth S.E., Jimenez R., Fleming G.R. // Chem. Phys. Lett. 1996. **259**. P. 381.
14. Ma Y.-Z., Cogdell R.J., Gillbro T. // J. Phys. Chem. B. 1997. **101**. P. 1087.
15. Jimenez R., Dikshit S.N., Bradforth S.E., Fleming G.R. // J. Phys. Chem. 1996. **100**. P. 6825.
16. Joo T., Jia Y., Yu J.-Y. et al. // J. Phys. Chem. 1996. **100**. P. 2399.
17. Pullerits T., Hess S., Herek J.L., Sundstrom V. // J. Phys. Chem. B. 1997. **101**. P. 10560.
18. Monshouwer R., de Zarate I.O., van Mourik F., van Grondelle R. // Chem. Phys. Lett. 1995. **246**. P. 341.
19. Nagarajan V., Parson W.W. // Biochem. 1997. **36**. P. 2300.
20. Bergstrom H., van Grondelle R., Sundstrom V. // FEBS Lett. 1989. **250**. P. 503.
21. Furster T. // Naturwissenschaften. 1946. **33**. P. 166.
22. Laible P.D., Knox R.S., Owens T.G. // J. Phys. Chem. B. 1998. **102**. P. 1641.
23. Ritz T., Park S., Schulten K. // J. Phys. Chem. B. 2001. **105**. P. 8259.
24. Weiss U. Quantum dissipative dynamics. Singapore, 1999. P. 5.
25. Блум К. Теория матрицы плотности и ее приложения. М., 1983. С. 12 (Blum K. Density matrix theory and applications. N.Y., 1981).
26. Kuhn O., Sundström V., Pullerits T. // Chem. Phys. 2002. **275**. P. 15.
27. Novoderezhkin V., van Grondelle R. // J. Phys. Chem. B. 2002. **106**. P. 6025.
28. Novoderezhkin V.I., Palacios M.A., van Amerongen H., van Grondelle R. // J. Phys. Chem. B. 2004. **108**. P. 10363.
29. Novoderezhkin V.I., Yakovlev A.G., van Grondelle R., Shuvalov V.A. // J. Phys. Chem. B. 2004. **108**. P. 7445.
30. Kuhn O., Sundstrom V. // J. Phys. Chem. B. 1997. **101**. P. 3432.

Поступила в редакцию 24.11.08

QUANTUM DYNAMICAL DESCRIPTION OF THE DISSIPATIVE ENERGY TRANSFER IN PHOTOSYSTEMS. 1. A MODEL OF INTERACTION BETWEEN CHROMOPHORES AND PROTEIN IN THE FRAMEWORK OF THE REDFIELD THEORY

Belov A.S., Eryomin V.V.

(Division of Physical Chemistry)

Within the context of the Redfield theory, a model, which describes dissipative dynamics of the excitation energy transfer within native and artificial light-harvesting complexes, is proposed. On basis of the dipole-dipole approximation for interaction between the chromophores and the protein, an analytical expression for the elements of Redfield tensor was obtained, which contains no fitting parameters. This expression takes account of the spatial arrangement of the molecules, their relative orientation and excitation energy, and also implies the dependence of the dissipation rate on the temperature of the protein and its physical properties.

Key words: *light-harvesting complex, photosynthetic antenna, chromophore, dissipation, density operator, Redfield theory.*

Сведения об авторах: Белов Александр Сергеевич – аспирант кафедры физической химии химического факультета МГУ (asbelov@list.ru); Еремин Вадим Владимирович – профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ, лаборатория молекулярной спектроскопии, докт. физ.-матем. наук (vv_er@mail.ru).