



004613445

Гл
На правах рукописи

ГЛЕБОВ ИЛЬЯ ОЛЕГОВИЧ

**КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПЕРЕНОСА
ЗАРЯДА В РЕАКЦИОННЫХ ЦЕНТРАХ
ФОТОСИНТЕЗА**

02.00.17 - Математическая и квантовая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2010

18 НОЯ 2010

Работа выполнена в Лаборатории молекулярной спектроскопии Кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор
Еремин Вадим Владимирович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Лундин Андрей Арнольдович,
кандидат физико-математических наук
Красильников Павел Михайлович

Ведущая организация: Волгоградский Государственный
Университет

Защита состоится «2» декабря 2010 года в 15-00 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.50 по химическим и физико-математическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, Химический факультет МГУ, ауд. 446

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат диссертации размещён на сайте Химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова: www.chem.msu.ru.

Автореферат разослан «01 » ноября 2010 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.50 ,
кандидат химических наук



Матушкина Н. Н.

Актуальность работы: В последние годы интерес исследователей, занимающихся изучением сверхбыстрых процессов в фемтосекундном диапазоне, заметно сместился в сторону элементарных биохимических реакций, протекающих под действием света. В основе многих биологических процессов лежат изменения, происходящие в структуре белков или нуклеиновых кислот за время порядка сотен фемтосекунд. К таким процессам относятся, в первую очередь, элементарные стадии переноса энергии при фотосинтезе, перенос электронов в белках и нуклеиновых кислотах, реакции фотонизомеризации в белковых комплексах. Строение биологических систем оптимизировано для выполнения их функций, поэтому элементарные реакции в них протекают быстрее и с более высоким выходом, чем аналогичные реакции в растворах.

Высокая эффективность биологических систем связана со сложностью их организации. Несмотря на то, что для особо быстрых процессов (менее 1 пс) обычно бывает возможным выделить одну координату реакции, что сильно упрощает теоретическое рассмотрение, в общем случае при рассмотрении динамики приходится учитывать влияние белкового окружения, которое выражается в диссипации колебательной энергии системы и, в конечном счете, релаксации в равновесное состояние. В биологических системах диссипация энергии может играть положительную роль: например, при поглощении энергии фотосинтетическим антенным комплексом диссипация не допускает “перегрева” и разрушения антенны.

В ряде теоретических работ проводился численный анализ колебательной динамики в многоуровневых системах с диссипацией. Так, на примере модельных систем изучено влияние параметров электронных состояний и белкового окружения (термостата) на динамику электронных переходов. Для реальных систем, например реакционного центра фотосинтеза у некоторых бактерий, численные решения уравнений квантовой теории диссипации в сочетании с экспериментальными данными по временным спектрам поглощения и вынужденного излучения позволяют определить параметры электронных состояний, участвующих в биохимических реакциях. Однако подобные расчеты имеют модельный характер и не дают ответа на вопрос о том, как связаны параметры колебательной релаксации со структурой белкового окружения. Изучению этой проблемы посвящена настоящая работа.

Цели работы

В рамках настоящей работы преследовались следующие цели:

- 1) Исследовать влияние колебательной релаксации на скорость и эффективность переноса электрона в реакционных центрах фотосинтетических бактерий.
- 2) Построить модели, позволяющие связать параметры релаксации со структурой белкового окружения.
- 3) Охарактеризовать в рамках разработанных моделей динамику переноса электрона в реакционных центрах фотосинтеза пурпурных бактерий.

Научная новизна работы

В работе впервые применен подход, позволяющий рассчитывать параметры взаимодействия реакционной системы с термостатом по данным о структуре белкового окружения. Новизна подходов определяется: 1) комплексным рассмотрением проблемы, соединяющим физико-химические и квантово-механические методы; 2) последовательным учетом диссипации электронной энергии в белковое окружение на каждой элементарной стадии; 3) объединением аналитических моделей, имеющих ясный физико-химический смысл и качественно связывающих структурные параметры фотосистем с динамическими, и численных расчетов, позволяющих учесть тонкие детали структуры и достичь количественного согласия с экспериментальными данными по временам отдельных стадий переноса энергии; 4) комплексным использованием современных методов квантовой химии, квантовой теории диссипации и химической кинетики.

Практическое значение работы

Работа направлена на построение моделей для описания динамики переноса электрона в реакционных центрах природных фотосистем, исследование закономерностей «структура-свойство» для этих фотосистем и дизайн искусственных фотосистем со свойствами, близкими к природным.

Основным результатом работы является разработка моделей, достоверно описывающих процессы переноса заряда в биохимических системах и влияние их структурных, электронных и динамических параметров на эффективность и селективность фотохимических преобразований. Полученные в работе результаты могут

быть использованы в поисковых работах, направленных на конструирование как молекулярных, так и макроскопических высокоэффективных преобразователей световой энергии.

Апробация работы

Основные результаты работы были изложены в 16 печатных работах, в том числе 6 статьях и 10 тезисах докладов. Отдельные результаты работы были представлены в докладах на Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов” (Россия, Москва) в 2006, 2007, 2008, 2009 годах; XXIII, XXIV, XXV Симпозиумах по химической кинетике (Россия, Подмосковье), Международной конференции «Динамика и структура в физике и химии» 2009, XV симпозиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения «Highrus-2006», Международной конференции The International Conference on Nano/Molecular Photochemistry and Nanomaterials for Green Energy Development [Solar'10]

Структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка использованной литературы из 87 наименований. Работа изложена на 108 страницах, включает 32 рисунка, 4 таблицы и приложение.

Содержание работы

Глава 1 представляет собой обзор литературных данных.

В первой части главы представлены данные по структуре фотосистемы пурпурных бактерий и строению ее реакционного центра (РЦ). Подробно рассмотрен механизм переноса электрона в РЦ, приведены фемтосекундные спектры, характеризующие динамику первичного переноса электрона. Особое внимание уделено влиянию различных модификаций белкового окружения на скорость и селективность переноса электрона в РЦ фотосинтеза.

Во второй части рассмотрены искусственные аналоги природных РЦ. Их возможные структуры сопоставлены с природными аналогами. Показана важность

исследований биологических фотоаккумулирующих систем для создания молекулярных устройств для фотовольтаики и искусственного фотосинтеза.

В третьей части рассмотрены теоретические методы описания динамики сверхбыстрых реакций в биологических системах. Основной упор сделан на учет колебательной релаксации при моделировании этих реакций. Рассмотрена теория Редфилда, описаны ее основные приближения, и приведены доказательства применимости теории Редфилда к описанию данных процессов. Сделан вывод о том, что в рамках этой теории до сих пор не предложены модели, учитывающие явным образом структуру белкового окружения.

Глава 2 посвящена аналитическому решению уравнений Редфилда. Выявленные в ней закономерности позволяют более наглядно объяснить результаты численных расчетов, описанных в последующих главах.

Рассмотрена релаксация энергии и когерентности в изолированном электронном состоянии. Колебания ядер описываются потенциалом одномерного гармонического осциллятора. Найдены замкнутые выражения для элементов тензора Редфилда, что позволило получить аналитические выражения для таких характеристик системы, как временная зависимость средней колебательной энергии, начальная скорость потери когерентности и равновесные значения элементов редуцированной матрицы плотности.

Полный гамильтониан выражается как сумма гамильтонианов колебательной системы (S), термостата (B) и взаимодействия между ними (SB):

$$H = H_S + H_B + H_{SB} \quad (1)$$

Влияние системы на термостат считаем пренебрежимо малым, поэтому гамильтониан термостата далее не фигурирует.

В простейшем приближении гамильтониан взаимодействия линейно зависит от координат термостата:

$$H_{SB} = \hbar \sum_q g_q (b^+ a_q + b a_q^+), \quad (2)$$

где b^+ , b , a_q^+ , a_q – операторы рождения и уничтожения, соответствующие системе, и термостату соответственно, g_q – коэффициенты, которые описываются спектральной функцией:

$$J(\omega) = 2\pi \sum_q g_q^2 \delta(\omega - \omega_q), \quad (3)$$

ω_q – частота q -го колебания термостата. В случае термостата, содержащего большое число колебательных мод, спектральную функцию можно считать непрерывной. Обычно для нее принимают следующую форму:

$$J(\omega) = \eta \omega \exp\left(-\frac{\omega}{\omega_c}\right), \quad (4)$$

где η – амплитуда взаимодействия, ω_c – характеристическая частота термостата.

В качестве начальной волновой функции выбираем гауссов волновой пакет, который образуется при возбуждении системы импульсным источником света. Основные управляющие параметры в этой модели можно разбить на три категории: 1) характеристики взаимодействия с термостатом: η и ω_c ; 2) параметры начального состояния: центр и пространственная ширина σ волновой функции; 3) температура.

С помощью аналитических выкладок найдено, что зависимость энергии от времени имеет экспоненциально затухающий характер:

$$E(t) = E_{\text{равн}} + [E_0 - E_{\text{равн}}] \exp(-J(\omega)t) \quad (5)$$

где E_0 – исходная энергия волнового пакета, $E_{\text{равн}} = \omega \left(\exp\left(\frac{\omega}{kT}\right) - 1 \right)^{-1} + \frac{\omega}{2}$ – равновесная энергия, ω – частота гармонического осциллятора.

Константа скорости уменьшения энергии – одна и та же для всех волновых пакетов: она не зависит от начального состояния и температуры, а определяется только значением спектральной функции термостата $J(\omega)$ при частоте, равной частоте осциллятора, характеризующего электронное состояние. При $t \rightarrow \infty$ энергия стремится к равновесному значению $E_{\text{равн}}$, которое уже зависит от температуры.

В качестве критерия, описывающего степень когерентности колебательного движения, мы выбрали след проекции матрицы плотности на когерентно движущийся волновой пакет:

$$K(t) = \text{Tr}(\rho(t) |\Psi_{\text{кор}}(t)\rangle \langle \Psi_{\text{кор}}(t)|) = \langle \Psi_{\text{кор}}(t) | \rho(t) | \Psi_{\text{кор}}(t) \rangle = \sum_{jk} c_j^* c_k \exp(i\omega_{jk}t) \rho_{jk}(t), \quad (6)$$

где коэффициенты c_j описывают спектральный состав исходного волнового пакета, $\omega_{jk} = (E_j - E_k)$. Такой выбор оправдан тем, что в отсутствие диссипации $\rho(t) = |\Psi_{\text{кор}}(t)\rangle \langle \Psi_{\text{кор}}(t)|$ и степень когерентности тождественно равна 1 в любой момент времени.

Для данной модели можно аналитически оценить начальную скорость потери когерентности:

$$\left. \frac{dK}{dt} \right|_{t=0} = -J(\omega)(1 + 2n(\omega)) \frac{1}{4} \left(\sigma\omega + \frac{1}{\sigma\omega} \right) + J(\omega)/2. \quad (7)$$

Зависимость $K'(0)$ от температуры определяется функцией $n(\omega) = \left(\exp\left(\frac{\omega}{kT}\right) - 1 \right)^{-1}$. При увеличении температуры $n(\omega)$ возрастает, следовательно, увеличивается и начальная скорость потери когерентности.

В произвольный момент времени степень когерентности колебательного движения (6) для этой модели можно рассчитать только численно. Результаты представлены на рисунках 1 и 2.

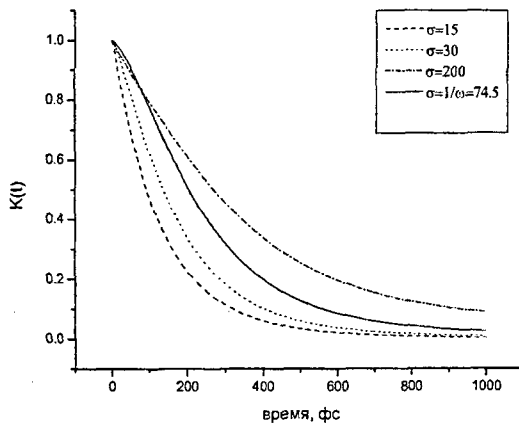


Рис. 1. Зависимость степени когерентности от времени для волновых пакетов различной пространственной ширины σ . Ширина $\sigma = 1/\omega$ соответствует когерентному состоянию. Остальные параметры модели: $\omega_c = 0.0138$ эВ, $\eta = 0.5$, $T = 115$ К

На рисунке 1 сравнивается скорость потери когерентности для волновых пакетов с различной исходной пространственной шириной. Из рисунка видно, что хотя вначале медленнее всего теряет когерентность волновой пакет с шириной $\sigma = 1 / \omega$ (т.е., когерентное состояние), по прошествии некоторого времени наибольшая степень когерентности наблюдается у широкого ($\sigma = 200$), то есть пространственно делокализованного пакета.

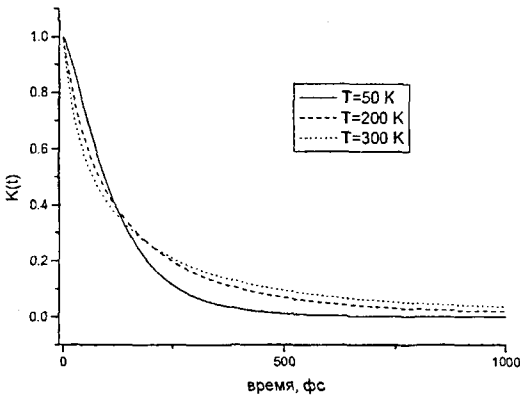


Рис. 2. Зависимость степени когерентности от времени для различных температур термостата. Остальные параметры модели: $\sigma = 15$, $\omega_c = 0.0138$ эВ, $\eta = 0.5$

На рисунке 2 сравнивается динамика потери когерентности для фиксированного исходного волнового пакета при разных температурах термостата. Видно, что при увеличении температуры начальная скорость потери когерентности растет (в соответствии с (7)), но по прошествии некоторого времени (150-200 фс) степень когерентности будет наименьшей уже при низкой температуре.

Система уравнений на элементы матрицы плотности (σ) является линейной, поэтому ее решение можно записать в виде:

$$\sigma_{ii}(t) = \sigma_{ii}(\infty) + \sum_j c_{ij} e^{-k_j t} \quad (8)$$

где все k_j ($j = 1, \dots, \infty$) – некоторые положительные числа; это следует из действительности диагональных элементов матрицы плотности и существования предель-

ных значений $\sigma_{ii}(\infty)$. Выполнив линейное преобразование диагональных элементов $\sigma_{ii}(t)$, для каждого числа k_j можно перейти к одноэкспоненциальной зависимости:

$$\sum_i d_{ij} \sigma_{ii}(t) = C e^{-k_j t} \quad (9)$$

и представить эту функцию как среднее значение некоторого оператора, коммутирующего с гамильтонианом системы:

$$\langle \mathbf{D}_j \rangle(t) = \sum_i d_{ij} \sigma_{ii}(t) = \text{tr}(\mathbf{D}_j \cdot \boldsymbol{\sigma}) \quad (10)$$

$$\mathbf{D}_j = \sum_i d_{ij} |i\rangle \langle i|$$

где $|i\rangle$ – собственные вектора гамильтониана системы. Следовательно, задача нахождения функций вида (8) может быть переформулирована как задача поиска операторов, релаксация средних значений которых имеет одноэкспоненциальный характер:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{D}_j \rangle(t) &= e^{-k_j t} \langle \mathbf{D}_j \rangle(0) \\ \frac{d}{dt} \langle \mathbf{D}_j \rangle &= -k_j \langle \mathbf{D}_j \rangle \end{aligned} \quad (11)$$

В работе найдены числа k_n и времена релаксации τ_n :

$$\begin{aligned} k_n &= nJ(\omega) \\ \tau_n &= \frac{1}{k_n} = \frac{1}{nJ(\omega)} = \frac{\tau_1}{n} \end{aligned} \quad (12)$$

и выведена рекуррентная формула для операторов \mathbf{D}_j :

$$\mathbf{D}_{j+1} = \mathbf{X}_T^* \mathbf{D}_j \mathbf{Y}_T + \mathbf{Y}_T^* \mathbf{D}_j \mathbf{X}_T + j^2 [\mathbf{Y}_T, \mathbf{X}_T]^2 \mathbf{D}_{j-1} \quad (13)$$

где два первых оператора имеют вид:

$$\mathbf{D}_0 = \mathbf{1} \quad (14)$$

$$\mathbf{D}_1 = \mathbf{X}_T^* \mathbf{Y}_T + \mathbf{Y}_T^* \mathbf{X}_T. \quad (15)$$

Операторы \mathbf{X}_T и \mathbf{Y}_T получают линейным преобразованием операторов рождения и уничтожения:

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_T &= \sqrt{1+n(\omega, T)} b + \sqrt{n(\omega, T)} b^* \\ \mathbf{Y}_T &= \sqrt{1+n(\omega, T)} b - \sqrt{n(\omega, T)} b^* \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_T^* &= \sqrt{1+n(\omega, T)} b^* + \sqrt{n(\omega, T)} b \\ \mathbf{Y}_T^* &= \sqrt{1+n(\omega, T)} b^* - \sqrt{n(\omega, T)} b \end{aligned} \quad (17)$$

Таким образом, мы показали, как не решая систему уравнений Редфилда для диагональных элементов редуцированной матрицы плотности можно описать динамику диссипации в гармоническом осцилляторе, линейно связанном с термостатом.

В главе 3 проведен численный анализ диссипативной колебательной динамики в двухуровневой одномерной системе. В расчетах использована область параметров, соответствующая экспериментальным данным для переноса электрона в модифицированном РЦ фотосинтетических бактерий. Здесь рассматривается колебательная динамика в системе двух электронных состояний, взаимодействующих между собой и находящихся в тепловом окружении. Поверхности потенциальной энергии, соответствующие отдельным адиабатическим электронным состояниям, описываются гармоническими осцилляторами. Основной рассматриваемой проблемой является влияние параметров термостата и его взаимодействия с системой на динамику колебательной релаксации.

Гамильтониан колебательной системы описывается как сумма потенциалов отдельных состояний и их взаимодействия. Мы использовали приближение постоянного взаимодействия между состояниями (аналог приближения Кондола):

$$H_S = |1\rangle h_{\text{vib}1} \langle 1| + |2\rangle h_{\text{vib}2} \langle 2| + \frac{1}{2} (|1\rangle V \langle 2| + |2\rangle V \langle 1|) \quad (18)$$

где $|1\rangle$ и $|2\rangle$ обозначают адиабатические электронные состояния, $h_{\text{vib},i} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + U_i(x)$ – колебательный гамильтониан для i -го состояния, V – потенциал неадиабатического взаимодействия.

Исходное состояние возбужденной системы считается чистым, т.е. его матрица плотности имеет вид:

$$\rho = |\Psi\rangle \langle \Psi| \quad (19)$$

где Ψ – исходный колебательный волновой пакет. Поскольку первоначальное возбуждение проводится с помощью сверхкороткого лазерного импульса, волновой пакет (Ψ) можно считать гауссовым. Волновой пакет формируется в первом возбужденном состоянии (состоянии с неразделенными зарядами).

Временная эволюция редуцированной матрицы плотности рассчитывалась по уравнению:

$$\frac{d}{dt} \rho_{\mu\nu}(t) = -i\omega_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}(t) + \sum_{\kappa\lambda} R_{\mu\nu\kappa\lambda} \rho_{\kappa\lambda}(t), \quad (20)$$

элементы тензора R определялись с учетом формы гамильтониана взаимодействия H_{SB} (см. ниже). Система уравнений (20) решалась численно с помощью метода Рунге-Кутты 4-го порядка.

Для системы двух состояний можно задать две спектральные функции (3) термостата, соответствующие его взаимодействию с отдельными электронными состояниями:

В работе мы рассмотрели два случая взаимодействия с термостатом:

1) неселективный термостат, который одинаково действует на систему в обоих состояниях:

$$H_{SB} = |1\rangle \langle 1| \sum_q g_q (b_1^+ a_q + b_1 a_q^*) + |2\rangle \langle 2| \sum_q g_q (b_2^+ a_q + b_2 a_q^*) \quad (21)$$

$$J_1(\omega) = J_2(\omega) = 2\pi \sum_q g_q^2 \delta(\omega - \omega_q) = J(\omega) \quad (22)$$

Это приближение обоснованно, когда свойства начального и конечного состояний отличаются незначительно.

2) селективный термостат, взаимодействующий только с продуктом реакции (вторым состоянием):

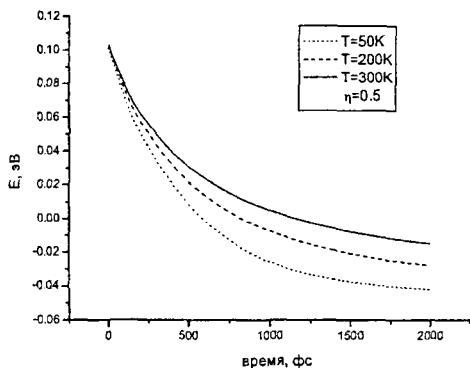
$$H_{SB} = |2\rangle \langle 2| \sum_q g_q (b_2^+ a_q + b_2 a_q^*) \quad (23)$$

$$J_2(\omega) = 2\pi \sum_q g_q^2 \delta(\omega - \omega_q) = J(\omega) \quad (24)$$

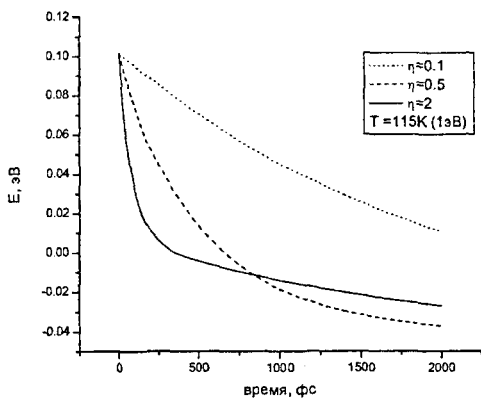
Это приближение физически обоснованно для реакций переноса электрона, когда окружение является полярным и, следовательно, взаимодействует с конечным состоянием, обладающим дипольным моментом из-за разделения зарядов, намного сильнее. В этом случае взаимодействие начального состояния с термостатом можно считать пренебрежимо малым.

Спектральная функция $J(\omega)$ для обоих вариантов взаимодействия считается омической с экспоненциальным срезом (4), что позволяет снизить число варьируемых параметров до двух: амплитуды взаимодействия η и характеристической частоты термостата ω_c .

На рисунке 3 представлены результаты расчета колебательной энергии как функции времени при различных значениях температуры и интенсивности взаимодействия η (для модели неселективного термостата).



а)



б)

Рис. 3. Влияние а) температуры, б) интенсивности взаимодействия η на зависимость колебательной энергии от времени (для модели неселективного термостата)

Из рисунка 3а видно, что скорость диссипации колебательной энергии в окружение падает с увеличением температуры, а предельное (равновесное) значение энергии возрастает. Полученные временные зависимости хорошо аппроксимируются экспоненциальной функцией:

$$E(t) = [E(0) - E(\infty)] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + E(\infty). \quad (25)$$

Зависимость характеристического времени τ от температуры представлена в табл. 1. При сильном взаимодействии с термостатом зависимость энергии от времени становится более сложной.

Таблица 1. Характеристические времена диссипации энергии при разных температурах

T, K	τ , фс	
	Модель I	Модель II
50	500	2500
200	560	4400
300	580	6300

Начальная скорость диссипации увеличивается с ростом интенсивности взаимодействия (рис. 3б). Это – вполне естественный результат. Однако, при очень сильном взаимодействии ($\eta = 2$) скорость потери энергии резко замедляется и, начиная с какого-то времени, средняя колебательная энергия превышает значение, характерное для системы с меньшей амплитудой взаимодействия.

Результаты расчета заселенности второго электронного состояния (продукта) как функции времени при различных значениях температуры и интенсивности взаимодействия η представлены на рисунке 4.

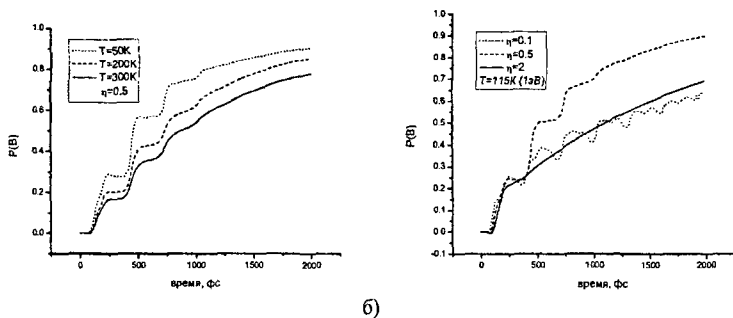


Рис. 4. Влияние а) температуры, б) интенсивности взаимодействия η на зависимость заселенности продукта от времени (для модели неселективного термостата)

Во всех случаях, за исключением сильного взаимодействия с термостатом, зависимость заселенности от времени имеет ступенчатый характер. Накопление продукта или уменьшение его заселенности происходят, когда система находится в области квазипересечения электронных термов. Из рисунка 4а видно, что вероятности перехода и заселенность продукта реакции с увеличением температуры падают.

Зависимости характеристик системы от времени при различных значениях температуры для модели селективного термостата представлены на рисунке 5.

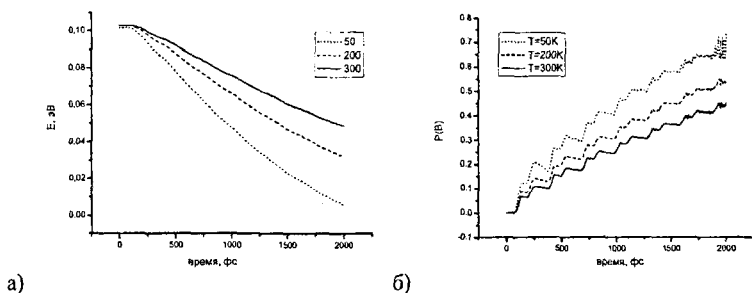


Рис. 5. Зависимость средней энергии системы и заселенности продукта переноса электрона от времени (модель селективного термостата) для различных температур ($\eta = 0.5$, $\omega_c = 0.0138$ эВ)

Из рисунка 5 видно, что после некоторого индукционного периода, равного времени движения волнового пакета до области взаимодействия электронных состояний, энергия монотонно уменьшается. Спад энергии достаточно хорошо (по прошествии индукционного периода) описывается экспоненциальной зависимостью (26), параметры экспоненты приведены в табл. 1. Обращает на себя внимание тот факт, что спад – значительно более медленный, чем для модели I, где с термостатом взаимодействуют оба состояния. Как и в модели I, скорость диссипации энергии в окружение падает с увеличением температуры.

Полученные в ходе работы результаты показывают, что теория Редфилда применима для описания процессов, происходящих в реакции переноса электрона в РЦ фотосинтетических бактерий. С ее помощью выявлены следующие закономерности во влиянии управляющих параметров на систему:

- увеличение температуры приводит к снижению вероятности перехода между состояниями и уменьшению скорости потери энергии.

- зависимость энергии от амплитуды взаимодействия имеет, начиная с некоторого времени, немонотонный характер, что может быть объяснено наличием двух факторов – увеличения скорости переноса энергии к термостату и снижения вероятности перехода между электронными состояниями.

Специфическими свойствами модели, в которой с термостатом взаимодействует только продукт реакции, являются индукционный период во временной зависимости колебательной энергии, и наличие осцилляций заселенности на всем исследуемом временном интервале.

В главе 4, имеющей центральный характер, построена модель, позволяющая рассчитывать параметры взаимодействия реакционной системы с белковым окружением исходя из экспериментальных данных о геометрическом строении белка.

Так, основным вопросом, не разрешенным в рамках теории Редфилда, является конкретная форма гамильтониана взаимодействия. Некоторые простые пути его описания заключаются в рассмотрении взаимодействий отдельных мод системы и термостата в линейном приближении (2).

Рассмотрим общий гамильтониан системы РЦ-белок:

$$H = \sum_{n=a,A,i,l} \frac{p_n^2}{2m_n} + \sum_{n,m=0,A,i,l} \frac{q_n q_m}{|\vec{r}_n - \vec{r}_m|}, \quad (26)$$

где p_n – оператор импульса частицы, r_n – радиус вектор, q_n – заряд; суммирование проводится по ядрам (a) и электронам (i) реакционной системы, а также по ядрам (A) и электронам (l) белка. Общий гамильтониан может быть представлен в виде суммы гамильтонианов белка и реакционной системы, а также взаимодействия между ними:

$$H = H_S + H_B + H_{SB} \quad (27)$$

Далее принимается ряд физически обоснованных допущений:

- а) температура недостаточна для возбуждения электронной структуры
- б) энергии переходов между основным и возбужденными состояниями белка велики по сравнению с энергиями допустимых переходов в реакционной системе.

в) электронная плотность локализована в окрестности ядра и движется одновременно с ним, при этом вместо заряда ядра используется его эффективное значение.

В работе на основе этих допущений получено следующее выражение для H_{SB} :

$$H_{SB} = \sum_{a,A} \frac{q_a q'_A}{|\bar{r}_a - \bar{r}_A|} \quad (28)$$

Далее мы будем отталкиваться от него для построения спектральной функции в билинейном приближении (2). Если мы выбираем одну координату r_r реакции в системе, то оператор взаимодействия система-термостат примет вид:

$$H_{SB} = \sum_N g_N r_N r_r, \quad (29)$$

где

$$g_N = \frac{\partial^2 H_{SB}}{\partial r_N \partial r_r} = \sum_a c_{r,a} \frac{\partial^2 H_{SB}}{\partial r_N \partial r_a}, \quad (30)$$

$c_{r,a}$ – коэффициенты перехода от координат атомов системы к координате реакции.

Следовательно, спектральная функция примет вид:

$$J(\omega) = 2\pi \sum_N g_N^2 \delta(\omega - \omega_N) = \sum_N 2\pi \left[\frac{\partial^2 H_{SB}}{\partial r_N \partial r_r} \right]^2 \delta(\omega - \omega_N) \quad (31)$$

Тем самым описанная процедура позволяет рассчитывать спектральную функцию $J(\omega)$ по геометрическому строению и набору нормальных мод белка а также направлению координаты реакции.

Данный метод был применен для расчета спектральной функции РЦ бактерий *Rhodobacter sphaeroides* (структура – в PDB ID 1K6L, разрешение 3.10 Å). Добавление атомов водорода к белковой части молекулы и к остаткам бактериохлорофилла (BCl) проводили, базируясь на структуре BCl, приведенной в базе данных лигандов PDB. Заряды на атомах были определены в соответствии с силовым полем OPLSAA. Минимизация энергии макромолекулы проводилась в том же силовом поле по методу l-bfgs. На основе полученной структуры были рассчитаны первые 850 нормальных мод белка. Расчеты проводились с помощью пакета программ GROMACS.

В качестве координаты реакции для расчета спектральной функции была взята вращательная координата воды, находящейся между донором (P) и акцепто-

ром электрона (В). Чтобы учесть изменение структуры после реакции переноса электрона были проведены расчеты для исходной и конечной геометрии (см. рис. 6).

Также в работе ставилась задача сравнить перенос электрона по активной ветви А (от Р к В_А и далее) и гипотетический перенос по неактивной ветви В (от Р к В_В и далее). Таким образом были проведены расчеты для четырех случаев:

- вращение воды, находящейся между Р и В_А и связанной водородной связью как с гистидином, так и с бактериохлорофиллом (до переноса электрона) – координата a_0 ;
- вращение воды, находящейся между Р и В_А и связанной водородной связью только с ближайшим гистидином (после переноса) – координата a_{CT} ;
- вращение воды, находящейся между Р и В_В, и связанной водородной связью как с гистидином, так и с бактериохлорофиллом (до переноса электрона) – координата b_0 ;
- вращение воды, находящейся между Р и В_А и связанной водородной связью только с ближайшим гистидином (после переноса) – координата b_{CT} ;

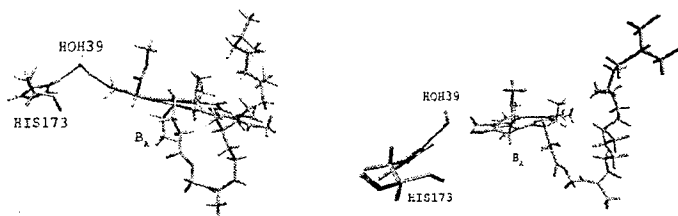


Рис. 6. Образование водой водородных связей (показаны пунктиром) до (слева) и после (справа) разделения зарядов. Изображение построено по данным статьи с помощью программы VMD

Зависимости коэффициентов g^2 от частоты нормальной моды белка для первого и третьего случаев показаны на рисунке 7. Из приведенных рисунков видно, что интенсивность взаимодействия реакционной системы с белковым окружением сильно различается при движении по различным координатам реакции. Так, при переносе электрона по ветви А интенсивности взаимодействия до переноса элек-

трона и после переноса электрона различаются на три порядка, что говорит о быстрой релаксации энергии в состоянии с разделенными зарядами. При этом в исходном состоянии, до разделения заряда, скорость релаксации значительно ниже, что делает возможным когерентное протекание процесса переноса электрона. Для переноса по ветви В интенсивность взаимодействия до переноса электрона на три порядка величины больше чем по ветви А, а после переноса они примерно равны. Это говорит о том, что скорость диссипации энергии колебательного движения, связанного с переносом электрона по ветви В, примерно в тысячу раз больше, чем по ветви А, в результате чего система может не успеть достичь пужной конфигурации для переноса по ветви В в данном направлении. Этим, по нашему мнению, и вызвана асимметрия между двумя ветвями переноса электрона.

В рамках описанной модели нами были проведены расчеты динамики переноса электрона с параметрами модели, соответствующими переносу в РЦ пурпурных бактерий. Однако набор параметров, доступных по литературным данным и полученных с помощью стандартных методик, не является полным. Так, не были определены потенциал неадиабатического взаимодействия и расстояние между локальными минимумами поверхности потенциальной энергии.

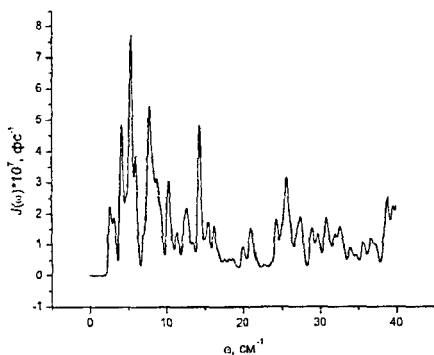


Рис. 7-а. Спектральная функция $J(\omega)$ для переноса по ветви А в первом электронном состоянии

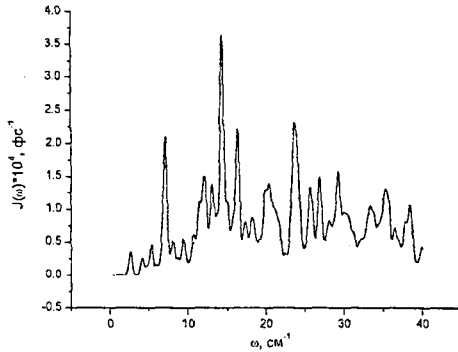


Рис. 7-б. Спектральная функция $J(\omega)$ для переноса по ветви В в первом электронном состоянии

По этой причине был проведен ряд расчетов со спектральными функциями ветви А и ветви В для разных областей параметров. В ходе этих расчетов было выявлено два различных варианта соотношения между скоростью переноса по ветви А и В. В первом случае, когда энергия колебательного движения выше энергии точки пересечения ИПЭ (энергии активации), динамика переноса практически одинакова для обоих состояний (см. рис. 8). Заселенность второго состояния (с разделенными зарядами) несколько выше для ветви В, т.к. для нее происходит более быстрая диссипация энергии, что приводит к увеличению вероятности перехода согласно уравнению Ландау-Зинера.

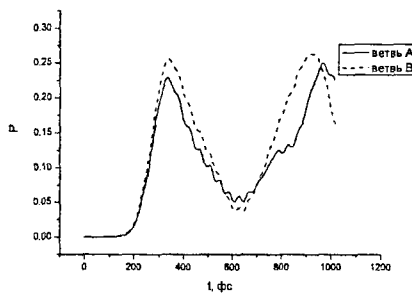


Рис. 8. Динамика переноса электрона для надбарьерного случая

В случае, когда минимумы энергии для первого и второго состояний находятся далеко друг от друга (что должно наблюдаться в реальном РЦ), энергия активации оказывается довольно высокой и переход между состояниями происходит в туннельном режиме. В этом случае более быстрая диссипация энергии приводит к снижению вероятности переноса. Это можно видеть на рисунке 9, где для ветви В заселенность второго состояния намного ниже, чем для ветви А. Это наглядно демонстрирует наблюдаемую в эксперименте асимметрию в различных ветвях переноса электрона.

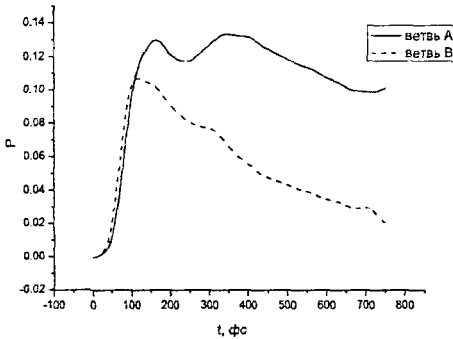


Рис. 9. Динамика переноса электрона для туннельного случая

Выводы:

1) Предложен ряд моделей "система-термостат", позволяющих описать в рамках теории Редфилда влияние колебательной релаксации на динамику первичного переноса электрона в реакционных центрах фотосинтеза.

2) Изучена динамика колебательной релаксации изолированного электронного состояния. Использована модель "гармонический осциллятор, линейно взаимодействующий с термостатом". Аналитически показано, что зависимость средней колебательной энергии от времени имеет экспоненциальный характер. Найдено явное выражение для начальной скорости потери когерентности.

3) Предложена методика представления временных характеристик релаксирующей системы через операторы, соответствующие экспоненциально убывающим наблюдаемым. Для этих операторов получена рекуррентная формула, и определен спектр констант затухания.

4) Предложена модель двух взаимодействующих diabатических электронных состояний, которая позволяет описать влияние белкового окружения на реакцию переноса заряда в биохимических системах. Выявлена зависимость характера колебательной динамики в диссипативной системе от температуры и интенсивности взаимодействия с термостатом.

5) Предложена модель, позволяющая рассчитывать параметры взаимодействия реакционной системы с белковым окружением, исходя из структуры белка. С помощью данной модели численно рассчитана динамика первичного переноса электрона в РЦ пурпурных бактерий *Rh. sphaeroides* по двум конкурирующим ветвям (А и В). Высказано предположение, что селективность переноса электрона по ветви А может быть вызвана асимметрией взаимодействия донора и акцептора электрона с белковым окружением.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. В.В. Еремин, И.О. Глебов, С.С. Разоренова, А.С. Белов, И.И. Юрков. Модель фемтосекундной динамики переноса электрона в модифицированном реакционном центре фотосинтеза: квантовый, классический и кинетический анализ. // *Ж. физ. химии*. 2006. Т. 80. № 7. С. 1219–1226.
2. В.В. Еремин, И.О. Глебов. Скорость потери энергии и когерентности в одномерной колебательной системе, взаимодействующей с термостатом. // *Теор. и мат. физика*. 2007. Т. 153. № 1. С. 130–144.
3. И.О. Глебов, В.В. Еремин. Влияние диссипации на колебательную динамику в системе двух взаимодействующих электронных состояний. // *Ж. физ. химии*. 2008. Т. 82. № 4. С. 684–689.
4. И.О. Глебов, В.В. Еремин. Новая форма уравнения Редфилда для диссипативных систем, связанная с матрицей корреляционных функций. // *Теор. и мат. физика*. 2009. Т. 161. №1. С. 83–94.

5. И.О. Глебов, В.В. Еремин. Экспоненциально затухающие операторы для гармонического осциллятора, линейно связанного с термостатом. // Теор. и мат. физика. 2010. Т. 162. №2. С. 243–253.
6. В.В. Еремин, И.О. Глебов, А.С. Белов. Квантовая теория открытых систем и ее применение к биохимическим процессам. // Вестник БашГУ. 2009. Т. 14. №4. С. 1318-1327.
7. Glebov I.O., Eremin V.V. The influence of vibrational relaxation on femtosecond dynamics of electron transfer in the reaction centers of photosynthetic bacteria. *XV Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy "HighRus-2006": Abstracts of Reports*. Tomsk. 2006. P. 111.
8. С.С. Разоренова, И.О. Глебов. Моделирование переноса электрона в модифицированных реакционных центрах бактерий. *XXIII Всероссийская школа-симпозиум молодых ученых по химической кинетике. Программа и тезисы. 2005*. С. 60.
9. И.О. Глебов, В.В. Еремин. Фемтосекундная динамика переноса электрона в реакционном центре фотосинтеза с учетом диссипации. *XXIV Всероссийская школа-симпозиум молодых ученых по химической кинетике. Программа и тезисы. 2006*. С. 25.
10. И.О. Глебов, В.В. Еремин. Релаксация энергии и потеря когерентности колебательного движения в гармоническом осцилляторе, взаимодействующем с термостатом. *XXV Всероссийская школа-симпозиум молодых ученых по химической кинетике. Программа и тезисы. 2007*. С. 14.
11. И.О. Глебов. Влияние колебательной релаксации на фемтосекундную динамику переноса электрона в реакционном центре фотосинтеза. *Материалы международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006» Химия*. Москва. 2007. Т.1 С. 131.
12. И.О. Глебов. Влияние колебательной релаксации на фемтосекундную динамику переноса электрона в реакционных центрах фотосинтетических бактерий. *Материалы международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007» Химия*. Москва. 2007. С. 87.
13. И.О. Глебов. Спектр времен релаксации одномерного гармонического осциллятора, линейно связанного с термостатом. *Материалы международной кон-*

- ференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2008»*
Химия. Москва. 2008. С. 604.
14. И.О. Глебов, В.В. Еремин. Влияние диссипации на фемтосекундную динамику переноса электрона в реакционных центрах фотосинтеза. *Тезисы докладов международной конференции «Динамика и структура в физике и химии»* Харьков. 2009. С. 31.
15. И.О. Глебов, А.С. Белов. Теоретическое моделирование процессов переноса заряда и энергии в фотособирающих и фотоаккумулирующих наносистемах. *Международный форум по нанотехнологиям. Тезисы докладов*. 2008. С. 523.
16. A. Belov, V. Eremin, I. Glebov. New semicempirical model of dissipative energy transfer in natural and artificial light-harvesting systems. *The International Conference on Nano/Molecular Photochemistry and Nanomaterials for Green Energy Development [Solar'10]*. 2010 P. 56-57.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №09-03-00889) и Министерства образования РФ (Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, госконтракты П 2100 и П 2280).

Подписано в печать: 28.10.2010

Заказ № 4398 Тираж - 120 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

www.autoreferat.ru