

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Клышко Д. Н. Фотоны и нелинейная оптика. М., 1980. [2] Krauzman M., Postollec M., Mathieu I. P. // Phys. Stat. Sol(b). 1973. 60. P. 761—770. [3] Поливанов Ю. Н. // ФТТ. 1979. 21. С. 1884—1886. [4] Kurtz S. K., Bergman J. G., Pegg T. T. // Appl. Phys. Lett. 1968. 12. P. 186—188.

Поступила в редакцию
19.03.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 28, № 3

УДК 577.337:621.039.51

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ В СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ

А. А. Демидов

(кафедра квантовой радиофизики)

Известно, что в сложных органических комплексах (СОК) типа светособирающей антенны фотосинтезирующих организмов идет эффективный перенос энергии между молекулами пигментов. Такие комплексы характеризуются неоднородным уширением спектров поглощения и флуоресценции, связанным с наличием различных спектральных форм пигментов, из которых состоят эти комплексы. Процесс переноса энергии между пигментами существенно зависит как от спектральных характеристик пигментов, так и от архитектуры СОК.

Существующая в настоящее время экспериментальная техника [1, 2] позволяет регистрировать оптические сигналы из таких систем со спектрально-временным разрешением, достаточным для феноменологического анализа процесса переноса энергии на основе уравнений балансного типа. В результате можно оценивать скорости переноса энергии. Строгие же теоретические расчеты для таких гетерогенных систем либо отсутствуют, либо базируются на упрощенных, поддающихся аналитическому расчету моделях, отличающихся по своей архитектуре от реальных объектов. В результате возникает вопрос об адекватности таких упрощенных моделей.

В настоящей работе было решено использовать принцип прямого численного моделирования процессов поглощения света, миграции экситонов и флуоресценции — метод Монте-Карло. Этот метод максимально приближен к реальной физической ситуации. Достоинство его заключается в том, что он позволяет без каких-либо априорных ограничений провести анализ процессов миграции энергии, основываясь только на «спектроскопических портретах» пигментов и любой заданной архитектуре СОК.

Программа. Для решения поставленной задачи была разработана программа на языке «Фортран», счет проводился на ЭВМ БЭСМ-6. В случае приведенного ниже примера расчета миграции энергии в СОК типа «фикобилизомы» (ФБС) программа занимала около 25 Кслов оперативной памяти ЭВМ. Программа обладает гибкой структурой, позволяющей легко менять условия «эксперимента» и параметры ФБС (спектроскопические характеристики, архитектуру и т. п.). Помимо головной программы она содержит 16 подпрограмм, из которых 5 сервисные (служат для вывода информации).

Работа программы начинается с задания общего числа экситонов N , которые будут разыграны методом Монте-Карло (рис. 1, блок 1). Далее в блоке 2 осуществляется задание архитектуры СОК — прост-

ранственное распределение молекул различных спектральных форм. В блоке 3 производится расчет вероятностей переходов экситонов между молекулами. В нашем случае эти вероятности определяются со-

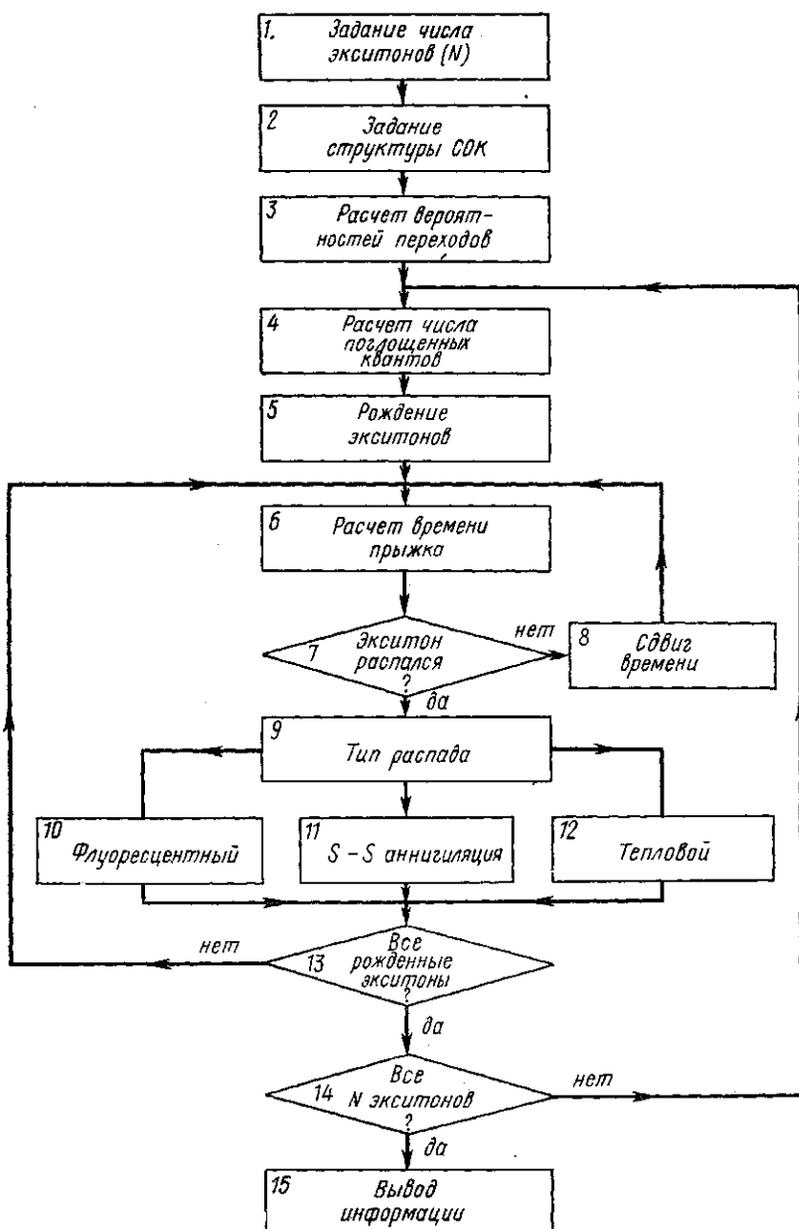


Рис. 1. Упрощенная блок-схема программы

ответствующими радиусами Ферстера для переходов между молекулами разных спектральных форм, расстояниями между молекулами и длительностью затухания флуоресценции для свободных молекул доноров экситонов.

В блоке 4 производится расчет числа поглощенных квантов при воздействии на СОК импульса оптической накачки заданной энергии. При этом осуществляется розыгрыш поглощенных квантов по спектральным формам молекул и их координатам, учитывая число молекул соответствующих спектральных форм и их сечения поглощения. Блок 5 задает моменты рождения экситонов в пределах длительности импульса оптической накачки. Если импульс накачки — δ -импульс, то моменты рождения всех экситонов одинаковые и равны нулю.

После того как координаты и моменты рождения всех экситонов определены, начинается розыгрыш вероятностей их переходов с молекулы на молекулу и распада (блоки 6—13). Здесь реализован принцип переменного временного шага с выбором «активного» экситона (блок 6).

В основе примененного принципа лежит следующая идея: для каждого момента времени для всех экситонов определяются вероятности распада и переходов на другие молекулы, затем разыгрываются времена локализации экситонов, зависящие от этих вероятностей. Экситон, обладающий минимальным временем локализации, называется «активным», и именно он будет осуществлять переход (блок 8) или распадаться (блоки 9—12), при этом момент времени изменяется на время локализации «активного» экситона.

В качестве возможных вариантов распада (в настоящей программе) предусмотрены: флуоресцентный, тепловой и синглет-синглетная аннигиляция (блоки 10—12). Несложно учесть и распады других типов, например гибель экситонов на тушителях. В блоке 13 проводится анализ: все ли рожденные в блоке 4 экситоны распались? Если нет, то производится розыгрыш оставшихся экситонов. После того как все эти экситоны распались, в блоке 14 проводится анализ — разыграно ли заданное в блоке 1 число экситонов? Если нет, то следует переход на блок 4, если да, то осуществляется вывод информации (блок 15).

Описанная программа имеет большой спектр возможностей. Среди них следует отметить возможность вычисления количества квантов, поглощенных и излученных молекулами различных спектральных форм, получения кинетик флуоресценции, расчета статистики времен прыжков (времен локализации экситонов) и времен пребывания экситонов на молекулах разных спектральных форм, вычисления констант миграции энергии, исследования различных нелинейных эффектов.

Численный анализ системы типа ФБС. Для демонстрации возможностей описанной выше программы был выбран СОК типа ФБС, являющийся составной частью светособирающей антенны некоторых фотосинтезирующих организмов, например сине-зеленых водорослей. ФБС состоит из фикоэритрина (ФЭ), фикоцианина (ФЦ) и аллофикоцианина (АФЦ). В этом комплексе ФЭ — наиболее коротковолновый пигмент, а АФЦ — наиболее длинноволновый.

Предполагалось, что собственное время затухания флуоресценции всех пигментов одинаковое и равно 4 нс; перенос энергии осуществляется по механизму Ферстера; архитектура комплекса аналогична архитектуре, приведенной в работе [3], при этом в соответствии с [4] количество молекул ФЭ — 60, ФЦ — 8, АФЦ — 4; расстояние между молекулами (R) устанавливалось одинаковым и равным 2 и 4 нм. Спектроскопические характеристики пигментов взяты из [5]; радиус Ферстера для перехода ФЭ—ФЭ равен 5 нм; уровень оптического возбуждения обеспечивал отсутствие нелинейных эффектов типа просветления и синглет-синглетной аннигиляции.

Во всех случаях (сечения поглощения полагались равными) с точностью до 5% распределение поглощенных квантов света ФЭ:ФЦ:АФЦ составило соответственно 15:2:1.

Для иллюстрации работы программы были выбраны три реализации ФБС: 1) ФБС с $R=4$ нм; 2) ФБС той же архитектуры, но с $R=2$ нм; 3) ФБС, аналогичная предыдущей реализации, но с учетом только прямых переносов энергии (от более коротковолновых к более длинноволновым формам пигментов). Полученные результаты приведе-

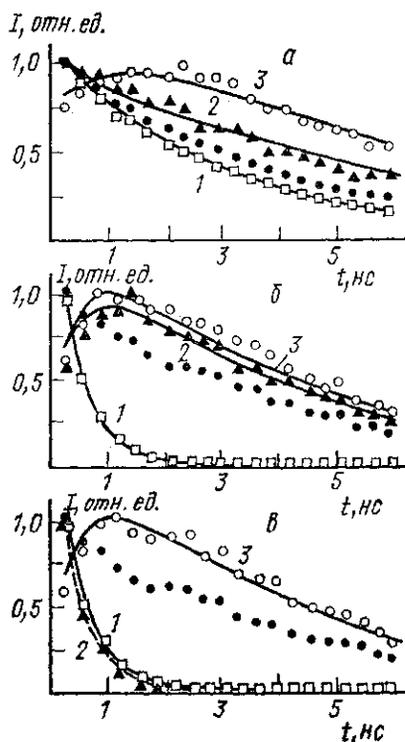
Таблица 1

Таблица 2

Результаты расчета поведения экситонов в ФБС		
Пигменты	Интегральное количество квантов флуоресценции, отн. ед.	Среднее время локализации экситонов, пс
$R = 4$ нм		
ФЭ	5,8	670
ФЦ	1	900
АФЦ	1,4	390
$R = 2$ нм		
ФЭ	1	13
ФЦ	4	18
АФЦ	5	7
$R = 2$ нм, прямой перенос		
ФЭ	20	13
ФЦ	1	18
АФЦ	181	10

Скорости переноса (пс^{-1}) энергии между молекулами ФБС; $R = 2$ нм; ϵ — точность расчета

Донор	Акцептор		
	ФЭ	ФЦ	АФЦ
<i>Статический расчет</i>			
ФЭ	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
ФЦ	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$
АФЦ	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-2}$
<i>Динамический расчет ($\epsilon = 2\%$)</i>			
ФЭ	$8 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$
ФЦ	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$
АФЦ	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-2}$
<i>Кинетический расчет ($\epsilon = 10\%$)</i>			
ФЭ	—	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$< 10^{-4}$
ФЦ	$< 10^{-4}$	—	$5 \cdot 10^{-2}$
АФЦ	$< 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-2}$	—



ны в табл. 1, 2 и на рис. 2. Из рис. 2 видно, что при изменчивости кинетик флуоресценции разных спектральных форм общая флуоресценция (сумма) имеет неизменную длительность затухания порядка 4 нс.

Вид кинетик флуоресценции демонстрирует существенное влияние на поведение комплекса как архитектуры, так и спектроскопических характеристик пигментов. Так, при $R=4$ нм (рис. 2, а) большая часть экситонов распадается на ФЭ, при этом разгорание флуоресценции наблюдается только для АФЦ. Эта система, как и сле-

Рис. 2. Кинетики флуоресценции пигментов фикобилисомы с $R=4$ нм (а), 2 нм (б) и $R=2$ нм, прямой перенос (в), рассчитанные методом Монте-Карло: квадраты — ФЭ, треугольники — ФЦ, светлые кружки — АФЦ, темные кружки — суммарная кинетика флуоресценции пигментов. Сплошные и пунктирные кривые — кинетики флуоресценции пигментов, вычисленные теоретически из системы балансных уравнений: 1 — ФЭ, 2 — ФЦ, 3 — АФЦ

довало ожидать, обладает гораздо меньшей эффективностью миграции энергии и большими временами локализации экситонов, чем система второй реализации (рис. 2, б). В последнем случае происходит существенное перераспределение энергии (см. табл. 1) за счет миграции экситонов и наблюдается разгорание флуоресценции как у АФЦ, так и у ФЦ, а время затухания флуоресценции ФЭ уменьшается до 500 ± 50 пс.

Рис. 2, в демонстрирует, что для нашей ФБС существенную роль играют процессы обратного переноса (особенно АФЦ \rightarrow ФЦ). Этот результат хорошо согласуется с данными табл. 2. При пренебрежении обратным переносом энергии вид кинетик резко изменяется (ср. рис. 2, б и 2, в). В процессе миграции энергии экситоны быстро «проскакивают» ФЦ в цепочке переноса ФЭ \rightarrow ФЦ \rightarrow АФЦ и назад уже не возвращаются. Это проявляется в малом числе квантов флуоресценции ФЦ за период от $t=0$ до $t=\infty$ (см. табл. 1) и совпадении кинетик флуоресценции ФЦ и ФЭ (рис. 2, в).

Помимо кинетических характеристик СОК программа позволяет определять его интегральные характеристики, а также динамические параметры, например скорости переноса энергии между молекулами разных спектральных форм. Результаты расчета этих скоростей приведены в табл. 2. Статический расчет сделан для предположения равновероятного распределения экситонов в пределах каждой спектральной формы. Время такого расчета — несколько секунд.

При динамическом расчете вычисление скоростей переноса энергии происходит в процессе миграции экситонов. Для каждого момента времени для всех экситонов вычисляются вероятности переходов на молекулы других спектральных форм. Скорости переноса определяются как усредненные величины этих вероятностей. Динамический расчет был выполнен за 15 мин.

Обращает на себя внимание точное совпадение результатов статического и динамического расчетов, за исключением скоростей переноса экситонов с молекул ФЭ. Различие связано с реальным распределением экситонов по молекулам пигментов в процессе их миграции, т. е. с градиентом концентрации экситонов, который при нашей архитектуре ФБС возможен только на молекулах ФЭ. Концентрация экситонов вблизи молекул ФЦ меньше, чем вдали, поэтому скорость $K_{ФЭ \rightarrow ФЦ}^{дин}$ $<$ $K_{ФЭ \rightarrow ФЦ}^{стат}$. Из этого следует вывод, что скорость переноса $K_{ФЭ \rightarrow ФЦ}$ зависит от времени и меняется от $5,4 \cdot 10^9$ с $^{-1}$ при $t=0$ до $K_{ФЭ \rightarrow ФЦ} \leq 1,8 \cdot 10^{-1}$ с $^{-1}$ при $t < 6$ нс. В дальнейшем планируется изучить отмеченную зависимость.

В разделе «кинетический расчет» табл. 2 даны скорости переноса, вычисленные из кинетик флуоресценции (см. рис. 2). Для определения скоростей потребовалось несколько часов машинного времени. В табл. 2 приведены не все скорости; это связано с тем, что для расчета скоростей переноса, меньших 10^{-4} пс $^{-1}$, требуется много машинного времени (несколько десятков часов на каждую константу). Видно хорошее соответствие динамического и кинетического расчетов, что подтверждает достоверность динамического расчета.

На рис. 2 приведены также графики кинетик флуоресценции, полученные теоретически из системы балансных уравнений с использованием скоростей переноса энергии, рассчитанных динамическим методом. Графики приведены в масштабе и с нормировками, соответствующими расчету методом Монте-Карло. Из хорошего соответствия кинетик (см. рис. 2) следует вывод, что, задав структуру СОК, можно достаточно быстро рассчитать скорости переноса энергии динамическим

методом; эти скорости будут практически полностью определять поведение системы при отсутствии нелинейных эффектов.

Тот же динамический метод позволяет решить задачу об учете нелинейных эффектов, в частности об определении констант синглет-синглетной аннигиляции между экситонами, находящимися на молекулах разных спектральных форм, т. е. для констант синглет-синглетной аннигиляции построить таблицу, аналогичную табл. 2. Это довольно существенный момент, так как в настоящее время не существует ни теоретических, ни экспериментальных работ, которые позволяли бы определить эти константы, что связано с большими трудностями, возникающими в результате сильного перекрытия спектров пигментов. В нашем же случае таких трудностей не возникает. Исследование нелинейных свойств ФБС планируется провести в ближайшее время.

Заключение. Ограниченный объем статьи не позволил изложить здесь все полученные результаты, но уже приведенный материал продемонстрировал возможности метода Монте-Карло, который позволяет моделировать физические процессы в исследуемой системе максимально близко к реальности. Это моделирование требует знания только архитектуры системы и спектроскопических портретов ее компонентов. В результате мы получаем возможность анализа процессов как на микро- так и на макроскопических уровнях.

Такое моделирование позволяет следить за поведением фрагментов системы; вычислять параметры взаимодействия между ними, например скорости переноса энергии между пигментами, константы синглет-синглетной аннигиляции между экситонами, находящимися на разных спектральных формах пигментов; целенаправленно изменять архитектуру и спектральные характеристики пигментов, контролируя результаты таких изменений. Последнее открывает возможности проверки справедливости теоретических расчетов для упрощенных моделей СОК, а также сравнения результатов численного моделирования методом Монте-Карло и данных реального физического эксперимента с целью правильного его осмысления и определения пространственных и спектральных параметров СОК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Аниязл А. О., Тимпманн К. Э., Фрейнберг А. М. // Письма в ЖТФ. 1982. 8, № 23. С. 1461—1465. [2] Демидов А. А., Есаян Г. М., Калайджидис Я. Л., Рубин Л. Б. // Мат. Всесоюз. науч. совещ. «Применение лазеров в биологии». М., 1983. С. 76—77. [3] Zilinskas V. A., Howell D. A. // Plant Physiol. 1983. 71. P. 379—387. [4] Grabowski J., Gantt E. // Photochem. Photobiol. 1978. 28, N 1. P. 47—54. [5] Gray V. H., Gantt E. // Ibid. 1975. 21, N 2. P. 121—128.

Поступила в редакцию
21.03.86