

Таким образом, бимолекулярные процессы однородной и смешанной аннигиляции являются чувствительными индикаторами происходящих в бинарных водно-спиртовых смесях структурных изменений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Смирнов В. С., Забиякин Ю. Е., Бахшиев Н. Г. // Опт. и спектр. 1975. 38, № 3. С. 591—594. [2] Анисимов М. М., Гавриленко В. Н., Рубинов А. Н. // Там же. 1983. 54, № 3. С. 447—452. [3] Левшин Л. В., Кецле Г. А., Брюханов В. В. // Журн. прикл. спектр. 1977. 26, № 6. С. 116—119. [4] Брюханов В. В., Кецле Г. А., Левшин Л. В., Соколова Л. К. // Там же. 1982. 36, № 4. С. 607—609. [5] Кецле Г. А., Левшин Л. В., Соколова Л. К. // Опт. и спектр. 1979. 47, № 5. С. 893—899. [6] Atkins P. W., Ewans G. T. // J. Mol. Phys. 1975. 29, N 5. P. 921—929. [7] Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М., 1972. С. 490. [8] Мельников Г. В. Автореф. канд. дис. М. (МГУ), 1983. С. 20. [9] Чекалин Н. В., Шахпаронов М. И. // Физика и физико-химия жидкостей. М., 1972. С. 151—175. [10] Горбунов Б. З., Козлов В. С., Наберухин Ю. И. // Журн. структ. химии. 1975. 16. С. 808—815. [11] Валиев К. А., Емельянов М. М. // Там же. 1964. 5, № 3. С. 7—12. [12] Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л. 1977. С. 115—117. [13] Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., 1972. С. 448. [14] Сойников Ю. А. Автореф. канд. дис. М. (МГУ), 1982. С. 20.

Поступила в редакцию  
22.05.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 28, № 5

## БИОФИЗИКА

УДК 577.37

### ВЕРОЯТНОСТНОЕ ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В ПРОЦЕССЕ МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ ПО СВЕТОСОБИРАЮЩЕЙ МАТРИЦЕ В МОДЕЛИ ПИГМЕНТ-БЕЛКОВОГО КОМПЛЕКСА

В. М. Торгашин, Е. М. Мелихова, А. К. Кукушкин

(кафедра биофизики физического факультета)

Метод матриц вероятностей и *Master Equation* использованы для исследования зависимости кинетики флуоресценции от обратимости ловушки и вероятности дезактивации в процессе миграции энергии в модели пигмент-белкового комплекса.

В последние годы большое внимание уделяется как экспериментальному [1—3], так и теоретическому [4—6] исследованию кинетики флуоресценции. Однако, как отмечается, например, в обзоре [7], получаемые данные до сих пор подчас противоречивы, а теоретические модели во многом несовершенны. Поэтому важной остается проблема построения качественного описания данного процесса. Для этого может быть применен метод матриц вероятностей (ММВ), предложенный для биологических систем Робинсоном [8]. В работе [9] с помощью ММВ вычислялось среднее число скачков возбуждения по светособирающей матрице до захвата реакционным центром (РЦ), в [10, 11] исследовалось влияние строения антенны на эффективность миграции энергии на РЦ. При этом дезактивация возбуждения на каждом скачке не учитывалась, хотя найденное таким образом среднее число скачков использовалось для определения элементарного времени пе-

переноса энергии из экспериментальных данных по флуоресценции. С учетом дезактивации данный метод применялся в [4] для описания флуоресценции при миграции энергии по пигментной матрице. В настоящей работе кинетика флуоресценции исследуется на основе ММВ, в котором помимо дезактивации учитывается также обратимость ловушки (РЦ), что, как будет показано ниже, существенно влияет на результаты.

Будем исследовать систему, состоящую из молекулы РЦ и окружающих ее шести молекул гексагонально-симметричной светособирающей антенны (рис. 1). Молекулы в данной модели соответствуют глобулам молекул в реальных объектах. Система, изображенная на рис. 1, моделирует, например, бактериальный пигмент-белковый комплекс Б875, в пользу чего говорят электронно-микроскопические исследования [12], эксперименты Тейлера и др. по поляризации флуоресценции, Нидермана по электрофорезу [7].

Пусть молекулы с некоторой вероятностью обмениваются возбуждением (см. рис. 1), а начальное распределение вероятностей возбуждения по системе равномерно и задается вектором-строкой  $\mathbf{p}(0)$ :  $p_i(0) = 1/M$ ;  $p_{M+1}(0) = 0$ , где  $i = 1, 2, \dots, M$  — номер молекулы системы ( $M = 7$ ), номер  $M + 1$  соответствует «флуоресцентной ловушке» (подробнее см. [4]). Предположим, что истинная ловушка (РЦ) частично обратима, т. е. возбуждение с некоторой вероятностью может выйти из нее обратно в антенну. Запишем тогда элементы матрицы вероятностей переходов  $\mathbf{P}$ :

ратно в антенну. Запишем тогда элементы матрицы вероятностей переходов  $\mathbf{P}$ :

$$P_{i, M+1} = \alpha, \quad i \neq 1, \quad i \neq M + 1, \quad (1.1)$$

$$P_{1, M+1} = 0, \quad (1.2)$$

$$P_{M+1, i} = 0, \quad (1.3)$$

$$P_{M+1, M+1} = 1, \quad (1.4)$$

$$P_{1, 1} = 1 - \beta, \quad (1.5)$$

$$P_{1, i} = \beta / (M - 1), \quad i \neq M + 1, \quad (1.6)$$

$$P_{i, i-1} = P_{j, j+1} = (1 - \alpha) / 3, \quad i = 3, 4, \dots, M; \quad j = 2, 3, \dots, M - 1, \quad (1.7)$$

$$P_{i, 1} = (1 - \alpha) / 3, \quad i = 2, 3, \dots, M. \quad (1.8)$$

Записанные условия являются математическим выражением следующих обстоятельств: (1.1) — вероятность высвечивания любой молекулы антенны на каждом шаге равна  $\alpha$ ; (1.2) — РЦ не флуоресцирует; (1.3—1.4) — «флуоресцентная ловушка» необратима, а возбуждение в ней является интегральной характеристикой флуоресценции; (1.5—1.6) — РЦ с вероятностью  $\beta$  отдает возбуждение в антенну; (1.7—1.8) — вероятность переноса возбуждения в антенне между соседними молекулами, а также на РЦ равна  $(1 - \alpha) / 3$  (из-за трех соседей у молекулы антенны и возможности дезактивации на каждом шаге). Отметим, что данная модель описывает пигмент-белковый комплекс с заблокированной цепью электронного транспорта в РЦ.

Вероятность нахождения возбуждения в состоянии  $M+1$  (во «флуоресцентной ловушке») после  $q$  шагов определяется  $M+1$ -й компонентой вектора  $p(q)$ :

$$p(q) = p(0) P^q, \quad (2)$$

$$p_{M+1}(q) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \{P^q\}_{i, M+1}, \quad (3)$$

где  $P^q$  — матрица вероятностей в степени  $q$ . Введя обозначения

$$p_1(q) = x_q; \quad \sum_{i=2}^M p_i(q) = y_q; \quad p_{M+1}(q) = z_q; \quad z_{q+1} - z_q = \Delta z_q,$$

из (1) — (3) получим рекуррентные соотношения

$$\begin{cases} y_q = \beta x_{q-1} + \frac{2}{3}(1-\alpha)y_{q-1}, \\ x_q = (1-\beta)x_{q-1} + \frac{1-\alpha}{3}y_{q-1}, \\ z_q = z_{q-1} + \alpha y_{q-1}. \end{cases} \quad (4)$$

Дополним систему (4) условием стохастичности вектора  $p(q)$ , которое в новых обозначениях запишется в виде

$$x_q + y_q + z_q = 1, \quad q = 1, 2, 3, \dots \quad (5)$$

Из уравнений (4) — (5) найдем

$$\begin{aligned} z_{q+2} &= a z_{q+1} + b z_q + c, \\ \Delta z_{q+2} &= a \Delta z_{q+1} + b \Delta z_q, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $q = 1, 2, 3, \dots$ ;  $a = 5/3 - (2/3)\alpha - \beta$ ;  $b = (2/3)\alpha + \beta - \alpha\beta - 2/3$ ;  $c = \alpha\beta$ .

Интенсивность флуоресценции  $I_\Phi$  пропорциональна увеличению компоненты  $p_{M+1}(q)$  на каждом шаге [4], т. е.

$$I_\Phi \sim (p_{M+1}(q+1) - p_{M+1}(q)) = \Delta z_q.$$

Результаты численного расчета (6) представлены в виде графиков зависимости  $I_\Phi$  от числа скачков (шагов) возбуждения по пигментной матрице. На рис. 2, а показана эволюция кривой флуоресценции в зависимости от обратимости ловушки  $\beta$ . Практически необратимая ловушка ( $\beta = 0,009$ ) дает кривую, состоящую из двух четко выраженных частей: участка быстрого спада флуоресценции вначале (за счет конкурентной утилизации энергии ловушкой) и пологого длинного хвоста, отражающего процессы, связанные с выходом (пусть и маловероятным) возбуждения из ловушки в антенну. Сильно обратимая ловушка ( $\beta = 0,6$ ) дает, напротив, гладкую кривую, она не делится на два участка; более пологий, чем у других кривых, спад вначале, т. е. более интенсивная флуоресценция вследствие низкого «к. п. д.» РЦ, приводит к «истощению» системы, и кривая быстрее всех других стремится к нулю. Остальные кривые описывают системы с промежуточными значениями  $\beta$  из интервала  $0,009 - 0,6$ . На рис. 3 представлены аналогичные зависимости для других  $\alpha$  и  $\beta$ . Видно, что параметр  $\alpha$  существенно влияет на амплитуду и наклон кривой флуоресценции.

ММВ достаточно нагляден, позволяет учесть многие детали физической модели и очень удобен для машинного расчета (заметим, что для описания системы с работающей цепью электронного транспорта в РЦ последний можно представить в виде последовательности узлов утилизации энергии, моделирующей первичные процессы в РЦ). Одна-

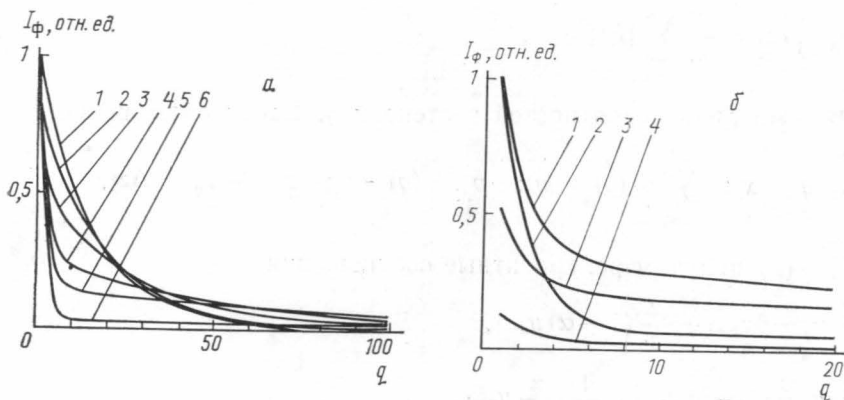


Рис. 2. Рассчитанная по ММВ зависимость интенсивности флуоресценции  $I_\Phi$  от числа скачков  $q$  возбуждения по пигментной матрице ( $I_\Phi$  нормирована на интенсивность флуоресценции для кривой 1 на первом шаге): а —  $\alpha=0,1$ ;  $\beta=0,6$  (1); 0,4 (2); 0,2 (3); 0,09 (4); 0,05 (5); 0,009 (6); б — кривым соответствуют значения параметров  $(\alpha, \beta)$ : 1 — (0,1; 0,1); 2 — (0,1; 0,01); 3 — (0,05; 0,1); 4 — (0,01; 0,01)

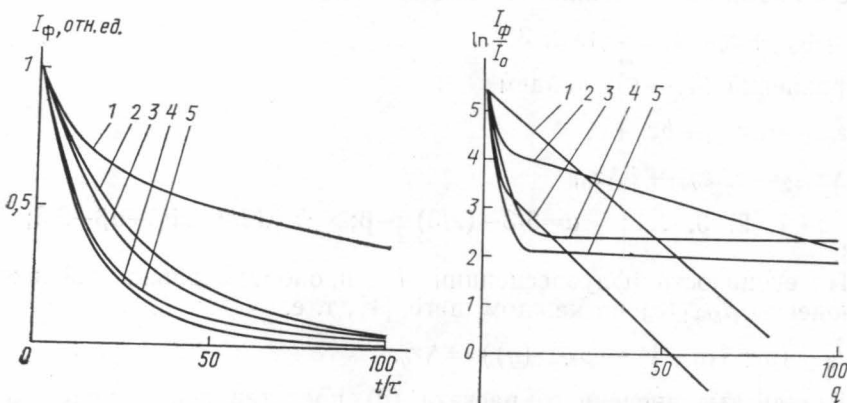


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции  $I_\Phi$  в относительных единицах (принято  $I_\Phi(0)=1$ ) от времени в единицах  $\tau$ . Кривым соответствуют значения параметров  $(\alpha, \beta)$ : 1 — (0,1; 0,5); 2 — (0,01; 0,001); 3 — (0,1; 0,01); 4 — (0,5; 0,01); 5 — (0,5; 0,1). Результаты получены по методу Master Equation

Рис. 4. Зависимость  $\ln I_\Phi/I_0$  от числа скачков  $q$  ( $I_\Phi$  — интенсивность флуоресценции, полученная по ММВ,  $I_0$  — интенсивность на некотором шаге). Кривым соответствуют значения параметров  $(\alpha, \beta)$ : 1 — (0,1; 0,5); 2 — (0,1; 0,1); 3 — (0,5; 0,1); 4 — (0,01; 0,01); 5 — (0,1; 0,01)

ко формализм этого подхода оставляет ряд вопросов (например, как соотносить в результатах дискретно меняющийся аргумент, так называемые «шаги», с реальным временем в действительных физических процессах) без должного ответа. Поэтому для сравнения полезно рассмотреть менее формальные процедуры. Этим другим методом анализа может служить способ дифференциального описания системы [9].

Рассматривается следующая система уравнений, так называемая *Master Equation (ME)*:

$$\frac{d\rho_i(t)}{dt} = -\sum_{j=1}^M G_{ij}\rho_j(t),$$

где  $\rho_i(t)$  — вероятность возбуждения молекулы  $i$  в момент времени  $t$ ,  $M$  — число молекул пигментной матрицы,  $G_{ij}$  — элементы матрицы связи, описывающие скорости переходов возбуждения с одной молекулы на другую.

Напишем *ME* для нашей системы (см. рис. 1), предположив, что во флуоресценцию может быть включен любой вид дезактивации:

$$\begin{cases} d\rho_i/dt = -F_i^\Phi \rho_i - 3F_i \rho_i + 2F_i \rho_i + F_1 \rho_1, \\ d\rho_1/dt = -(M-1)F_1 \rho_1 + (M-1)F_i \rho_i, \end{cases} \quad (7)$$

где  $i=2, 3, \dots, M$ ;  $F_i^\Phi$  — скорость флуоресцентной дезактивации  $i$ -й молекулы антенны;  $F_i$  — скорость миграции возбуждения с  $i$ -й молекулы антенны на соседнюю;  $F_1$  — скорость выхода возбуждения из РЦ в антенну. Вследствие симметрии системы и равенства начальных условий опустим везде индекс  $i$ , подразумевая под  $\rho$  вероятность возбуждения любой молекулы антенны в момент времени  $t$ .

Дополним систему (7) выражением для интенсивности флуоресценции:

$$I_\Phi \sim \sum_{i=2}^M F_i^\Phi \rho = (M-1)F^\Phi \rho. \quad (8)$$

Введя обозначение  $F^\Phi + 3F = 1/\tau$ , где  $1/\tau$  — скорость ухода возбуждения с молекулы антенны (с учетом дезактивации и миграции), из (7) получим

$$\begin{cases} \tau d\rho/dt = -\rho + 2F\tau\rho + F_1\tau\rho, \\ \tau d\rho_1/dt = -(M-1)F_1\tau\rho_1 + (M-1)F\tau\rho. \end{cases}$$

По смыслу  $F\tau$  — вероятность миграции энергии с молекулы антенны на соседнюю за характерное время  $\tau$ ;  $F_1\tau$  — вероятность выхода возбуждения из ловушки и перехода на некоторую молекулу антенны за то же время  $\tau$ . Поэтому в обозначениях  $\beta/(M-1) = F_1\tau$ ;  $(1-\alpha)/3 = F\tau$ , аналогичных введенным нами в ММВ (см. (1)), получим следующую исходную систему *ME*:

$$\begin{cases} \tau \frac{d\rho}{dt} = -\rho + 2 \frac{1-\alpha}{3} + \frac{\beta}{M-1} \rho_1, \\ \tau \frac{d\rho_1}{dt} = -\beta\rho_1 + (M-1) \frac{1-\alpha}{3} \rho. \end{cases} \quad (9)$$

Обозначив  $A = (1+2\alpha)/3 + \beta$ ;  $B = \alpha\beta$ , из (9) найдем

$$\tau^2 \frac{d^2\rho}{dt^2} + \tau A \frac{d\rho}{dt} + B\rho = 0. \quad (10)$$

Решение (10) запишется в виде

$$\rho = C \exp\left(\frac{\lambda_1 t}{\tau}\right) + D \exp\left(\frac{\lambda_2 t}{\tau}\right),$$

где

$$\lambda_1 = (-A - \sqrt{A^2 - 4B})/2; \lambda_2 = (-A + \sqrt{A^2 - 4B})/2;$$

$$\lambda_1 < \lambda_2 < 0; \quad (11)$$

$$C = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \frac{1}{M} \left\{ \frac{\beta}{M-1} - \frac{1+2\alpha}{3} - \lambda_2 \right\};$$

$$D = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \frac{1}{M} \left\{ \frac{\beta}{M-1} - \frac{1+2\alpha}{3} - \lambda_1 \right\}.$$

Результаты расчета модели для  $M=7$  (см. рис. 1) представлены на рис. 3 в виде зависимости  $I_\Phi \sim \rho(t)$ . Кривые отражают лишь временной характер изменения интенсивности флуоресценции. Реальное соотношение амплитуд определяется умножением ординат точек каждой кривой на соответствующее значение  $\alpha$ :  $I_\Phi \sim \alpha \rho(t)$  (см. (8)). Прослеживается аналогичный полученному по ММВ характер поведения кривых в зависимости от параметров. На рис. 4 приведены в логарифмическом масштабе полученные по ММВ кривые флуоресценции. Графики имеют как хорошо выраженный участок линейной аппроксимации, соответствующий экспоненциальному закону поведения, так и нелинейный начальный участок, говорящий о неоднородности этой стадии. Поведение кривых вполне описывается полученным из МЭ решением (11), представляющим собой сумму двух экспонент, одна из которых — «быстрая» — проявляется лишь на начальном этапе и перестает впоследствии давать заметный вклад в решение. Отсутствие у кривой  $I$  выраженного переходного участка объясняется соотношением предэкспоненциальных множителей:  $C/D < 1$ , откуда, учитывая, что  $|\lambda_1| \gg |\lambda_2|$ , получаем практически экспоненциальную кинетику:  $\rho \approx \text{Dexp}(\lambda_2 t / \tau)$ . Условным критерием существования переходного участка кривой флуоресценции (т. е. разделения ее на «быструю» и «медленную» части) может служить соотношение

$$\beta < \frac{M-1}{M+1} \frac{1+2\alpha}{3},$$

которое следует из условия  $C/D > 1$ . Для  $\alpha=0,1$ ,  $M=7$  получаем  $\beta < 0,3$ , что подтверждается рис. 2, а. Из (11) получим также асимптотики для показателей экспонент:

$$\lambda_1 \approx -\frac{1}{3} - \beta, \quad \lambda_2 \approx -3\alpha\beta/(1+3\beta) \quad \text{при } \alpha \ll \beta < 1,$$

$$\lambda_1 \approx -\frac{1}{3}, \quad \lambda_2 \approx -3\alpha\beta \quad \text{при } \alpha, \beta \ll 1, \quad (12)$$

$$\lambda_1 \approx -\frac{1}{3} - \frac{2}{3}\alpha, \quad \lambda_2 \approx -3\alpha\beta/(1+2\alpha) \quad \text{при } \beta \ll \alpha < 1.$$

Отсюда видно, что показатель  $\lambda_2$  «медленной» экспоненциальной кинетики определяется процессами дезактивации и захвата возбуждения ловушкой, в то время как показатель «быстрой» экспоненты  $\lambda_1$  во многом зависит от геометрии антенны (слагаемое  $-1/3$ ) обусловлено наличием у молекулы антенны трех соседей).

Полученные здесь результаты можно обобщить на любую плоскую или объемную моноцентральною модель (т. е. с одной ловушкой в центре) с одним кольцом или слоем идентичных антенных молекул. Зависимость кривой флуоресценции от параметров ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) будет в этих

случаях иметь одинаковый характер. Аналогично можно описать и систему, состоящую из периодически повторяющихся в плоскости структур типа изображенной на рис. 1; она также дает двухэкспоненциальную кинетику флуоресценции [5].

Рассмотренные методы могут быть использованы для качественного описания флуоресценции и в более сложных случаях, как то: неоднородные начальные условия; мультицентральные системы с различными геометрическими характеристиками; учет не только взаимодействия молекул, находящихся по соседству, но и удаленных друг от друга. Они позволяют также исследовать зависимость кинетики процесса миграции от обратимости ловушек, различной эффективности передачи возбуждения с молекулы на молекулу, геометрии системы.

Отметим, что для количественного описания рассмотренных процессов в реальных фотосинтетических системах необходимы как более детальные экспериментальные данные, так и дальнейшие теоретические исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Nairn J. A., Haehnel W., Reisberg P., Sauer K. // Biochim. Biophys. Acta. 1982. 682. P. 420—429. [2] Godik V. I., Borisov A. Yu. // FEBS Lett. 1977. 82. P. 355—358. [3] Freiberg A., Godik V. I., Tipmann K. // Adv. in Photosynthesis Research / Ed. C. Sybesma. Dordrecht, The Netherlands. Martinus Nijhoff / Dr. W. Junk Publishers. 1984. V. 1. P. 45—48. [4] Мелихова Е. М., Кукушкин А. К. // Биофизика. 1985. 30, № 5. С. 807—810. [5] Kudzmauskas S., Valkunas L., Borisov A. Yu. // J. Theor. Biol. 1983. 105. P. 13—23. [6] Den Hollander W. Th. F., Bakker J. G. C., Van Grondelle R. // Biochim. Biophys. Acta. 1983. 725. P. 492—507. [7] Van Grondelle R. // Ibid. 1985. 811. P. 147—195. [8] Robinson G. W. // Brookhaven Symp. in Biol. 1967. 19. P. 16—48. [9] Knox R. S. // J. Theor. Biol. 1968. 21. P. 244—259. [10] Seely G. R. // Ibid. 1973. 40. P. 189—199. [11] Фетисова З. Г., Фок М. В., Борисов А. Ю. // Молекулярная биология. 1983. 17, № 2. С. 437—445. [12] Miller K. R. // Nature. 1982. 300. P. 53—55.

Поступила в редакцию  
11.05.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 28, № 5

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 536.48:538.935

### ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ МОНОХЛОРИДОМ ИОДА

В. В. Авдеев, В. Я. Аким, В. А. Кульбачинский, О. М. Никитина,  
В. А. Рыбачук

(кафедра физики низких температур)

Измерены зависимости сопротивления углеродных полиакрилонитриловых волокон от температуры и магнитного поля ( $1,7 \leq T \leq 300$  К,  $B \leq 8,5$  Тл). Показано, что особенности магнетосопротивления волокон полностью объясняются теорией квантовых поправок к проводимости для двумерного случая. Рассчитаны константа межэлектронного взаимодействия и ее изменение при интеркаливании.

Исследования свойств соединений внедрения в графит (СВГ) показали, что при внедрении в графит некоторых кислот Льюиса происходит резкое увеличение его электропроводности в базисной плоскости до 70—90% электропроводности меди [1]. Это позволяет надеяться