С. 445. [5] Шапиро С., Тьюкольски С. Черные дыры, белые карлики и нейтронные звезды. М., 1985. Т. 2. С. 540. [6] Шкловский И. С. Сверхновые звезды. М., 1977. [7] Кузьмин Ю. В. Препринт НИИЯФ МГУ № 89—16/93. М., 1989.

Поступила в редакцию 15.03.89

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1990. Т. 31, № 2

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 577.37

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РЕКОМБИНАЦИОННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ФОТОСИНТЕЗИРУЮЩИХ ОРГАНИЗМОВ С ПОМОЩЬЮ КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

В. М. Торгашин, А. К. Кукушкин

(кафедра биофизики)

Рассмотрена теоретическая модель начальных стадий первичных процессов фотосинтеза. Использована система Master Equation из трех уравнений. Полученное с помощью преобразования Лапласа решение описывает кинетику рекомбинационной флуоресценции в виде суммы затухающих экспонент. Получена связь параметров флуоресценции с константами скоростей переходов между состояниями системы.

Флуоресценцию фотосинтезирующих организмов [1] в интервале времени 1 ÷ 10 нс объясняют, как правило, обратимостью первичных процессов в цепи электронного транспорта, процессами рекомбинации зарядов с последующим высвечиванием возбуждения [2]. Однако вопрос о связи наблюдаемых параметров флуоресценции (амплитуд и времени затухания) с константами скорости переходов между состояниями внутри системы остается открытым. В настоящей работе эта связь анализируется на основе описания начальных процессов фотосинтеза с помощью кинетического уравнения Паули [3].

Рассмотрим схему первичных процессов, происходящих в реакционном центре (РЦ) фотосинтезирующих бактерий или фотосистемы II (ФС II) растений после захвата им из светособирающей антенны экситонного возбуждения [4, 5] (рис. 1). Пренебрегая обратной реакцией



Рис. 1. Схема первичных процессов в РЦ фотосинтезирующих бактерий: P — первичный донор; P^F — система с разделенными зарядами в виде радикальной пары; Q_A и Q_B — последовательные хиноновые акцепторы

на стадии переноса заряда с Q_A на Q_B и учитывая малость константы флуоресценции по сравнению со скоростью первичных переходов в цепи РЦ (их отношение равно ~ 10^{-3}), поставим в соответствие данным процессам кинетическую схему на рис. 2. Запишем кинетическое уравнение для даной схемы:

$$d\mathbf{Y}(t)/dt = \widehat{G}\mathbf{Y}(t). \tag{1}$$

69

Матрица Ĝ имеет вид

$$\begin{array}{c|c} -a_1 & b_1 & 0 \\ a_1 & -b_1 - a_2 & b_2 \\ 0 & a_2 & -b_2 - a_3 \end{array} \right|.$$

Пусть в начальный момент времени система находится в состоянии Y_1 : $Y_1(0)=1, Y_2(0)=Y_3(0)=0.$ (2)



Рис. 2. Исследуемая кинетическая схема: Y₁, Y₂, Y₃ — состояния системы; a₁, a₂, a₃, b₁, b₂ — константы скорости соответствующих переходов между состояниями

Решение системы (1) с начальными условиями (2) в пространстве образов Лапласа запишется в виде

$$\mathbf{X}(p) = \begin{pmatrix} \{(b_1 + a_2 + p) \ (b_2 + a_3 + p) - a_2 b_2\} \ D^{-1} \\ a_1 \ (b_2 + a_3 + p) \ D^{-1} \\ a_1 a_2 D^{-1} \end{pmatrix},$$

где $D = (a_1 + p) \{(b_1 + a_2 + p) (b_2 + a_3 + p) - b_2 a_2\} - b_1 a_1 (b_2 + a_3 + p)$. Найдеми $Y_1(t)$, разлагая $X_1(p)$ в ряд и делая почленно обратное преобразование Лапласа. После сворачивания рядов получим

$$Y_{1}(t) = \sum_{i=1}^{3} A_{i} \exp\{-\lambda_{i}t\},$$
(3)

где A_i и λ_i — функции констант a_1 , a_2 , a_3 , b_1 , b_2 (см. приложение). В случае иерархии констант: $a_1 \gg a_2$, b_1 ; $a_2 \gg a_3$, b_2 (который обычнореализуется в нативных системах [6]) имеем

$$Y_{1}(t) = \left\{1 - \frac{b_{1}}{a_{1}}\right\} \exp\left\{-\left(a_{1} + b_{1}\right)t\right\} + \frac{b_{1}}{a_{1}}\left\{1 - \frac{b_{2}}{a_{2}}\right\} \times \exp\left\{-\left(a_{2} + b_{2}\right)t\right\} + \frac{b_{1}}{a_{1}}\frac{b_{2}}{a_{2}}\exp\left\{-a_{3}t\right\}.$$
(3a):

Интенсивность флуоресценции в данной модели пропорциональна Y₁ [7], т. е. также описывается выражением (3).

Анализируя данное решение на основе современных представлений о константах переходных процессов в РЦ ФС II растений [6], в случае окисленного Q_A получим практически одноэкспоненциальную кинетику с характерным временем жизни, соответствующим разделению зарядов в РЦ. Тогда рекомбинационный вклад во флуоресценцию будет незаметен по сравнению с миграционным вкладом. В случае восстановленного Q_A возможно некоторое возрастание доли рекомбинационной флуоресценции вследствие вероятного увеличения константы рекомбинации и уменьшения скорости разделения зарядов из-за взаимодействия радикальной пары с зарядом на Q_A^- . Однако и в этом случае, по-видимому, остается $b_1/a_1 \ll 1$ [1, 6], следовательно, «замедленная»флуоресценция не будет заметна на фоне «быстрой». Данные выводы приводят к интерпретации наносекундной флуоресценции растений в диапазоне ~1+3 нс как нерекомбинационной и являются аргументом в пользу гипотезы о гетерогенности ФС II [1]. Анализ с помощью полученного решения данных по замедленной флуоресценции РЦ бактерий [4] позволяет оценить константу рекомбинации зарядов в случае хи-мически восстановленного Q_A : $b_1^{-1} = 4,7$ нс. Кроме того, вследствие небольшой разницы вкладов двух быстрых компонент замедленной флуоресценции качественно можно заключить, что они соответствуют разным конформационным состояниям радикальной пары, а не последовательным стадиям переноса заряда в РЦ. В то же время кинетика замедленной флуоресценции хроматофоров Rb. sphaeroides R26 [8] выявляет две сильно различающиеся по вкладам компоненты с временами 0,4 и 3,2 нс. Этот факт, а также малость характерного времени позволяют отнести первый из них к процессу разделения зарядов. Оценка обратной константы этого переходного процесса $b_1^{-1} \approx 4.9$ нс оказывается близкой к величине константы рекомбинации зарядов в РЦ. Таким образом, представленная модель дает возможность связать наблюдаемые параметры кинетики флуоресценции с константами скорости переходов внутри системы.

Приложение

Выражение для предэкспоненциальных множителей A_i и показателей экспонент λ_i в формуле (3) через константы скоростей:

$$A_{1} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{V + 4Z} \right\}, \quad \lambda_{1} = a_{1} + \frac{(b_{1} + a_{2} - a_{3})(1 - Y)}{2} \left\{ 1 - V + 4Z \right\};$$

$$A_{2} = \frac{1}{4} \left\{ 1 - \frac{1}{V + 4B} \right\} \left\{ 1 + \frac{1}{V + 4C} \right\}, \quad \lambda_{2} = b_{1} + a_{2} - \theta - \beta;$$

$$A_{3} = \frac{1}{2} \frac{a_{1}b_{1}}{(a_{1} - a_{3} - b_{2} + R)^{2}} \left\{ 1 - \frac{1}{V + 4F} \right\}, \quad \lambda_{3} = a_{3} + b_{2} - R,$$

где

$$\begin{split} & Z = \frac{a_1 b_1}{\left[(b_1 + a_2 - a_1) \left(1 - \gamma \right) \right]^2} ; \ \gamma = \frac{a_2 b_2}{(b_1 + a_2 - a_1) \left(b_2 + a_3 - a_1 \right)} ; \\ & B = \frac{a_1 b_1}{(a_1 - b_1 - a_2 + \alpha)^2} ; \ \alpha = \frac{a_3 + b_2 - b_1 - a_2}{2} \times \\ & \times \left(\sqrt{1 + \frac{4a_2 b_2}{(a_3 + b_2 - b_1 - a_2)^2}} - 1 \right) ; \\ & C = \frac{a_2 b_2}{(b_2 + a_3 - b_1 - a_2 + \theta)^2} ; \ \theta = \frac{a_1 - b_1 - a_2 + \alpha}{2} \left(\sqrt{1 + 4B} - 1 \right) ; \\ & \beta = \frac{b_2 + a_3 - b_1 - a_2 + \theta}{2} \left(\sqrt{1 + 4C} - 1 \right) ; \ F = \frac{a_2 b_2}{\left[(b_1 + a_2 - b_2 - a_3) \left(1 - q \right) \right]^2} ; \\ & R = \frac{1}{2} \left(b_1 + a_2 - b_2 - a_3 \right) \left(1 - q \right) \left(\sqrt{1 + 4F} - 1 \right) ; \\ & q = \frac{a_1 b_1}{(a_1 - b_2 - a_3) \left(b_1 + a_2 - b_2 - a_3 \right)} . \end{split}$$

71

Решение получено в следующих предположениях: $|\gamma| < 1$; |q| < 1;

$$\left|\frac{(a_3+b_2-a_1)^3}{a_2b_2(b_1+a_2-a_1)(1-\gamma)}\right| \gg 1; \quad \left|\frac{a_3+b_2-b_1-a_2}{a_2b_2(a_1-b_1-a_2)}\right| \gg 1;$$

$$\frac{(a_3+b_2-b_1-a_2)^2}{4a_2b_2} \gg 1; \quad \left|\frac{(a_1-a_3-b_2)^3}{a_1b_1(a_2+b_1-a_3-b_2)(1-q)}\right| \gg 1.$$

Данные условия, как показывает численный расчет, выполняются в довольно широком диапазоне значений констант скорости, соответствующих экспериментальным значениям этих величин в реальных объектах.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Holzwarth A. R.//Photochem. Photobiol. 1986. 43, N 6. P. 707. [2] Klimov V. V., Klevanik A. V., Shuvalov V. A.//FEBS Lett. 1977. 82. P. 183. [3] Knox R. S.//J. Theor. Biol. 1968. 21. P. 244. [4] Woodbury N. W. T., Parson W. W.//Biochim. et Biophys. Acta. 1984. 767. P. 345. [5] Рубин А. Б., Кононенко А. А., Пащенко В. З. и др.//Итоги науки и техники. Сер. Биофизика. 1987. 22. С. 1. [6] Фотосинтез./Под ред. Говинджи. М., 1987. Т. 1. [7] Торгашин В. М., Мелихова Е. М., Кукушкин А. К.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1987. 28, № 5. С. 49. [8] Woodbury N. W. T., Parson W. W.//Biochim. et Biophys. Acta. 1986. 850, N 1. P. 197.

Поступила в редакцию 27.12.88

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1990: Т. 31, № 2

УДК 539.211+541.182

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ ОБМЕННЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА, АДСОРБИРОВАННОГО В СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ

А. А. Залуцкий, Р. Н. Кузьмин

(кафедра физики твердого тела)

Поверхность слоистых алюмосиликатов катализирует процесс агрегации железа. На нервом этапе глинистые минералы адсорбируют из раствора ионы Fe³⁺, которые в дальнейшем под влиянием поверхности при различных воздействиях агрегируют в димеры {Fe₂³⁺(OH)₂-]⁴⁺, а на следующем этапе — в полимерные пленки со структурой, подобной гидроокиси. При действии низких давлений (~10⁷ Па) и постоянного электрического тока для ионов и димеров наблюдается переход Fe³⁺→Fe²⁺.

Проведенные к настоящему времени исследования состояния обменного железа в алюмосиликатах [1], имеющих строение, типичное для многих сэндвичных систем, не дают окончательного ответа на вопрос, в какой обменной форме оно существует на поверхности минерала и какие изменения этой формы происходят при его адсорбции из растворов. В основном все предыдущие исследования [2—4] были нацелены на физико-химические свойства катионозамещенных форм глин, а не на состояние и превращение соединений железа на их поверхности, и до настоящего времени не была зарегистрирована ионная форма.

Целью настоящей работы было исследование трансформации обменных форм железа на поверхности алюмосиликатов (монтмориллонит, вермикулит) в результате различных воздействий. Для насыщения использовался раствор FeCl₃ (pH меньше 1,5), обогащенный на 94% изотопом ⁵⁷Fe. Для изучения электронного состояния атомов железа в

72