

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.373.2

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ В МОДЕЛИ
ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОЙ ЕДИНИЦЫ

А. А. Демидов, Э. А. Чернявская

(кафедра квантовой радиофизики)

Рассматривается модельная задача зависимости эффективности переноса энергии между различными формами хлорофилла «а» в фотосинтетической единице (ФСЕ) без учета пространственной гетерогенности распределения этих форм в пределах ФСЕ и ориентации молекул хлорофилла «а» в пространстве.

Вопросы структурной организации пигментов светособирающей антенны (ССА), обеспечивающей высокоэффективную передачу энергии возбуждения к реакционному центру (РЦ), а также природа межмолекулярного взаимодействия хлорофилла «а» (хл«а») в фотосинтетической единице (ФСЕ), определяющие специфику функционирования фотосистемы 2, являются предметами многочисленных исследований.

ССА представляет собой образование, характеризующееся высокой степенью гетерогенности как структурной, так и спектральной. В частности, это относится к хлорофилл-белковым комплексам. Проблемой степени гетерогенности этих комплексов занимаются давно [1—9], но до сих пор она окончательно не решена из-за отсутствия надежных экспериментальных методов.

Миграция энергии в ФСЕ интенсивно исследуется, однако если перенос энергии между вспомогательными пигментами (каротиноидами, фикобелинами и т. д.) и хл«а» относительно хорошо изучен, то миграция энергии между различными формами самого хл«а» изучена гораздо меньше [10—11].

В настоящей работе мы рассмотрим модельную задачу о зависимости эффективности переноса энергии между различными спектральными формами хл«а» в ССА от числа этих форм. Молекулы хл«а» рассматриваются как физические точки, ориентация молекул не учитывается. Таким образом, определяющими факторами в процессах миграции энергии являются пространственное распределение молекул и их спектральные характеристики.

В своей модели мы представили ССА в виде куба с ребром $L = 200 \text{ \AA}$, в котором равномерно распределены молекулы. В нашей задаче общее число молекул хл«а» в кубе остается постоянным: $N = 300$. Эти молекулы равномерно разбиваются на различные спектральные группы (от 2 до 10). Молекулы каждой спектральной формы однородно, случайным образом, заполняют весь объем куба. При этом расстояние между любыми двумя молекулами не может быть меньше 10 \AA .

Известно, что для свободного хл«а», находящегося в растворе ацетон—вода, спектры поглощения $\epsilon(\nu)$ и флуоресценции $f(\nu)$ имеют максимумы на длинах волн $\lambda = 665$ и 675 нм соответственно. В случае живых клеток наблюдается сдвиг максимумов поглощения и флуоресценции в длинноволновую область на 10 нм ($\delta\nu^{-1}$), что связано с образованием ХБК. Наша модель строится на предположении о том, что

при наличии n ($n=1, \dots, 10$) спектральных форм все формы эквидистантно заполняют «энергетический зазор» в 10 нм, сохраняя при этом форму спектров поглощения и флуоресценции. Таким образом, если для первой спектральной формы спектр поглощения $\varepsilon_1(\nu)$, то для j -й спектральной формы он имеет вид $\varepsilon_j(\nu) = \varepsilon_1(\nu - \delta\nu(j-1)/(n-1))$. При этом $\varepsilon_1(\nu)$ и $f_1(\nu)$ принимаются равными $\varepsilon(\nu)$ и $f(\nu)$ для раствора хл«а» в ацетоне. В своей модели мы будем учитывать миграцию энергии не только «вниз по лестнице» между ближайшими соседями, но и через формы, а также возможную миграцию обратно с длинноволновых форм на коротковолновые. Процесс миграции энергии исследовали, исходя из предположения об индуктивно-резонансном механизме [12, 13]. Согласно этому механизму в рамках нашей модели константа скорости миграции энергии от молекул i -й формы на молекулы j -й формы можно представить в виде

$$k_{ij} = k_{11} \alpha_{ij}, \quad (1)$$

где α_{ij} — нормированные ($\alpha_{11} = \alpha_{ii} = 1$) интегралы перекрытия спектров флуоресценции и поглощения молекул i -й и j -й форм соответственно; k_{11} — константа скорости миграции в пределах одной формы.

Нетрудно показать, что в рамках нашей модели $k_{11} = k_{ii}$ при $i=1, 2, \dots, n$. С учетом ферстеровского механизма переноса константа скорости миграции в пределах одной (первой) формы вычисляется по формуле

$$k_{11} = R_0^6 \frac{1}{\tau_0} \frac{1}{m(m-1)} \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^{m-1} (R_{1l}^k)^{-6}, \quad (2)$$

где R_0 — радиус Ферстера, τ_0 — радиационное время жизни возбуждения для «свободных доноров», $m=N/n$ — число молекул одной спектральной формы, R_{1l}^k — расстояние между молекулами k и l в пределах одной (первой) спектральной формы.

Эффективность миграции энергии между формами оценивали согласно формуле

$$E_{efi} = \eta n_n, \quad (3)$$

где n_n — концентрация возбужденных молекул хл«а» длинноволновой формы; η — скорость экзитонного оттока в РЦ с возбужденных молекул длинноволновой формы.

Величины скоростей миграции энергии, как это видно из формулы (1), пропорциональны интегралам перекрытия спектров флуоресценции доноров и поглощения акцепторов экситонов. В таблице представлены относительные значения интегралов перекрытия спектров для десяти форм. Наибольшее значение интеграла перекрытия, которое наблюдается для случая переноса энергии с молекул коротковолновой ($i=1$) на молекулы длинноволновой ($j=10$) форм, объясняется тем, что ширины спектров поглощения и флуоресценции составляют величину порядка 15 нм, что соизмеримо с величиной спектрального сдвига $\delta\lambda=10$ нм между спектрами 1-й и 10-й спектральных форм. На рис. 1 приведен результат расчета скорости k_{11} при изменении числа форм хл«а» от 2 до 10. Видно, что с ростом числа форм наблюдается тенденция роста константы скорости миграции в пределах одной формы.

Полученные результаты позволили нам приступить к решению более сложных задач, связанных с расчетом эффективности миграции

энергии, оценкой вклада различных нелинейных эффектов в процессы поглощения и миграции энергии в ССА.

Известен факт, что насыщение флуоресценции суспензии ФСЕ может быть связано с рядом факторов, из которых ранее [14] обращали на себя внимание эффект просветления слоя суспензии водорослей, а также явление синглет-синглетной аннигиляции возбужденных состояний флуоресцирующих пигментов хл«а». В настоящей работе учитывается еще один нелинейный эффект, который приводит к насыщению флуоресценции — насыщение цепи миграции энергии [1].

Относительные значения интегралов перекрытия спектров для десяти форм хл «а»

Акцептор	Донор									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	0,95	0,89	0,85	0,79	0,75	0,7	0,65	0,61	0,56
2	1,05	1	0,94	0,89	0,84	0,79	0,74	0,7	0,65	0,61
3	1,09	1,04	1	0,94	0,89	0,84	0,79	0,74	0,69	0,65
4	1,15	1,1	1,04	1	0,94	0,89	0,84	0,79	0,74	0,69
5	1,19	1,15	1,1	1,05	1	0,94	0,89	0,84	0,79	0,75
6	1,24	1,19	1,15	1,1	1,05	1	0,94	0,89	0,84	0,79
7	1,28	1,24	1,19	1,15	1,09	1,05	1	0,94	0,89	0,84
8	1,32	1,28	1,24	1,2	1,14	1,1	1,05	1	0,94	0,89
9	1,35	1,32	1,28	1,24	1,19	1,15	1,1	1,05	1	0,94
10	1,38	1,35	1,32	1,28	1,24	1,19	1,15	1,09	1,05	1

В качестве возбуждающего излучения была выбрана 2-я гармоника YAG:Nd³⁺-лазера ($\lambda_{ex}=532$ нм). Выбор именно этой длины волны определяется необходимостью интерпретации некоторых результатов, которые получаются при решении задач дистанционного лазерного мониторинга водных сред, пикосекундной кинетической спектроскопии и других, в которых в качестве источника возбуждения ССА используется YAG:Nd³⁺-лазер. Мы приняли, что наша ССА возбуждается мощным импульсом длительностью $\tau_l=11$ нс. При этом считаем, что поглощает в основном хл«а» антенны. Миграция энергии может быть представлена следующим образом: кванты возбуждающего света поглощаются хл«а»; затем энергия возбуждения передается с коротковолновых форм на более длинноволновые; при этом учитывается и обратный перенос. Часть энергии возбуждения высвечивается в виде флуоресценции, часть безызлучательно дезактивируется, а основная доля энергии переносится на реакционный центр ФСЕ, который расположен в центре ССА.

Кинетика возбужденных состояний молекул ССА описывается общей системой нормированных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dr_1}{d\tau} &= \rho_1(1-r_1) - r_1 - \sum_{j=2}^n W_{1j}(1-r_j)r_1 + \sum_{j=2}^n W_{j1}(1-r_1)r_j - \sum_{j=1}^n \gamma_{1j}r_1r_j, \\ &\vdots \\ \frac{dr_i}{d\tau} &= \rho_i(1-r_i) - r_i - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n W_{ij}r_i(1-r_j) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n W_{ji}r_j\alpha_{ji}\beta_{ji}(1-r_i) - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \gamma_{ij}r_i r_j, \\ &\vdots \\ \frac{dr_n}{d\tau} &= \rho_n(1-r_n) - \chi r_n - \sum_{j=1}^{n-1} W_{nj}r_n(1-r_j) + \sum_{j=1}^{n-1} W_{jn}\alpha_{jn}r_j\beta_{jn}(1-r_n) - \\ &- \sum_{j=1}^n \gamma_{jn}r_n r_j, \end{aligned} \quad (4)$$

где $i=2, \dots, n-1$; n — число спектральных форм; $r_i = n_i/n_{0i}$ — относительное число возбужденных молекул i -й спектральной формы; n_i — населенность возбужденного синглетного состояния молекул i -й спектральной формы; n_{0i} — локальная концентрация молекул i -й спектральной формы ($n_{01} = 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Здесь

$\rho_i = \sigma_i F / p_i$, p_i — скорость дезактивации возбужденных состояний свободных молекул i -й спектральной формы, которую будем считать одинаковой для всех форм «хл», $p_i = p_i^f + p_i^t = 2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ (p_i^f — скорость флуоресцентного распада; p_i^t — скорость безызлучательного распада); F — плотность потока фотонов возбуждающего излучения: $F = 10^{24} \text{ фотон} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; $\sigma_1 = 1,2 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2 \sim \sigma_i = \text{const}$ при $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ нм}$, что следует из спектра поглощения хл«а» в этой области.

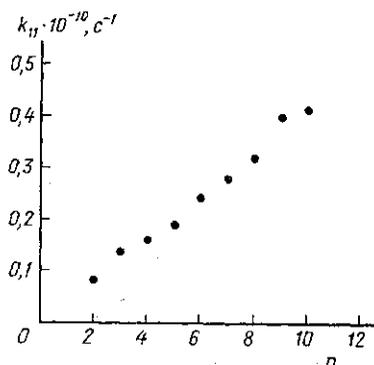


Рис. 1. Зависимость скорости миграции энергии в пределах 1-й спектральной формы хл«а» от общего числа этих форм n

лекулы j -й формы; $V = 8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$ — объем ФСЕ; $\gamma_{ij} = G_{ij} n_{0i} p_i^{-1/2} \sim \gamma = \text{const}$ — относительные константы синглет-синглетной аннигиляции, $G_{ij} \sim G = \text{const} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [15]. Далее, $\beta_{ji} = p_j / p_i = 1$; $\alpha_{ji} = n_{0j} / n_{0i} = 1$; $\tau = t / p_i$ — безразмерное время; $\chi = p + p_r \psi$; где $p_r \psi = \eta$ и $\psi = \xi_n / \xi_2$, ξ — геометрический фактор, учитывающий расположение молекул длинноволновой формы по отношению к РЦ; p_r — скорость оттока экситонов в РЦ для случая наличия двух форм хл«а».

Система решалась на ЭВМ модифицированным методом Рунге—Кутты. Результаты расчетов приведены на рис. 2. Из рис. 2, *в* видно, что в рамках нашей модели с ростом числа спектральных форм происходит рост эффективности работы ССА, который определяется сильным ростом скорости экситонного потока в РЦ с молекул наиболее длинноволновой спектральной формы хл«а» (рис. 2, *а*). Этот эффект преобладает над эффектом падения концентрации возбужденных молекул хл«а» длинноволновой формы (рис. 2, *б*) и определяет общий рост эффективности работы ССА при увеличении числа спектральных форм хл«а».

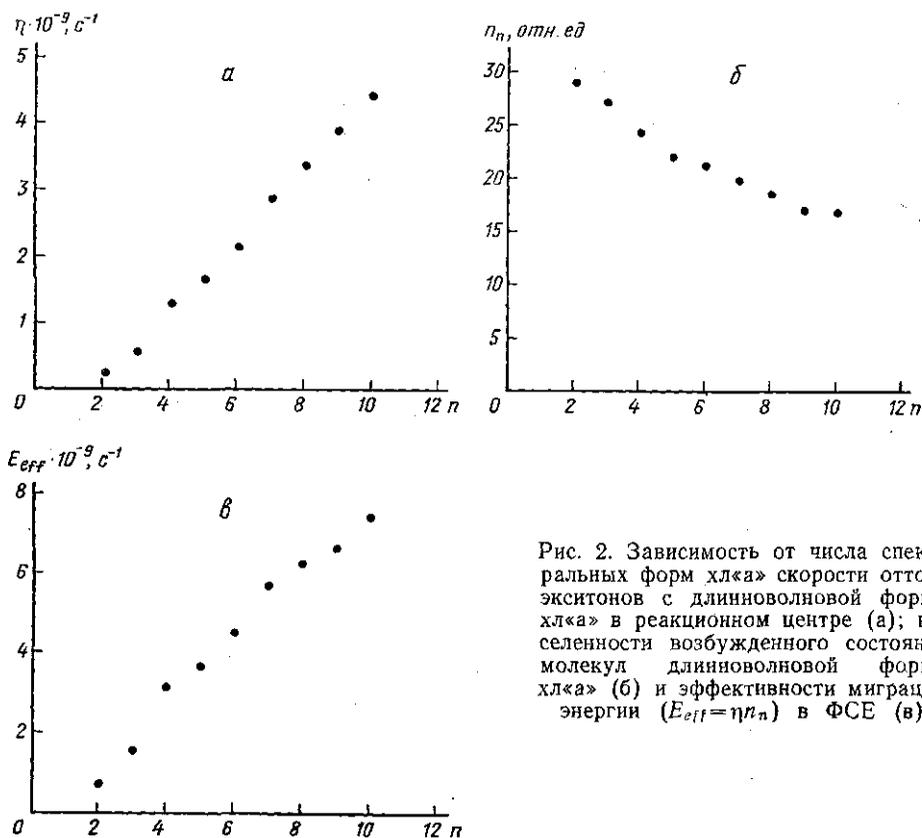


Рис. 2. Зависимость от числа спектральных форм хл«а» скорости оттока экситонов с длинноволновой формы хл«а» в реакционном центре (*а*); населенности возбужденного состояния молекул длинноволновой формы хл«а» (*б*) и эффективности миграции энергии ($E_{\text{eff}} = \eta n_n$) в ФСЕ (*в*)

Причина поведения представленной на рис. 2, *б* зависимости заключается в том, что с ростом числа спектральных форм хл«а» количество молекул длинноволновой формы уменьшается, ширины спектров флуоресценции и поглощения хл«а» ($\delta\lambda = 15$ нм) близки к спектральному сдвигу этих спектров для коротковолновой и длинноволновой форм. Последнее приводит к тому, что ферстеровский интеграл перекрытия максимален для случая прямого переноса с молекул коротковолновой формы на молекулы длинноволновой формы (см. таблицу). Следовательно, в рамках нашей модели появление промежуточных форм приводит к уменьшению эффективности образования возбужденных молекул длинноволновой формы.

Таким образом, несмотря на рост общей эффективности работы ССА с ростом числа спектральных форм, введения одной спектральной

гетерогенности хл«а», по-видимому, недостаточно. Необходимо учитывать еще и гетерогенность пространственного распределения молекул разных спектральных форм, а также ориентацию этих молекул. Решению этих задач будет посвящена следующая работа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фадеев В. В., Демидов А. А.//ДАН СССР. 1980. 254, № 5. С. 1262.
[2] Кукушкин А. К., Тихонов А. Н. Лекции по биофизике фотосинтеза растений. М., 1988. [3] Биофизика фотосинтеза./Под ред. А. Б. Рубина. М., 1975.
[4] Kauppinen J. K., Moffatt D. J., Mantsch H. H., Cameron D. G.//Appl. Spectr. 1981. 35, N 3. P. 271. [5] Brown J. S.//Ann. Rev. Plant. Physiol. 1972. 23. P. 73. [6] Борисов А. Ю.//Журн. Всес. хим. о-ва. 1986. 31, № 6. С. 508. [7] Пашенко В. А.//ДАН СССР. 1980. 251, № 4. С. 995. [8] Литвин Ф. Ф., Шубин В. В.//Биофизика. 1976. 21, № 4. С. 669. [9] Lutz M.//Biochim. et Biophys. Acta. 1977. 460. P. 408. [10] Schirmer T., Bode W., Huber R.//J. Mol. Biol. 1987. 196. P. 677. [11] Фотосинтез/Под ред. Говинджи. М., 1987. Т. 1. [12] Förster Th.//Modern quantum chemistry. Acad. Press. N. Y. 1965. Part 3. P. 93. [13] Shipman L. L., Housman D. L.//Photochem. Photobiol. 1979. 26, N 6. P. 1163. [14] Иванов И. Г.//Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1987. [15] Пашенко В. З.//Квант. электроника. 1981. 8, № 12. С. 2569.

Поступила в редакцию
26.10.89

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1990. Т. 31. № 4

УДК 621.373.826

ДВУХВОЛНОВОЙ ТВЕРДОТЕЛЬНЫЙ ЛАЗЕР С МОНОХРОМАТИЧЕСКОЙ НАКАЧКОЙ

В. Е. Надточев, О. Е. Наний

(НИИЯФ)

Исследованы характеристики двухволнового твердотельного лазера на YAG:Nd^{3+} с монохроматической накачкой. Получена высокостабильная двухволновая генерация на длинах волн $\lambda_1=1,064$ мкм и $\lambda_2=1,318$ мкм при введении в резонатор элемента с нелинейными потерями. Показана возможность управления интенсивностями генерируемых волн путем изменения температуры активного элемента.

Исследования лазеров, генерирующих одновременно на нескольких длинах волн, представляют большой практический интерес, объясняемый широкими возможностями применения таких лазеров в лазерной спектроскопии, в резонансной голографической интерферометрии, в частности для диагностики плазмы, в различных измерительных устройствах и в других областях. В работе [1] была экспериментально осуществлена двухволновая генерация в непрерывном твердотельном лазере на YAG:Nd^{3+} с ламповой накачкой. Лазер генерировал на двух линиях с $\lambda_1=1,064$ мкм и $\lambda_2=1,318$ мкм, соответствующих переходам иона Nd^{3+} с уровня $4F_{3/2}$ на уровни $4I_{11/2}$ и $4I_{13/2}$ соответственно.

Использование двухволновых твердотельных лазеров для точных измерений накладывает высокие требования на стабильность их параметров, которая недостижима в лазерах с ламповой накачкой из-за большого тепловыделения. Перспективным способом повышения стабильности твердотельных лазеров является использование монохроматической накачки на длине волны, совпадающей с одной из линий поглощения активного вещества [2, 3].

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований двухволнового твердотельного лазера на YAG:Nd^{3+} с мо-