ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.373.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ В ФОТОСИНТЕТИЧЕСКОЙ ЕДИНИЦЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЧИСЛА СПЕКТРАЛЬНЫХ ФОРМ ХЛОРОФИЛЛА «а» И ПРОСТРАНСТВЕННОГО ПОЛОЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПИГМЕНТА

А. А. Демидов, Э. А. Чернявская

(кафедра квантовой радиофизики)

Методом численного моделирования изучено влияние на эффективность миграции энергии в ССА ее структурной организации. Сделан вывод о том, что при упорядоченном взаимном расположении молекуя хл «а» в ССА скорость миграции энергии по антение ФСЕ может быть значительно больше, чем при их хаотическом расположении.

Особенность пигментной системы светособирающей антенны (ССА) состоит в том, что данный биологический объект обладает высокой степенью гетерогенности, которая играет существенную роль в функционировании фотосинтетического аппарата. Поэтому изучение структуры фотосинтетической единицы (ФСЕ), схемы энергетических уровней молекулярных ансамблей, их пространственной организации представляет большой теоретический и практический интерес. Практическая сторона этого вопроса интересна с точки зрения использования лазерного мониторинга для изучения биологических объектов непосредственно в среде обитания [1].

Пигментный состав ФСЕ включает в себя: пигментные комплексы молекул хл«а», «b», «с», каратиноидов и других пигментов. В ФСЕ хл«а» и подобные ему молекулы участвуют в пигмент-пигментных и в пигмент-белковых взаимодействиях, в результате которых меняются как спектральные свойства молекул, так и пути миграции энергии электронного возбуждения. В частности, это приводит к тому, что полоса поглощения хл«а» ФСЕ становится сложной, состоящей из отдельных сильно перекрывающихся компонент. Проблема степени гетерогенности хлорофилл-белковых комплексов в ФСЕ очень сложна и до сих пор окончательно не решена. В настоящее время для ее решения используются в основном методы вычисления второй производной и производных более высоких порядков от соответствующих спектральных кривых, метод фурье-деконволюции, метод разложения по гауссоидам и др. [2, 3]. Можно считать установленным, что одни и те же молекулы хл«а», встроенные в разные пигмент-белковые комплексы, образуют множество нативных форм, отличающихся друг от друга положением, полушириной полос поглошения и флуоресценции [4, 5]. Но до сих пор вопрос о том, каков набор нативных форм у различных фотосинтезирующих организмов и случаен ли он, стабильны ли их спектральные характеристики, остается открытым. В работах [6, 7] развивалась гипотеза о том, что у хл«а» существуют по крайней мере восемь нативных форм в области 666-740 нм, причем первые пять-шесть форм хл«а» образованы за счет пигмент-белкового взаимодействия $C_{q}=0$ кето-группы молекул хл«а», а более длинноволновые формы, возможно, образованы в результате агрегации молекул [7].

Пигменты в ФСЕ расположены так, что создаются оптимальные условия для переноса энергии на РЦ, это обеспечивается как их взаимной ориентацией, так и пространственной организацией*. Один из способов определения ориентации молекул — это эксперименты с поляризованным светом. К сожалению, в этих экспериментах возникают существенные трудности в интерпретации результатов, связанные с экситонным взаимодействием с соседними молекулами. Пространственная организация ФСЕ также изучена недостаточно из-за отсутствия надежных экспериментальных методов. Наиболее точный — рентгеноструктурный — метод, к сожалению, не применим к ССА в целом и дает результаты только для некоторых ее фрагментов, которые удается кристаллизовать [8].

В этой связи в данной работе рассмотрена модельная задача о зависимости эффективности переноса энергии между различными спектральными формами хл«а» в ССА от числа этих форм для двух различных пространственных расположений молекул хл«а» в ССА: 1) ССА представляет собой неупорядоченную систему [9] (молекулы хл«а» расположены случайно, вероятность парного переноса рассчитывается по Ферстеру); 2) молекулы хл«а» в ССА расположены упорядоченно по отношению к РЦ. Так как первый случай был уже изложен в работе [9], то мы остановимся более подробно на втором.

Во втором случае модель организации молекул ССА мы представляем в виде куба с L=200 Å, общее число молекул хл«a» остается постоянным: N=300. Все молекулы разбиваются на различные спектральные группы количеством от 2 до 10. ФСЕ рассматриваются в виде вложенных друг в друга слоев, в центре ССА находится РЦ. Его окмолекулы наиболее длинноволновой спектральной ружают формы хл«а». Самая коротковолновая труппа молекул хл«а» составляет внешнюю оболочку куба. В пределах каждого слоя молекулы однородно заполняют весь объем и концентрация молекул хл«а» остается постоянной. Было также учтено, что расстояние между любыми двумя молекулами не может быть меньше 10 А. Длина ребра слоя для длинноволновой группы молекул вычислялась по формуле A₀=200/ $\sqrt[7]{n}$; где n — число спектральных 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. Исследуемое пространство считаем изотропным.

Спектры поглощения и флуоресценции для молекул хл«а» в водном растворе ацетона имеют максимумы при λ =665 и 675 нм соответственно. Однако в нативном растворе спектры поглощения и флуоресценции имеют сдвиг максимумов на 10 нм (δv^{-1}). Спектральные формы хл«а» заполняют «энергетический зазор» в 10 нм. Так что спектр поглощения *j*-й спектральной формы имеет вид $\varepsilon_j(v) = \varepsilon_1(v - \delta v (j - -1)/(n-1))$, где $n=2 \pm 10$. Для первой спектральной формы хл«а» спектр поглощения $\varepsilon_1(v)$ и флуоресценции $f_1(v)$ равны спектрам хл«а» в ацетоне. Полуширины спектров поглощения и флуоресценции составляют величину порядка 15 нм.

Скорость миграции энергии от молекул *i*-й формы на молекулы *j*-й спектральной формы вычисляли, используя ферстеровский механизм:

$$k_{ij} = k_{11} \alpha_{ij}$$

* Под пространственной организацией подразумевается взаимное расположение молекул.

 $(1)^{'}$

где a_{ij} — нормированные ($a_{11}=a_{ii}=1$) интегралы перекрытия спектров флуоресценции и поглощения молекул *i*-й и *j*-й форм соответственно; k_{11} — константа скорости миграции энергии с учетом пространственного фактора в пределах одной формы.



Рис. 1. График зависимости скорости миграции энергии в пределах первой спектральной формы хл«а» от общего числа этих форм: треугольники — без учета пространственного распределения молекул хлорофияла в ФСЕ, квадраты — с учетом пространственной гетерогенности

На рис. 1 представлены результаты расчета скорости миграции энергии в пределах одной формы только для спектрально-гетерогенной системы (a), а также для спектрально- и пространственно-гетерогенной системы (б). Из рис. 1 видно, что в обоих случаях наблюдается тенденция роста константы миграции энергии k_{11} с увеличением числа форм, однако наиболее существенно это увеличение проявляется в системе с учетом пространственного фактора.

Эффективность миграции энергии между формами оценивали по формуле

$$E_{\rm eff} = \eta n_n$$

(2)

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



Рис. 2. Графики зависимостей от числа спектральных форм хл«а» населенности возбужденного состояния молекул длинноволновой формы хл«а» (а); скорости оттока экситонов с длинноволновой формы хл«а» в РЦ ФСЕ (б) и эффективности миграции энергии в ФСЕ (а): треугольники — без учета пространственного распределения молекул хл«а» в ФСЕ; квадраты — с учетом пространственной гетерогенности

Оценка концентрации возбужденных молекул хл«а» была проведена на основании решения системы дифференциальных уравнений [9] численным методом Рунге—Кутта. Результаты представлены на рис. 2. Из рис. 2, в видно, что при использовании данной модели для первого и второго случаев с ростом числа спектральных форм происходит увеличение эффективности работы ССА. Однако благодаря определенной фиксации (пространственному упорядочению) молекул наблюдается более сильное увеличение эффективности миграции энергии в ССА по сравнению с эффективностью работы антенны для хаотически расположенных молекул хл«а». Наши расчеты показали, что этот рост для пространственно фиксированной ССА определяется не только сильным ростом скорости экситонного потока молекул на РЦ с молекул наиболее спектрально-длинноволновой формы хл«а», как это мы отмечали ранее [9] для первой модели (рис. 2, б), но также и ростом концентрации возбужденных молекул хл«а» длинноволновой формы (рис. 2, a). Характер графиков на рис. 2, a, очевидно, объясняется тем, что наибольший вклад в энергетику функционирования ССА оказывают длинноволновые формы хл«а», находящиеся ближе к РЦ, и дальнейшее увеличение числа форм хл«а» (больше шести), как видно из рис. 2, а, приведет лишь к уменьшению эффективности образования возбужденных молекул длинноволновой формы. То есть в рамках нашей модели существует оптимальное число спектральных форм хл«а», при котором наблюдается наибольшая эффективность образования возбужденных молекул самой длинноволновой формы хл«а».

На следующем этапе нашей работы, для того чтобы наиболее полно интерпретировать те процессы, которые имеют место в таком сложном объекте, как ССА, мы постараемся учесть помимо спектральной и пространственной гетерогенности еще и пространственную ориентацию молекул.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Иванов И. Г., Фадеев В. В.//Изв. АН СССР, сер. биол. 1989. **59**, № **6**. С. 882. [2] Кукушкин А. К., Тихонов А. Н. Лекции по биофизике фотосинтези растений. М., 1988. [3] Иванов И. Г. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1987. [4] Фотосинтез./Под ред. Говинджи. М., 1987. Т. І. [5] Борисов А. Ю.//Журн. всес. хим. о-ва. 1986. **31**, № 6. С. 508. [6] Литвин Ф. Ф.//Современные проблемы фотосинтеза. М., 1973. С. 175. [7] Lutz М.//Biochim. et Biophys. Acta. 1977. **460**. Р. 408. [8] Schrimer T., Bode W., Huber R.//J. Mol. Biol. 1987. 196. Р. 677. [9] Демидов А. А., Чернявская Э. А.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1990. **31**, № 4. С. 43.

> Поступила в редакцию 27.02.90