$$\frac{\partial \bar{u}^{(2)}}{\partial x_1} + \frac{\partial U_i^{(2)}}{\partial \xi} = A_{ij}^{-1} (\bar{v}_j^{(2)} + V_j^{(1)}) - \frac{\partial U_i^{(1)}}{\partial x_1} -$$

$$- A_{ij}^{-1} \left\{ B_{jk}^{(\alpha)} \left(\frac{\partial \bar{u}_k^{(2)}}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial U_k^{(1)}}{\partial x_\alpha} \right) + \widetilde{A}_{jk} \left(\frac{\partial \bar{u}_k^{(1)}}{\partial x_1} + \frac{\partial U_k^{(1)}}{\partial \xi} \right) + \widetilde{B}_{jk}^{(\alpha)} \frac{\partial \bar{u}_k^{(1)}}{\partial x_\alpha} \right\},$$

$$\frac{\partial \bar{v}_\beta^{(2)}}{\partial x_1} + \frac{\partial V_\beta^{(2)}}{\partial \xi} = \rho \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\bar{u}_\beta^{(2)} + U_\beta^{(1)}) - \frac{\partial}{\partial x_\alpha} [\sigma_{\alpha\beta} (\xi, \bar{u}_\beta^{(2)} + U_\beta^{(1)})] +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial x_\alpha} [\widetilde{\sigma}_{\alpha\beta} (\xi, \bar{u}^{(1)})],$$

$$\frac{\partial \bar{v}_1^{(2)}}{\partial x_1} + \frac{\partial V_1^{(2)}}{\partial \xi} = \rho \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\bar{u}_1^{(2)} + U_1^{(2)}) - \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\bar{v}_1^{(2)} + V_1^{(2)}).$$

Снова приравнивая члены, не зависящие от ξ и зависящие от ξ, получаем уравнения для «медленных» поправок $\bar{u}_i^{(2)}$ и $\bar{v}_i^{(2)}$ к решению осредненной системы первого приближения (5) и для «быстрых» поправок $U_i^{(2)}$ и $V_i^{(2)}$ второго приближения. В уравнениях для «медленных» поправок $\bar{u}_i^{(2)}$ и $\bar{v}_i^{(2)}$ интегральные операторы, учитывающие вязкость, действуют на известные функции, полученные на предыдущем этапе решения задачи в первом приближении.

Если для построения приближенного решения системы (2) ограничиться функциями, входящими в замену переменных (4) до членов порядка ε^2 включительно, то такое приближенное решение удовлетворяет системе (2) с невязкой порядка ε^2. Отметим также, что это решение удовлетворяет (1) с невязкой, имеющей, вообще говоря, порядок ε.

Изложенная асимптотическая методика позволяет рассчитывать колебательные и волновые процессы в вязкоупругих средах с быстро изменяющимися свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Медведев Г. Н., Моргунов Б. И.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1989. 30, № 4. С. 78. [2] Бахвалов Н. С., Панасенко Г. П. Осреднение процессов в периодических средах. М., 1984. [3] Ильюшин А. А., Победря Б. Е. Основы математической теории термовязкоупругости. М., 1970.

Поступила в редакцию
31.05.90

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1991. Т. 32, № 1

УДК 577.33

БЕЗАКТИВАЦИОННЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ПЕРВИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ БАКТЕРИАЛЬНОГО ФОТОСИНТЕЗА

А. К. Кукушкин, Р. Г. Садыгов

(кафедра биофизики)

В рамках золотого правила Ферми оценивается скорость электронного переноса от димера к мономеру бактериохлорофилла в реакционном центре бактерии Rhodopseudomonas viridis. Рассматривается безактивационный путь переноса электрона.

В 1976 г. Д. Джортнер, основываясь на золотом правиле Ферми, получил формулу для скорости первичного разделения зарядов в реакционном центре (РЦ) бактерий [1]. В дальнейшем по формуле Джортнера были проведены расчеты этой скорости в РЦ разных бактерий [2, 3]. Полученные результаты близки к экспериментально наблюдаемым [4]. Однако существование в формуле Джортнера такого па-

раметра, как энергия реорганизации, которую нельзя получить из эксперимента, делает неоднозначной трактовку результатов этой формулы.

Также в рамках золотого правила Ферми [5] мы получили формулу для скорости электронного транспорта в РЦ. Существенно, что она не зависит от параметров, которые нельзя определить в эксперименте. В данной работе мы применяем эту формулу для вычисления скорости переноса электрона от димера бактериохлорофилла (БХл) к мономеру БХл в РЦ бактерии *Rhodopseudomonas viridis*.

Электронный перенос от донора (Д) к акцептору (А) может быть описан переходом комплекса ДА из начального фотовозбужденного состояния α=ДА в конечное состояние β=Д+А$^-$. Для каждого из этих двух электронных состояний можно сконструировать многомерные потенциальные поверхности $U_\alpha(\mathbf{q})$ и $U_\beta(\mathbf{q})$, определяемые ядерными координатами $\mathbf{q}$. Этим состояниям будут соответствовать вибронные уровни $|\alpha n\rangle \equiv \Psi_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{q})\chi_{\alpha n}(\mathbf{q})$ и $|\beta m\rangle \equiv \Psi_\beta(\mathbf{r}, \mathbf{q})\chi_{\beta m}(\mathbf{q})$ ядерных термов α и β. Здесь Ψ_α и Ψ_β — электронные волновые функции; $\chi_{\alpha n}$ и $\chi_{\beta m}$ — ядерные волновые функции; n и m — вибронные квантовые числа; $\mathbf{r}$ и $\mathbf{q}$ — электронные и ядерные координаты соответственно. Скорость перехода $|\alpha n\rangle \to \{|\beta m\rangle\}$ в рамках золотого правила Ферми оценивается следующим образом [3]:

$$W_{\alpha n} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_m |V_{\alpha n, \beta m}|^2 \delta(E_{\alpha n} - E_{\beta m}), \tag{1}$$

где

$$V_{\alpha n \beta m} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{q} \Psi_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{q}) \chi_{\alpha n} \widehat{V} \Psi_\beta(\mathbf{r}, \mathbf{q}) \chi_{\beta m}(\mathbf{q}) = \varepsilon^2 |\langle \chi_{\alpha n} | \chi_{\beta m} \rangle|^2;$$

V — потенциал обменного взаимодействия; $E_{\alpha n}$, $E_{\beta m}$ — энергия комплекса ДА соответственно в состояниях α и β с набором квантовых чисел n и m; δ-функция учитывает тот факт, что переходы должны происходить между изоэнергетическими уровнями.

Скорость перехода $|\alpha\rangle \to |\beta\rangle$, измеряемую в эксперименте, можно получить из (1) путем температурного усреднения по микроскопическим состояниям:

$$W_{\alpha \to \beta} = \frac{2\pi}{\hbar} \varepsilon^2 \sum_{n,m} P_n |\langle \chi_{\alpha n} | \chi_{\beta m} \rangle|^2 \delta(E_{\alpha n} - E_{\beta m}) = \frac{2\pi}{\hbar} \varepsilon^2 F, \tag{2}$$

где P_n — вероятность того, что в состоянии α комплекс ДА имеет энергию $E_{\alpha n}$ при распределении Больцмана,

$$P_n = \exp\{-E_{\alpha n}/(kT)\} \Big/ \sum_{n=0}^{\infty} \{-E_{\alpha n}/(kT)\}, \quad E_{\alpha n} = E_1 + \hbar(\omega_D n_D + \omega_A n_A);$$

E_1, E_2 — минимальные электронные энергии в состояниях ДА и Д$^+$А$^-$ соответственно; n_D, n_A — ядерные квантовые числа донора и акцептора соответственно; ω_D, ω_A — частоты переходов в ядерных термах между соседними уровнями. До и после электронного перехода они считаются одинаковыми.

Формула (2) упрощается, если вычислять статистическую сумму в приближении $\hbar\omega/(kT) \gg 1$:

$$P_n \delta(E_{\alpha n} - E_{\beta m}) = \exp\{(\Delta G + \hbar(m_A \omega_A + m_D \Psi_D))/(kT)\}/(kT), \quad \Delta G = E_2 - E_1. \tag{3}$$

Из (3) видно, что скорость электронного переноса экспоненциально зависит от разницы свободных энергий двух равновесных конфигураций комплекса ДА.

Оценки величины ε

Величина ε есть интеграл обменного электронного взаимодействия начального и конечного состояний. Фактически это обменный интеграл взаимодействия между донором и акцептором. Мы его вычисляли следующим образом:

$$\varepsilon = \langle \Psi_\alpha | \widehat{V} | \Psi_\beta \rangle = \sum_{ij} C_i C_j \varepsilon_{ij}, \quad \varepsilon_{ij} = \langle \Psi_{\alpha i} | \widehat{V}_j | \Psi_{\beta j} \rangle,$$

где $\Psi_{\alpha i}$, $\Psi_{\beta j}$ — атомные волновые функции соответственно донора и акцептора;

V_j — потенциал электрона в j-м атоме акцептора, C_i — коэффициенты разложения по атомным орбиталям. Все эти параметры взяты из работы [5]. Величины ε_{ij} являются одноэлектронными двухцентровыми интегралами. Мы их вычисляли в сфероидальных координатах:

$$\varepsilon_{ij} = \exp\{-\theta R_{ij}\} N_{si} N_{sj} (e_0 a_0)^2 (2/Z)^3 \cdot 12\pi, \tag{4}$$

где R_{ij} — расстояние между i-м атомом донора и j-м атомом акцептора; $\theta = 0{,}465$ Å; N_{si} — нормировочные коэффициенты; Z — эффективный заряд [6]; e_0 — заряд электрона; a_0 — боровский радиус.

Расстояния R_{ij} даны в работе [7], в которой с помощью методов рентгеноструктурного анализа определена пространственная структура РЦ бактерии *Rhodopseudomonas viridis*.

Вычисленный таким образом обменный интеграл $\varepsilon = 4 \cdot 10^{-2}$ эВ.

Как видно из (4), обменный интеграл экспоненциально зависит от расстояний между атомами донора и акцептора. Если учесть, что скорость электронного транспорта зависит от ε квадратично, то становится очевидной сильная чувствительность этой скорости к пространственной структуре РЦ.

Оценка величины F

Величина F есть франк-кондоновский фактор, который учитывает неизменность расположения ядер системы во время переноса электронов.

Поскольку движение ядер в рамках данного подхода рассматривается в гармоническом приближении, то в качестве ядерных волновых функций выбирались нормированные волновые функции гармонического осциллятора [4]:

$$\chi_{Dn}(x) = H_n(x) \exp\{-x^2/2\} \Big/ \sqrt{\sqrt{\pi}\, 2^n n!},$$

где $H_n(x)$ — полиномы Эрмита, x — нормальная координата ядра. Поскольку мы рассматриваем неактивационный переход, то $n=0$ и

$$\langle \chi_{A0}(x) | \chi_{Am}(x+\gamma) \rangle = \gamma_A^{2m} \exp(-\gamma_A^2)/m!,$$

где $\gamma_A^2 = (\omega_A/2\hbar) \sum M_i \rho_i^2$, M_i — масса ядра, ρ_i — расстояние между двумя равновесными состояниями ядра i-го атома до и после электронного переноса. Эти величины мы брали из работы [5]. Мы оценивали F в приближении $\Delta G = 0$. Заметим, что такую же оценку можно провести и для $\Delta G \neq 0$. При $\Delta G = 0$ имеем

$$F = \exp(-\gamma_A^2 - \gamma_D^2)/(kT) = 17 \text{ эВ}^{-1}.$$

Далее можно оценить скорость:

$$W_{\alpha\to\beta} = (2\pi/\hbar)\, \varepsilon^2 F = 1{,}7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

Полученная величина скорости переноса электрона от димера БХл к мономеру БХл по порядку совпадает с экспериментально наблюдаемой [2]. Она сравнима со скоростью колебательной релаксации ядер. Этот случай качественно рассмотрен в работе [3], но, как нам кажется, требует дальнейшего изучения.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Jortner J.//J. Chem. Phys. 1976. **64**. P. 4860. [2] Kakitani T., Kakitani H.//Biochim. et Biophys. Acta. 1981. **635**. P. 498. [3] Jortner J.//Ibid. 1980. **594**. P. 193. [4] Петров Э. Г. Физика переноса зарядов в биосистемах. Киев, 1984. [5] Kuhn H.//Phys. Rev. 1986. **A 34**. P. 3409. [6] Абаренков И. В., Братцев В. Ф., Тулуб А. В. Начала квантовой химии. М., 1989. [7] Deisenhofer J., Epp O., Miki K. et al.//J. Mol. Biol. 1984. **180**. P. 385.

Поступила в редакцию
12.06.90