

А. А. ДЕМИДЕНКО, Э. Г. ПЕТРОВ

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА КИНЕТИКУ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА МЕЖДУ ДИМЕРОМ ХЛОРОФИЛЛА И ФЕОФИТИНОМ В ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕНТРАХ

В реакционных центрах фотосинтезирующих бактерий за время < 10 пс после фотовозбуждения димера хлорофилла образуется радикальная пара (РП) $P_{s_0}^+I^- \equiv P^F$ (обозначения см. на рис. 1), после чего за время $\approx 0,2$ нс электрон переносится на первичный акцептор. Если первичный акцептор предварительно восстановлен химически, РП за время ≈ 10 нс рекомбинирует в основное состояние $P_{s_0s_0}I$ и возбужденное триплетное состояние $P_{s_0t}^*I = P^R$, которое, в свою очередь, распадается в $P_{s_0s_0}I$ за время ≈ 10 мкс.

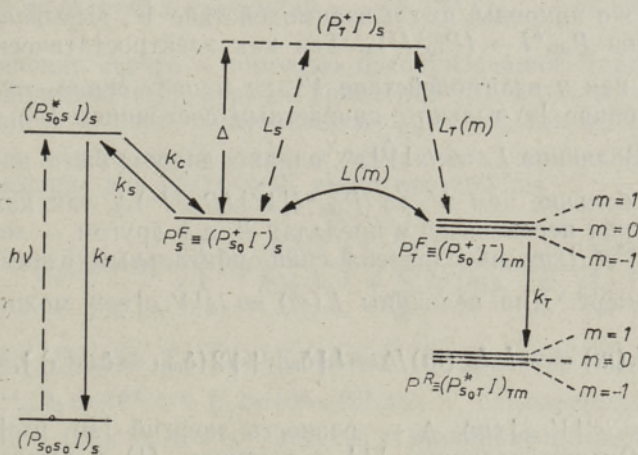


Рис. 1. Энергетическая схема первичных реакций бактериального фотосинтеза. P — димер бактериохлорофилла, I — бактериофеофитин. Основное синглетное, синглетное и триплетное состояния мономеров хлорофилла обозначены индексами s_0 , s и t . Возле P соответственно. Синглетное и триплетное состояния радикальной пары P^+I^- также обозначены индексами s и t соответственно. k_c , k_f , k_s , k_T — константы скоростей соответствующих реакций. $L(m)$ — величина эффективного резонансного взаимодействия.

Было обнаружено, что квантовый выход Φ_T триплетных состояний P^R зависит от магнитного поля. Характер этой зависимости, а также аномальная спиновая поляризация спектров ЭПР триплетного состояния P^R указывали на тесную аналогию с рядом других радикальных реакций, которые получили объяснение в рамках теории химической поляризации электронов и ядер (ХПЭиЯ) (обзор экспериментальных результатов и теоретических подходов см. в [1, 2]).

Основной проблемой описания синглет-триплетных переходов в восстановленных реакционных центрах является определение взаимодействия, вызывающего переходы между синглетным $(P_{s_0}^+I^-)_s$ и триплетным $(P_{s_0}^+I^-)_T$ состояниями РП, которые затем рекомбинируют в $P_{s_0s_0}I$ и P^R соответственно. В теории ХПЭИЯ [2] такими являются зеемановское взаимодействие (если g -факторы радикалов пары различны) и сверхтонкое взаимодействие неспаренных электронов со своими магнитными ядрами.

Оказалось, однако, что разность g -факторов РП слишком мала, чтобы объяснить экспериментальные данные и, кроме того, было показано отсутствие магнитного изотопного эффекта [3, 4], хотя сверхтонкое взаимодействие сильно меняется при дейтерировании.

В настоящей работе мы предлагаем принципиально иной механизм синглет-триплетных переходов в РП P^+I^- , учитывающий димерную структуру пигмента P . Так, эффективное резонансное взаимодействие

\hat{V}_{eff} , вызывающее переходы между состоянием $|s\rangle \equiv |(P_{s_0}^+I^-)_s\rangle$ и состоянием $|tm\rangle \equiv |(P_{s_0}^+I^-)_{tm}\rangle$, обусловлено примесью этих состояний к вышележащему виртуальному $|s'\rangle \equiv |(P_T^+I^-)_s\rangle$. Состояние $|s'\rangle$ может быть получено из $|s\rangle$ в результате электронного переноса в пределах P^+ , когда один из мономеров P^+ окисляется в основном синглетном состоянии, а другой P^+ восстанавливается в возбужденном триплетном состоянии. Этот перенос обусловлен электростатическим взаимодействием \hat{V} той же природы, что и взаимодействие \hat{V}' , вызывающее разделение зарядов $P_{s_0s}^*I \rightarrow (P_{s_0}^+I^-)_s$. Так как электростатическое взаимодействие \hat{V} , как и взаимодействие \hat{V}' , не меняет спина, то оно может связать состояние $|s\rangle$ только с синглетным состоянием $|s'\rangle$ другой конфигурации. Величина $L_s \equiv \langle s | \hat{V} | s' \rangle$, однако, должна быть, как минимум, на порядок больше, чем $L'_s \equiv \langle P_{s_0s}^*I | \hat{V}' | (P_{s_0}^+I^-)_s \rangle$, так как в первом случае электрон переносится в пределах P , а в другом — между P и I . Примесь $|s'\rangle$ к $|tm\rangle$ обусловлена спин-орбитальным взаимодействием \hat{V}_{s-0} в мономере. Для величины $L(m) \equiv \langle s | \hat{V}_{eff} | tm \rangle$ можно получить

$$L(m) = -L_s L_T(m) / \Delta = L[\delta_{m;0} + \sqrt{2}(\delta_{m;1} - \delta_{m;-1})], \quad (1)$$

где $L_T(m) \equiv \langle s' | \hat{V}_{s-0} | tm \rangle$, Δ — разность энергий $|s'\rangle$ и $|s\rangle$, равная $\approx 10^4$ см⁻¹. Оценим величину $|L|$ с помощью (1) и выражения $k_i \approx \approx 4L_i^2/\kappa$ для скорости резонансного перехода на уровень, релаксирующий с константой κ . Предположим, что релаксация обусловлена внутренней конверсией в терме ($\kappa \approx 10^{12} - 10^{13}$ с⁻¹). Поскольку $k(P^* \rightarrow I^-) \approx 10^{11}$ с⁻¹, то $|L'_s| \approx \sqrt{k(P^* \rightarrow I^-)\kappa} \approx 10^{11} - 10^{12}$ с⁻¹ и $|L_s| \approx \approx 10^{12} - 10^{13}$ с⁻¹. Скорость $k(T \rightarrow s_0)$ для мономера бактериохлорофилла составляет $\approx 10^4 - 10^5$ с⁻¹ и, следовательно, $|L_T(m)| \approx \sqrt{k(T \rightarrow s_0)\kappa} \approx \approx 10^8 - 10^9$ с⁻¹. В итоге получаем, что $|L| \approx 10^7 - 10^8$ с⁻¹. Существенно то, что L не меняется при дейтерировании.

Таким образом, для описания эволюции спинов РП мы предлагаем использовать гамильтониан

$$H_0 = g\beta_e H \sum_m m |tm\rangle \langle tm| + \sum_m L(m) (|s\rangle \langle tm| + |tm\rangle \langle s|). \quad (2)$$

Запишем кинетические уравнения для спиновой матрицы плотности $\hat{\rho}(t)$ системы, изображенной на рис. 1. Так как волновые функции

состояний $|s\rangle$ и $|tm\rangle$ отличаются только спиновой частью, вклад в релаксацию недиагональных элементов матрицы плотности $\hat{\rho}(t)$ будут давать только процессы гибели этих состояний с временами k_s^{-1} и k_T^{-1} . Учитывая (2) и заменяя везде далее $|tm\rangle$ на $|m\rangle$, можно получить

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{ss} &= \sum_m L(m) x_m - k_s Q_{ss} + k_c Q_{s^*s^*}, & Q_{ss}(t=0) &= 1, \\ \dot{Q}_{mm} &= -L(m) x_m - k_T Q_{mm}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \dot{x}_m &= -mhy_m + 2L(m) (Q_{mm} - Q_{ss}) + \sum_{l \neq m} L(l) (Q_{ml} + Q_{lm}) - (k_s + k_T) x_m / 2, \\ \dot{y}_m &= mh x_m + i \sum_{l \neq m} L(l) (Q_{lm} - Q_{ml}) - (k_s + k_T) y_m / 2, \\ \dot{Q}_{ml} &= ih(m-l) Q_{ml} + i(L(m) Q_{sl} - L(l) Q_{ms}) - k_T Q_{ml}, \\ \dot{Q}_{s^*s^*} &= -(k_c + k_f) Q_{s^*s^*} + k_s Q_{ss}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $x_m = i(Q_{ms} - Q_{sm})$, $y_m \equiv Q_{ms} + Q_{sm}$, $m, l = 0, +1, -1$, $|s^*\rangle = |P_{s0}^*\rangle$, $h = g\beta_e H$.

Решить систему уравнений (3), (4) нам не удастся, однако квантовый выход триплетных состояний $\varphi_T = k_T \sum_m \int_0^\infty Q_{mm}(t) dt$ можно определить совершенно строго с помощью преобразования Лапласа, сначала отбросив последний член первого уравнения (3), а затем учтя его методом функции источника. Получающееся при этом для $\varphi_T(H)$ выражение оказывается весьма громоздким и неудобным для анализа. В то же время выражение для $\varphi_T(H=0)$ имеет простой вид

$$\varphi_T(H=0) = \left[1 + \frac{k_f k_s}{k_c + k_f} \left(\frac{k_T + k_s}{4 \sum_m L^2(m)} + \frac{1}{k_T} \right) \right]^{-1}. \quad (5)$$

Согласно [1], при $T = 300$ К имеем $\varphi_T(0) = 0,1-0,2$, $k_c \approx 10^{11} \text{ c}^{-1}$, $k_f \approx 10^{10} \text{ c}^{-1}$, $k_s \approx 10^9 \text{ c}^{-1}$, $k_T \approx 10^8-10^9 \text{ c}^{-1}$, следовательно, $k_T, k_s \gg |L| \approx 10^7-10^8 \text{ c}^{-1}$, что согласуется с вышеприведенными качественными оценками. Это позволяет оставить в (4) только линейные по $|L|$ члены и получить простое выражение для

$$R(H) \equiv \frac{\varphi(H)}{\varphi_T(0)} = R(\infty) + (1 - R(\infty)) [1 + (H/H_{1/2})^2]^{-1}, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} R(\infty) &= 0,2 \cdot \frac{20L^2(k_c + k_f) + k_f k_s (k_T + k_s)}{4L^2(k_c + k_f) + k_f k_s (k_T + k_s)}, \\ H_{1/2} &= \frac{k_T + k_s}{2g\beta_e} \sqrt{5R(\infty)} \end{aligned} \quad (7)$$

— магнитное поле, при котором $R(H) = (1 + R(\infty))/2$.

Зависимость $R(H)$ (6) (см. рис. 2) описывает качественные особенности экспериментальных кривых [1], однако отсутствие подробных

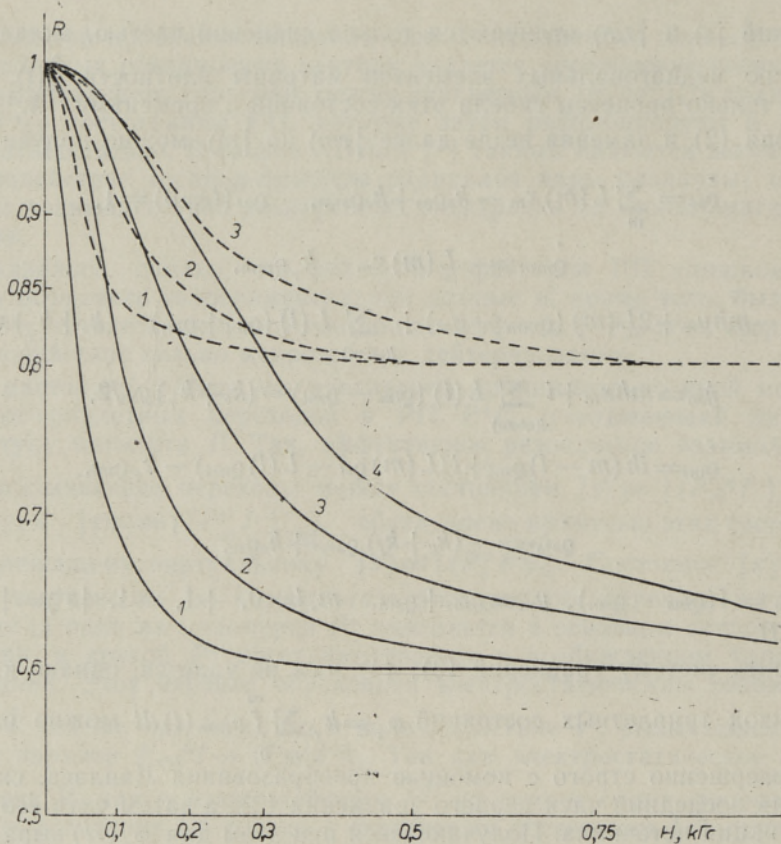


Рис. 2. Зависимость $R(H)$, построенная по формуле (6), для $R(\infty) = 0,6$ (—), $0,8$ (---) и $H_{1/2} = 0,05$ (1), $0,1$ (2), $0,2$ (3) и $0,3$ кГс (4).

экспериментальных данных не позволяет делать более конкретных выводов. При наличии же таких данных можно будет, не прибегая к теории возмущений по $|L|$, находить точные значения $\varphi_T(H)$, решая систему линейных алгебраических уравнений для Лаплас-образов элементов матрицы плотности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoff, A. I., Phys. Reports, 54, № 2, 75—200 (1979).
2. Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М., Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях, Новосибирск, «Наука», 1978.
3. Rademaker, H., Hoff, A. I., van Grondelle, R., Duysens, L. N. M., Biochim. Biophys. Acta, 592, 240—257 (1980).
4. Blankenship, R. E., Parson, W. W., Biophys. J., 25, 205a (1979).

*Институт теоретической физики
Академии наук Украинской ССР*

A. A. DEMIDENKO, E. G. PÉTROV

**MAGNETVÄLJA MÖJU KLOROFÜLLI DIMEERI JA FEOFÜTIINI
VAHELISE ELEKTRONILEKANDE KINEETIKALE FOTOSÜNTEETILISES
REAKTSIOONITSENTRIS**

On esitatud klorofülli dimeeri singlett-triplettsiirde uus mehhanism fotosünteesivate bakterite keemiliselt taastatud reaktsioonitsentrites. On saadud lihtne avaldis, mis väljendab dimeeri trip'lettolekute kvantsaagise sõltuvust magnetväljast.

A. A. DEMIDENKO, E. G. PETROV

**INFLUENCE OF THE MAGNETIC FIELD ON THE KINETICS
OF THE ELECTRON TRANSFER BETWEEN THE CHLOROPHYLL DIMER
AND THE PHEOPHYTIN IN PHOTOSYNTHETIC REACTION CENTRES**

A new mechanism is proposed to explain the singlet-triplet transitions in the chlorophyll dimer of chemically-reduced photosynthetic reaction centres. A simple expression for the magnetic field dependence on the triplet quantum yield is obtained.