

УДК 577.3

© 1990 г.

И. В. Упоров, К. В. Шайтан

К ТЕОРИИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КОНФОРМАЦИОННО ПОДВИЖНЫХ СИСТЕМАХ

В работе анализируется модель переноса заряда в конформационно лабильных системах. Проведен учет зависимости констант скорости рекомбинации и разделения зарядов от конформационной координаты, являющейся координатой реакции. Показано, что внешним воздействием, в частности вспышкой света, приводящим к разделению зарядов, можно изменять равновесное положение акцептора, переводя его из «темновой» в «световую» конформацию. Неоднородность констант разделения и рекомбинации зарядов приводит к полихроматической кинетике рекомбинации в ответ на вспышку света. Эта немонохроматичность тем существеннее, чем шире область конформационного пространства, «заметаемого» при конформационном переходе от темнового к световому состоянию и обратно, и чем резче зависимость констант скорости от конформационных координат. Предложен новый метод анализа кинетики реакции системы в ответ на вспышку света с целью изучения зависимости константы рекомбинации зарядов от координаты реакции.

В последние годы возрос интерес к процессам переноса заряда в сложных молекулярных системах, обладающих конформационной подвижностью. К ним можно отнести донорно-акцепторные пары в полярных растворителях, цепи переноса заряда в биологических объектах [1, 2]. Одна из основных особенностей процесса разделения зарядов в указанных выше системах — зависимость скорости реакции от конформации, что определяется соответствующими изменениями расстояний, тепловых эффектов, микроокружением для донорно-акцепторных пар. Наличие конформационных степеней свободы существенно влияет на кинетику переноса зарядов.

Наиболее подробно и всесторонне был рассмотрен электронный перенос в полярных растворителях и многоатомных молекулах [3–8]. Конкретный анализ электронного переноса, контролируемого динамикой растворителя, проводился различными теоретическими методами: с помощью стохастического уравнения Лиувилля [9, 10], теории Крамерса [11], метода вычисления среднего времени достижения границы [12], обобщенных уравнений Ланжевена [13], функционального интегрирования [14]. В общем виде кинетика переноса электрона с учетом динамики растворителя не является монохроматической. Кроме того, было показано, что для случая безактивационного электронного переноса может наблюдаться зависимость кинетики от начальной ядерной конфигурации системы [15, 16].

Физические механизмы электронного переноса в биологических системах, в частности в первичных процессах фотосинтеза, во многом аналогичны соответствующим реакциям в растворах [1, 5, 17–21]. Однако здесь имеется и определенная специфика, связанная с микрогетерогенностью среды и конформационной динамикой элементов цепи переноса зарядов [22]. Как показано в последние годы, биологические макромолекулы, в частности белки, характеризуются внутренней подвижностью, промежуточной между кристаллами и жидкостями [23, 24]. Естественно, что конформационная лабильность микрогетерогенного образца влияет на перенос электрона от донора к акцептору. Аналогично переносу в полярном растворителе здесь также существенно соотношение между временем переноса и временем конформационной релаксации. Описание электронного

переноса в конформационно лабильных биологических системах основывается обычно на формализме систем уравнений типа Фоккера — Планка [22, 25]. Отметим, что этот формализм аналогичен методу стохастического уравнения Лиувилля на последней стадии после исключения быстрых переменных. Ранее полагалось, что константы скорости элементарных актов, входящие в эти системы, являются либо независимыми от конформационных координат, либо зависят слишком резко [15, 26]. Однако появившиеся в последние годы работы свидетельствуют и о возможности относительно плавной зависимости констант скорости процесса от конформации системы. Это, по-видимому, имеет место в реакциях рекомбинации зарядов в реакционных центрах фотосинтетических бактерий [27]. Эта система интересна также тем, что показывает четкое переключение из одного состояния в другое под действием постоянного света, характеризующееся значительным изменением скоростей рекомбинационных процессов.

В настоящей работе проводится анализ динамики фотоконформационных переходов и их влияние на кинетику процессов переноса. В разд. 1 производится постановка задачи, вводится основная система уравнений и находится ее стационарное решение. Показано, что это решение описывает явление фотоконформационного перехода, проявляющееся в зависимости средней конформации системы от интенсивности падающего света. В разд. 2 работы рассматривается нестационарное поведение системы. Показано, что в предлагаемой модели возможно решение автомодельного типа и дано приближенное аналитическое описание этого решения. Для типичной экспериментальной ситуации — действия короткой интенсивной вспышки света — определена кинетика рекомбинации зарядов. Показано, что она является немонотонической в первую очередь из-за конформационных переходов в системе. Как и в случае безактивационного электронного переноса в полярных растворителях, кинетика может зависеть от начального состояния системы.

1. СТОХАСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА

Рассмотрим простейшую систему, состоящую из донора и акцептора. Будем полагать, что конформационное состояние системы характеризуется одной координатой x . Движение по этой координате осуществляется стохастическим образом, что характерно для макромолекулярных структур. Тогда для описания динамики такой системы применим аппарат уравнений Фоккера — Планка [22, 25]. Введем в рассмотрение две функции плотности вероятности $P_A(x, t)$ и $P_{A^-}(x, t)$, которые задают вероятность находиться акцептору соответственно в нейтральном и заряженном состоянии при значении конформационной координаты x . Эволюция этих функций во времени будет осуществляться за счет процессов двух типов: конформационного движения по переменной x , описываемого диффузионным членом в уравнении Фоккера — Планка, и переноса заряда с донора на акцептор и обратно, добавляющего в уравнение члены кинетического типа:

$$\begin{aligned}\frac{\partial P_A}{\partial t} &= D_A \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{kT} \frac{\partial U_A}{\partial x} P_A + \frac{\partial P_A}{\partial x} \right) - k_0(x) P_A + k_r(x) P_{A^-}, \\ \frac{\partial P_{A^-}}{\partial t} &= D_{A^-} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{kT} \frac{\partial U_{A^-}}{\partial x} P_{A^-} + \frac{\partial P_{A^-}}{\partial x} \right) + k_0(x) P_A - k_r(x) P_{A^-}.\end{aligned}\quad (1)$$

Последние члены «кинетического» типа в приведенных уравнениях содержат две функции: $k_0(x)$ и $k_r(x)$, являющиеся константами скорости соответственно процессов переноса заряда на акцептор и его рекомбинации при значении конформационной координаты x . Эти функции могут быть вычислены в рамках теории межмолекулярного переноса заряда [5, 8, 27], где показано, что они должны существенным образом зависеть

от конформационных координат среды. В [16] рассмотрена система уравнений, аналогичная (1), в которой функции $k_0(x)$ и $k_r(x)$ — дельта-функции от x , что соответствует ситуации, в которой для переноса заряда необходимо выполнение определенных стерических требований. Мы же будем предполагать, что эти функции плавно зависят от x , т. е. стерические ограничения на конфигурацию переноса заряда не являются столь жесткими. Фактическая зависимость $k_0(x)$ и $k_r(x)$ отражает зависимость от x интеграла перекрывания волновых функций донора и акцептора [28]. Далее будем полагать

$$k_0(x) = k_0' + b'x, \quad k_r(x) = k_r' + a'x. \quad (2)$$

Как будет видно из дальнейшего изложения, в анализируемой области параметров эти функции будут положительны в практически интересной области конформационной переменной.

Коэффициенты D_A и D_{A^-} — коэффициенты диффузии по конформационной координате x в нейтральном и заряженном состояниях акцептора. Они характеризуют подвижность системы в конформационном пространстве и могут быть определены как из экспериментальных данных [29], так и с помощью численного моделирования системы. Например, для биополимеров коэффициенты диффузии могут быть вычислены из молекулярно-динамических треков [23]. Основываясь на формуле Эйнштейна [30]

$$D = k_B T / \gamma, \quad (3)$$

можно ввести параметр γ — эффективный коэффициент трения по выбранной конформационной моде. В дальнейшем будем считать, что динамические свойства акцептора не изменяются при изменении его зарядового состояния, т. е. $D_A = D_{A^-}$.

Функции U_A и U_{A^-} являются потенциальной энергией акцептора соответственно в нейтральном и заряженном состояниях. Зависимость этих функций от конформационной координаты может быть весьма сложной. Однако вблизи равновесия в каждом состоянии они с хорошей точностью могут быть аппроксимированы параболой:

$$U_A(x) = K(x - d')^2/2, \quad U_{A^-}(x) = K(x + d')^2/2, \quad (4)$$

где K — эффективный коэффициент жесткости конформационного потенциала. Равновесные значения координаты акцептора, в которых функции U_A и U_{A^-} имеют минимум, могут различаться в связи с изменением зарядовой конфигурации системы при переносе заряда. Будем полагать, и это отражено в формулах (4), что в нейтральном состоянии минимум потенциальной энергии акцептора достигается при $x = d'$, а в заряженном состоянии — при $x = -d'$.

Система (1) должна быть дополнена начальными условиями $P_A(x, 0)$ и $P_{A^-}(x, 0)$. В качестве граничных условий выступает условие интегрируемости этих функций. Необходимо на введенные плотности условие нормировки

$$\int (P_A(x, t) + P_{A^-}(x, t)) dx = 1. \quad (5)$$

Отметим, что вид системы (1) сохраняет это условие во времени. После введения обезразмеренных переменных

$$\begin{aligned} y &= x/x_0, \quad t = t/t_0, \quad p_A(y, t) = x_0 P_A(x_0 y, t_0 t), \\ p_{A^-}(y, t) &= x_0 P_{A^-}(x_0 y, t_0 t), \quad k_0 = k_0' t_0, \quad k_r = k_r' t_0, \\ a &= a' t_0 x_0, \quad b = b' t_0 x_0, \quad d = d'/x_0, \end{aligned}$$

где $x_0 = (k_B T / K)^{1/2}$ — характерный масштаб тепловых конформационных движений, $t_0 = \gamma / K$ — характерное время достижения конформационного рав-

новесия, система (1) приобретает вид

$$\begin{aligned}\partial p_{\Lambda}/\partial t &= -k_0(y)p_{\Lambda} + k_r(y)p_{\Lambda^-} + \frac{\partial}{\partial y} \left((y-d)p_{\Lambda} + \frac{\partial p_{\Lambda}}{\partial y} \right), \\ \frac{\partial p_{\Lambda^-}}{\partial t} &= k_0(y)p_{\Lambda} - k_r(y)p_{\Lambda^-} + \frac{\partial}{\partial y} \left((y+d)p_{\Lambda^-} + \frac{\partial p_{\Lambda^-}}{\partial y} \right).\end{aligned}\quad (6)$$

Одним из методов решения систем уравнений такого типа является разложение искомых функций по функциям Эрмита [31]:

$$\begin{aligned}p_{\Lambda}(y, t) &= h_0(y) \sum_{n=0}^{\infty} v_n(t) h_n(y+2(a+b)), \\ p_{\Lambda^-}(y, t) &= h_0(y) \sum_{n=0}^{\infty} w_n(t) h_n(y+2(a+b)),\end{aligned}\quad (7)$$

где

$$h_n(x) = \exp(-x^2/4) H_n(x/\sqrt{2}) / (2^{n+1/2} n! \sqrt{\pi})^{1/2},$$

$H_n(z)$ — полином Эрмита степени n . Используя свойства функций $h_n(z)$ [31]:

$$\begin{aligned}dh_n/dz &= (n/2)^{1/2} h_{n-1} - [(n+1)/2]^{1/2} h_{n+1}, \\ zh_n &= (n/2)^{1/2} h_{n-1} + [(n+1)/2]^{1/2} h_{n+1},\end{aligned}$$

получим для коэффициентов $v_n(t)$ и $w_n(t)$ следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned}\dot{v}_n &= [-k_0 + b^2 - a^2 - d(a+b) - n]v_n + k_r w_n + a(n+1)^{1/2}(v_{n+1} + w_{n+1}) + \\ &\quad + n^{1/2}[(a+d)v_{n-1} + a w_{n-1}], \\ \dot{w}_n &= [-k_r - b^2 + a^2 + d(a+b) - n]w_n + k_0 v_n + b(n+1)^{1/2}(v_{n+1} + w_{n+1}) + \\ &\quad + n^{1/2}[b v_{n-1} + (b-d)w_{n-1}].\end{aligned}\quad (8)$$

Рассмотрим стационарное решение системы. Обозначим стационарные значения функций $v_n(t)$ и $w_n(t)$ как $\bar{v}_n$ и $\bar{w}_n$. Введем величину $m_n = \bar{v}_n + \bar{w}_n$. Для нее возможно получить следующее уравнение:

$$(a+b)(n+1)^{1/2} m_{n+1}/m_n = n + (a+b)(a+b-d+2dq_n) - n^{1/2}(a+b-d+2dq_{n-1})/(m_n/m_{n-1}),$$

где $q_n = \bar{v}_n/m_n$. Из этого соотношения находим

$$m_{n+1}/m_n = (a+b-d+2dq_n)/(n+1)^{1/2}. \quad (9)$$

Величины q_n в свою очередь удовлетворяют рекуррентному соотношению

$$q_n = \left\{ k_r - a(a+b+d) + n \frac{a+2dq_{n-1}}{a+b-d+2dq_{n-1}} \right\} \{ k_0 + k_r - (a+b)^2 - d(a-b) + n \}^{-1}. \quad (10)$$

Окончательно для коэффициентов $\bar{v}_n$ и $\bar{w}_n$ получаем

$$\begin{aligned}\bar{v}_n &= m_0 q_n \left(\prod_{i=0}^{n-1} (a+b-d+2dq_i) \right) / (n!)^{1/2}, \\ \bar{w}_n &= \bar{v}_n (1-q_n)/q_n.\end{aligned}\quad (11)$$

Коэффициент m_0 находится из условия нормировки (5):

$$m_0 = \exp \left\{ -\frac{(a+b)^2}{2} \right\} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a+b)^n}{n!} \left(\prod_{i=0}^{n-1} (a+b-d+2dq_i) \right) \right\}^{-1}.$$

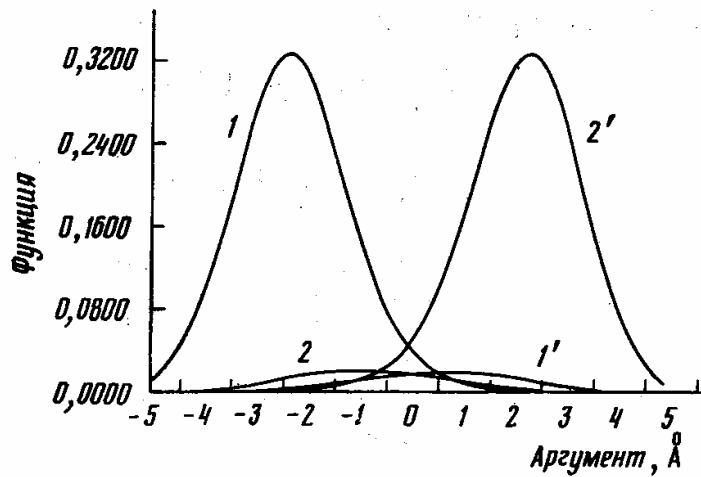


Рис. 1. Вид стационарных функций $\bar{p}_A(y)$ и $\bar{p}_A^-(y)$. Кривые 1, 1' соответствуют $\bar{p}_A^-(y)$ и $\bar{p}_A(y)$ в световой конформации ($k_0=2$, $k_r=0,2$), 2, 2' — те же функции в темновой конформации ($k_0=0,2$, $k_r=2$). Остальные параметры: $d=2,5$, $a=b=0$

Рекуррентные соотношения (9), (10) позволяют быстро вычислять по формуле (11) коэффициенты $\bar{v}_n$ и $\bar{w}_n$, а затем, используя (7), и стационарные функции $\bar{p}_A(y)$ и $\bar{p}_A^-(y)$. Графики этих функций для ряда значений параметров приведены на рис. 1. Наиболее существенное влияние на вид стационарных функций распределения оказывает соотношение между константами скорости k_0 и k_r . В случае превалирования константы скорости рекомбинации над k_0 , т. е. $k_r \gg k_0$, максимальное значение функции $\bar{p}_A^- \sim k_0/k_r$, в то время как $\bar{p}_A \sim 1$, и она существенно отлична от нуля в области $y \sim d$. Суммарная функция распределения $f(y) = \bar{p}_A(y) + \bar{p}_A^-(y)$ конформационной координаты y почти совпадает с функцией $\bar{p}_A(y)$ и сосредоточена в области $y \sim d$. Такое поведение стационарных решений вполне объяснимо: в том случае, когда константа скорости рекомбинации превосходит константу скорости разделения, наиболее вероятным состоянием акцептора является незаряженное и, следовательно, наиболее вероятное значение конформационной координаты принадлежит области $y \sim d$. Этот предел ($k_r \gg k_0$) соответствует малой интенсивности возбуждающего света и в дальнейшем будем называть его «темновым» случаем, а соответствующую ему конформацию — «темновой» конформацией. С ростом интенсивности возбуждающего света в другом пределе, $k_0 \gg k_r$, наблюдается обратная ситуация: наиболее вероятно заряженное состояние ($\bar{p}_A^- \sim 1$, $\bar{p}_A \sim k_r/k_0$) и значение конформационной координаты из области $y \sim -d$. Будем называть это состояние и соответствующую ему конформацию «световыми». При равенстве константы скорости рекомбинации константе разделения зарядов максимальные значения обеих функций распределения становятся порядка единицы, причем функция $\bar{p}_A(y)$ локализована в области $y \sim d$, а $\bar{p}_A^-(y)$ — окрестности $y \sim -d$. Суммарная же функция распределения координаты акцептора $f(y)$ заметно отлична от нуля в центральной области. Значения констант a и b также влияют на вид стационарных решений, однако их воздействие менее выражено по сравнению с константами скорости. Кроме того, поскольку область локализации стационарных функций ограничена условием $|y| \leq d$, то естественно считать, что в этой области $k_0(y)$ и $k_r(y) > 0$. Это требование накладывает ограничения на значения величин a и b , однако они не являются существенными. Как будет видно из дальнейшего изложения, a и b влияют на кинетику переноса заряда в системе.

Из сказанного следует: изменяя интенсивность возбуждающего света, можно эффективно изменять конформацию молекулярной системы переноса заряда. Механизмом такого влияния является электростатическое

взаимодействие акцептора с окружением, которое при изменении зарядового состояния системы приводит к различным равновесным конформациям последнего. Такое поведение системы переноса заряда позволяет говорить о фотоконформационных переходах в них.

2. НЕСТАЦИОНАРНОЕ РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ

Система уравнений (6) после приведения ее к виду (8) позволяет изучать нестационарное решение. Для этого бралось достаточно большое число членов в разложении (7) (в нашем случае 25 членов в сумме), а остальные полагались равными нулю. После этого система (8) становилась замкнутой и к ней применялись стандартные методы численного анализа [32]. В качестве проверки оправданности такой процедуры использовался критерий совпадения стационарного решения, определяемого формулами (7), (9)–(11), и нестационарного при достаточно большом времени интегрирования. Поскольку, исходя из приведенных формул, возможно вычислить стационарное решение с большой точностью, то совпадение последних с нестационарным решением на больших временах свидетельствует о хорошем приближении, сделанном при замыкании системы (8). Результаты численных расчетов в широкой области параметров показали достаточность 25 членов в разложении (7).

Исследование нестационарных решений обнаружило автомодельное поведение последних (см. рис. 2). Если в качестве начального условия бралась световая конформация системы, а затем свет выключался ($k_0 = 0$), то функции $p_A(y, t)$ и $p_{A-}(y, t)$ ведут себя следующим образом: амплитуда $p_{A-}(y, t)$ уменьшается со временем почти экспоненциально, форма этой функции и координата ее максимума почти не меняются; в то же время амплитуда $p_A(y, t)$ нарастает, она сама приобретает колоколообразную форму, а координата ее максимального значения смещается вдоль оси y из области $y = -d$ в окрестность точки $y = d$. На рис. 2 показан вид соответствующих функций, спустя различное время после выключения света. Аналогичен переход из темновой конформации в световую при включении света. В этом случае $p_A(y, t)$ быстро затухает и ее максимум стоит на месте, а $p_{A-}(y, t)$ возрастает и ее максимум перемещается в область $y = -d$. Автомодельное поведение функций плотности вероятности наблюдается и при произвольных начальных условиях. На начальном этапе эволюции наблюдается быстрый процесс формирования колоколообразной формы функций, а затем смещение координат их максимумов в области $y = -d$ для $p_{A-}(y, t)$ и в области $y = d$ для $p_A(y, t)$.

Разложение вида (7) неудобно для аналитического исследования автомодельного решения системы (6). Будем искать решение этой системы уравнений в виде

$$p_A(y, t) = \exp\{-(y-x_1)^2/4\} \sum_{i=0}^{\infty} p_i(t) h_i(y-x_1),$$

$$p_{A-}(y, t) = \exp\{-(y-x_2)^2/4\} \sum_{i=0}^{\infty} q_i(t) h_i(y-x_2).$$
(12)

Величины x_1 и x_2 в этих формулах являются функциями времени и должны описывать изменяющееся со временем положение максимумов соответственно функций $p_A(y, t)$ и $p_{A-}(y, t)$. Эти функции могут также быть интерпретированы как средние значения конформационной координаты акцептора в нейтральном и заряженном состояниях. Подставляя разложение (12) в систему (6), учитывая явный вид функций $k_0(y)$ и $k_7(y)$, а также используя свойство ортогональности функций Эрмита,

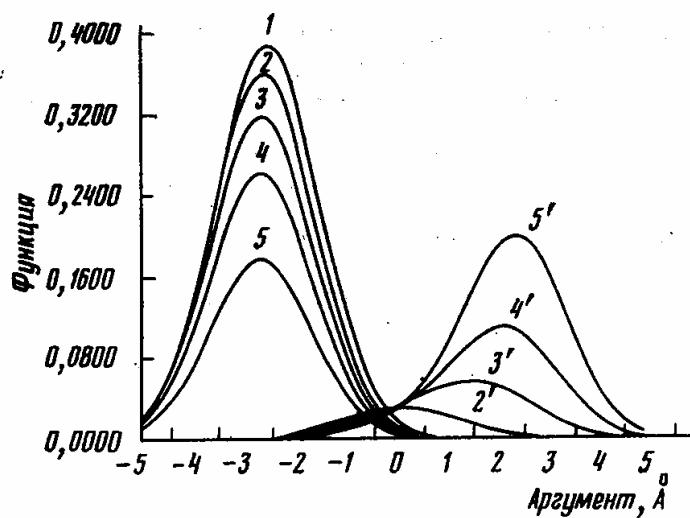


Рис. 2. Эволюция функций распределения из световой конформации при выключении света. Графики $p_A(y, t)$ и $p_A(y, t)$: 1, 1' - $t=0$; 2, 2' - $t=1$; 3, 3' - $t=2,5$; 4, 4' - $t=5$; 5, 5' - $t=12,5$. Остальные параметры: $d=2,5$; $b=0$, $a=0,13$, $k_r=0,41$

для коэффициентов $p_i(t)$ и $q_i(t)$ получаем систему уравнений

$$\begin{aligned} \dot{p}_i + i^{1/2}(\dot{x}_1 + x_1 - d + b)p_{i-1} = & -(k_0 + bx_1 + i)p_i + (k_r + ax_1) \sum_{k=0}^{\infty} F_{i,k}(x_1, x_2) q_k + \\ & + a \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} q_k [i^{1/2} F_{i-1,k}(x_1, x_2) + (i+1)^{1/2} F_{i+1,k}(x_1, x_2)] \right\} - b(i+1)^{1/2} p_{i+1}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \dot{q}_i + i^{1/2}(\dot{x}_2 + x_2 + d + a)q_{i-1} = & -(k_r + ax_2 + i)q_i + (k_0 + bx_2) \sum_{k=0}^{\infty} F_{i,k}(x_2, x_1) p_k + \\ & + b \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} p_k [i^{1/2} F_{i-1,k}(x_2, x_1) + (i+1)^{1/2} F_{i+1,k}(x_2, x_1)] \right\} - a(i+1)^{1/2} q_{i+1}, \end{aligned}$$

$$F_{j,i}(x, y) = (j!/i!)^{1/2} (y-x)^{j-i} / (j-i)! \text{ при } j \geq i,$$

$$F_{j,i}(x, y) = 0 \text{ при } j < i.$$

Система уравнений (13) содержит производные по времени как от коэффициентов p_i и q_i , так и от функций x_1 и x_2 . При выборе уравнений, описывающих эволюцию x_1 и x_2 , будем исходить из очевидного требования, чтобы они как можно точнее описывали временное поведение абсцисс максимальных значений соответственно $p_A(y, t)$ и $p_A(y, t)$. При выполнении этого требования потребуется минимальное число членов в разложении (12) и, следовательно, минимальное число коэффициентов p_i и q_i для адекватного описания временной эволюции функций распределения. Будем полагать, что x_1 и x_2 являются такими функциями, что вторые члены левых частей системы (13) обращаются в нуль:

$$\dot{x}_1 = -x_1 + d - b, \quad \dot{x}_2 = -x_2 - d - q. \quad (14)$$

Из (14) в явном виде находим эволюцию этих функций:

$$\begin{aligned} x_1(t) &= d - b + [x_1(0) - d + b] \exp(-t), \\ x_2(t) &= -d - a + [x_2(0) + d + a] \exp(-t). \end{aligned} \quad (15)$$

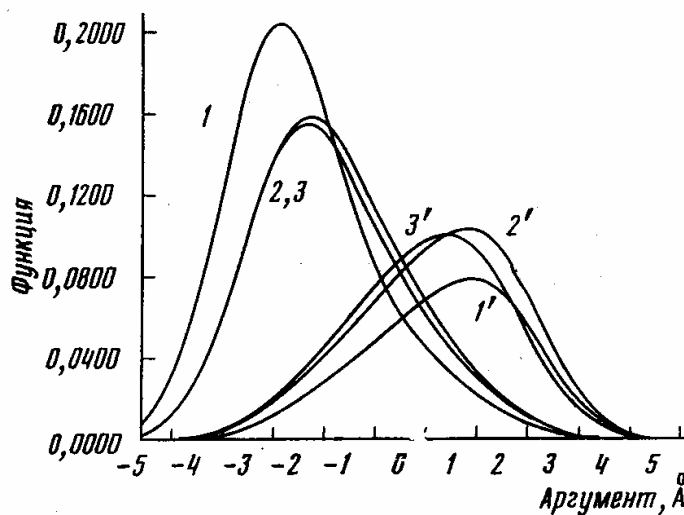


Рис. 3. Зависимость стационарных решений системы (1) от параметров a и b : 1, 1' — $\bar{p}_A(y)$ и $\bar{p}_A(y)$ для $b=0$, $a=0,13$; 2, 2' — для $b=0$, $a=0$; 3, 3' — для $b=0,13$, $a=0$. Остальные параметры: $d=2,5$, $k_0=0,8$, $k_r=0,6$

В частности, стационарные значения этих переменных следующие:

$$\bar{x}_1 = d - b, \quad \bar{x}_2 = -d - a.$$

Такая зависимость $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$ от параметров a и b подтверждается расчетами стационарных функций $\bar{p}_A(y)$ и $\bar{p}_A(y)$. Из рис. 3 видно, что максимум $\bar{p}_A(y)$ при $a > 0$ находится левее соответствующего максимума при $a = 0$, и аналогично для $\bar{p}_A(y)$ максимум этой функции смещается влево при возрастании параметра b . Совпадение зависимостей $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$ от параметров неоднородности констант скорости a и b с зависимостью от этих же параметров положений максимумов стационарных решений системы (8), на наш взгляд, свидетельствует о правильности выбора уравнения (14).

После определения указанным выше способом функций x_1 и x_2 в левой части системы (13) остаются только члены с производной по времени от p_i и q_i . Для $i=0$ имеем

$$\dot{p}_0 = -(k_0 + bx_1)p_0 + (k_r + ax_2)q_0 + aq_1 - bp_1, \quad (16)$$

$$\dot{q}_0 = (k_0 + bx_1)p_0 - (k_r + ax_2)q_0 - aq_1 + bp_1.$$

Остановимся подробнее на выборе начальных значений для средних значений конформационных координат акцептора в нейтральном и заряженном состояниях $x_1(0)$ и $x_2(0)$. Поскольку уравнения для x_1 и x_2 не выведены нами строго, то, естественно, нет и строгих требований на выбор $x_1(0)$ и $x_2(0)$. При определении этих величин естественно исходить из вида начальных функций $p_A(x, 0)$ и $p_A(x, 0)$. Если они имеют колоколообразную форму, то в качестве $x_1(0)$ и $x_2(0)$ можно взять абсциссу их максимумов. Если же они более сложной формы, то целесообразно воспользоваться следующим выбором:

$$x_1(0) = \int x P_A(x, 0) dx / \int P_A(x, 0) dx, \quad (17)$$

$$x_2(0) = \int x P_{A^-}(x, 0) dx / \int P_{A^-}(x, 0) dx,$$

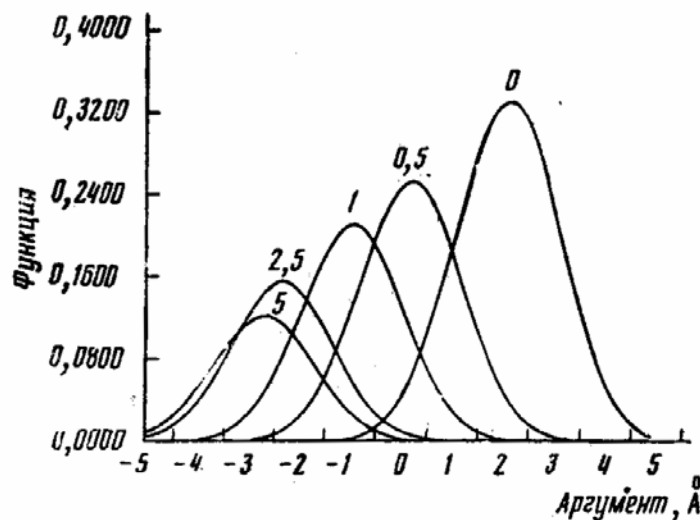


Рис. 4. Эволюция функции $p_A(y, t)$ в ответ на короткую вспышку света. Цифры над максимумами кривых соответствуют времени, прошедшему после вспышки света (в условных единицах). Значения параметров: $d=2,5$, $k_0=0$, $b=0$, $a=0,13$, $k_r=0,41$

который позволяет обратить в нуль значения $p_1(0)$ и $q_1(0)$ и, по-видимому, уменьшить по абсолютной величине значения $p_i(0)$ и $q_i(0)$ для $i > 1$. Возможны ситуации, когда какая-либо из начальных функций гораздо больше другой, как в случае световой или темновой конформации. Здесь целесообразно воспользоваться одной из формул (17) для функции P_A или P_{A-} , интеграл от которой близок к единице, а получившееся значение присвоить как $x_1(0)$, так и $x_2(0)$. Такой выбор соответствует очевидному факту, что на начальном этапе эволюции подобных состояний накопление первоначально отсутствующей фазы будет происходить в той же области конформационного пространства, где исходно находился акцептор, независимо от его зарядового состояния.

Рассмотрим воздействие короткой интенсивной вспышки света на систему, первоначально находящуюся в темновой конформации рис. 4. При насыщающей вспышке света ($k_0 \gg 1$) за очень короткое время система перейдет из состояния $p_0(0)=1$, $q_0(0)=0$ в состояние $p_0=0$, $q_0=1$. При этом конформация системы не успевает измениться: $x_1(0)=x_1(t^*)=\bar{x}_1$, $x_2(0)=x_2(t^*)=\bar{x}_1$. После выключения света ($k_0=0$) начинается релаксация заряженного акцептора к своему равновесному состоянию $y=\bar{x}_2$, и одновременно идет процесс рекомбинации. Если среднее значение константы скорости рекомбинации в доступной области конформационного пространства меньше обратного времени конформационной релаксации t_0 , то на временах $t > t_0 + t^*$ релаксация системы описывается простым уравнением

$$\dot{q}_0 = -(k_r + ax_2) q_0.$$

Последние члены в уравнениях (16) успевают быстро затухнуть. Приведенное уравнение имеет решение

$$q_0(t) = \exp \left\{ - \int_0^t k_r(x_2(t')) dt' \right\}. \quad (18)$$

Таким образом, кинетика процесса рекомбинации не является монохроматической. Отметим, что в рассматриваемом случае $x_2(t)$ изменяется от $\bar{x}_1 \sim d$ до $\bar{x}_2 \sim -d$. Степень полихроматичности тем сильнее, чем шире область конформационного пространства, в которой происходит движение акцептора при изменении зарядового состояния, и чем резче зависимость

константы скорости рекомбинации в этой конформационной области. Подчеркнем еще раз, что в предлагаемой модели немонохроматичность обусловлена наличием конформационных переходов акцептора, его лабильностью.

Исходно модель сформулирована для квадратичных потенциалов акцептора в заряженной и незаряженной формах и линейной зависимости констант скорости разделения зарядов и рекомбинации от конформационной координаты системы. Однако кинетика вида (18) должна наблюдаться во всех физически сходных системах, в которых есть два положения акцептора, например заряженное и незаряженное положения, равновесия которых различны. Тогда, начиная со времени $t > t_0$, характерного времени конформационной релаксации, при произвольной зависимости $k_r(x)$ должно выполняться соотношение

$$p_{A^-}(t) \sim \exp \left\{ - \int_0^t k_r(x(t')) dt' \right\}, \quad (19)$$

где $p_{A^-}(t)$ — доля заряженных акцепторов ко времени t после вспышки света, $k_r(x)$ — константа скорости рекомбинации зарядов, $x(t)$ — значение эффективной конформационной координаты системы. Формула (19) интересна тем, что позволяет путем дифференцирования величины $-\ln(p_{A^-}(t))$ получать опосредованную зависимость константы скорости рекомбинации от эффективной координаты реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная в работе модель учета конформационных переходов в процессах переноса заряда позволяет изучать влияние последних на кинетику процесса. В заключение еще раз остановимся на двух следствиях модели. Первое: показано, что не только динамика системы влияет на изучаемую экспериментальную кинетику переноса заряда, но имеется и обратный эффект. Степень зависимости констант скорости реакции от эффективной конформационной координаты влияет и на изменение равновесных конформаций акцептора (формула (14)), или в размерных переменных:

$$\bar{x}_A = \bar{x}_A^0 - x_0^2 t_0 dK_I(x)/dx,$$

$$\bar{x}_{A^-} = \bar{x}_{A^-}^0 - x_0^2 t_0 dK_R(x)/dx,$$

x_0^2 — среднеквадратичная амплитуда тепловых движений акцептора, t_0 — характерное время установления равновесия по конформационной координате, $K_I(x)$ и $K_R(x)$ — константы скорости разделения и рекомбинации зарядов. Этот эффект связан с тем, что вследствие неоднородности констант наблюдается некоторая асимметрия в конформационном пространстве, приводящая к сдвигу равновесных значений координат акцептора. Поясним сказанное более подробно. Пусть производные констант в исследуемой области конформационного пространства положительны. Тогда это приведет к тому, что скорости разделения и рекомбинации при меньших значениях x будут меньше, следовательно, эти процессы в этой области будут происходить медленнее, что вызовет и более медленное уменьшение функций плотности вероятности. Такая неоднородность в эволюции плотностей будет приводить к тому, что их максимумы будут сдвигаться влево, что и отразится на значениях абсцисс максимумов стационарных значений этих функций.

Второе: немонохроматичность кинетики релаксации в ответ на вспышку света (формулы (18), (19)) и связанная с этими формулами возмож-

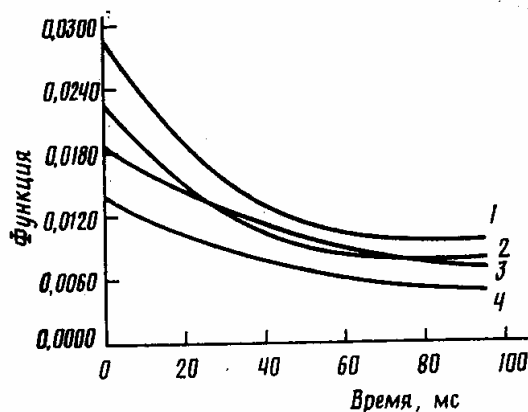


Рис. 5. Зависимость константы скорости переноса электрона с Q_A в РЦ от времени при различных влажностях образца (%): 1 – 12, 2 – 32, 3 – 51, 4 – 66

с первичного хинона на окисленный димер бактериохлорофилла от времени для различных степеней влажности образца. Образец представляет собой пленку из реакционных центров, приготовленную по методике, изложенной в [33]. Отметим качественное совпадение приводимых данных с выдвигаемой в работе теорией переноса заряда в конформационно лабильных системах. На начальных этапах эволюции наблюдается существенная немонотонность кинетики, связанная с конформационными переходами в реакционном центре, сопровождающими перенос заряда. На конечном этапе $t \sim 100$ мс константа скорости рекомбинации выходит на плато, соответствующее достигнутому конформационному равновесию. Как следует из предлагаемых кривых, значение константы скорости рекомбинации уменьшается в исследуемом интервале с ростом влажности образца.

В заключение авторы выражают свою благодарность Е. П. Лукашеву за предоставленные экспериментальные данные и А. А. Кононенко и А. Б. Рубину за внимание к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marcus R. A., Sutin N. // *Biophys. Biochim. Acta*. 1985. V. 84. P. 265.
2. Onuchie J. N., Beratan D. N., Hopfield J. J. // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. № 16. P. 3707.
3. Marcus R. A. // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1964. V. 15. P. 155.
4. Левич В. Г., Догонадзе Р. Р. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 124. С. 123.
5. Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. // Итоги науки и техники. Физическая химия. Кинетика. Т. 2. М.: ВИНТИ, 1973.
6. Kestner N. R., Logan J., Jortner J. // *J. Phys. Chem.* 1974. V. 78. P. 2148.
7. Ulstrup J., Jortner J. // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 63. P. 4358.
8. Медведев Э. С., Ошеров В. И. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. М.: Наука, 1983.
9. Zusman L. D. // *Chem. Phys.* 1980. V. 49. P. 295.
10. Alexandrov I. V. // *Chem. Phys.* 1980. V. 51. P. 449.
11. Calef D. F., Wolynes P. G. // *J. Phys. Chem.* 1983. V. 87. P. 3387.
12. Sumi H., Marcus R. A. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. P. 4849.
13. Hynes J. T. // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. P. 3701.
14. Rips I., Jortner J. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. P. 2090.
15. Bagchi B. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. № 9. P. 5393.
16. Rips I., Jortner J. // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. № 2. P. 818.
17. Dogonadze R. R., Kuznetsov A. M., Ulstrup J. // *J. Theor. Biol.* 1977. V. 69. P. 239.
18. Hopfield J. J. // *PNAS USA*. 1974. V. 71. P. 3640.
19. Jortner J. // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. P. 4860.
20. Петров Э. Г. Физика переноса заряда в биосистемах. Киев: Наук. думка, 1984.
21. Рубин А. Б., Кононенко А. А., Шайтан К. В. // Итоги науки и техники. Биофизика. Т. 21. М.: ВИНТИ, 1987.

22. Шайтан К. В., Рубин А. Б. // Биофизика. 1985. Т. 30. № 3. С. 517.
23. McCammon A., Karplus M. // CRC Crit. Rev. Biochem. 1981. V. 9. P. 293.
24. Frauenfelder H., Parak F., Young R. D. // Annu. Rev. Bioph. and Bioph. Chem. 1988. V. 17. P. 451.
25. Bagchi B., Fleming G. R., Oxtoby D. W. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 7375.
26. Morgan J. D., Wolynes P. G. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 874.
27. Siders P., Cave J., Marcus R. A. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 5613.
28. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1989.
29. Somogyi B., Welch G. R., Damjanovich S. // Biochem. Biophys. Acta. 1984. V. 768. P. 81.
30. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
31. Кузнецов Д. С. Специальные функции. М.: Высш. шк., 1965.
32. Волков Е. А. Численные методы. М.: Наука, 1987.
33. Лукшине Ж. Б., Лукашев Е. П., Лукшас А. К. и др. // Молекуляр. биология. 1986. Т. 20. № 1. С. 233.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
2.10.1989