

Глава XIII

Механизмы переноса электрона и миграции энергии в биоструктурах

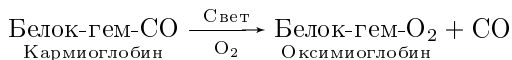


Молекулярные механизмы биологических процессов во многом обусловлены электронными свойствами макромолекул. Как было показано, изменение электронного состояния одного участка (активный центр) белка дает начало последовательным и направленным конформационным превращениям, захватывающим большие области в макромолекуле (см. § 1 гл. X). Теперь будут рассмотрены физические механизмы процессов трансформации электронной энергии в биоструктурах. Особое значение в биологических процессах имеют миграция энергии электронного возбуждения и транспорт электронов.

§ 1. Биологические примеры

Миграция энергии электронного возбуждения. Это явление давно было обнаружено в растворах люминесцирующих красителей. Оно осуществляется по общей схеме $D^* + A \rightarrow D + A^*$, где D^* и A — соответственно молекулы донора и акцептора энергий. Здесь происходит безызлучательный обмен энергией между электронно-возбужденной молекулой донора D^* и молекулой акцептора A в основном состоянии. Сама по себе миграция энергии не сопровождается химическими изменениями молекул, а представляет собой чисто физический процесс. Перенос возбуждения сопровождается сокращением длительности возбужденного состояния и квантового выхода люминесценции молекул донора, для которого молекулы акцептора выступают в роли тушителей (см. (X.2.4); (X.2.9)). Одновременно происходит и деполаризация флуоресценции A при переносе энергии от D в системе хаотически распределенных молекул.

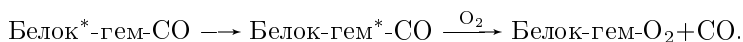
Одним из первых сообщений о миграции энергии электронного возбуждения в белке были опыты по фотодиссоциации карбомиоглобина — комплекса СО-миоглобина (А. Касперс, М. Бюхнер, 1947). Под действием света в присутствии кислорода происходило отщепление СО от карбомиоглобина с образованием оксимиоглобина:



Разрыв связи гем-СО происходит вследствие фотодиссоциации или распада этого соединения в возбужденном состоянии. Энергии поглощенного кванта света оказывается достаточно не только для перевода молекулы в возбужденное состояние, но и повышения запаса ее колебательной энергии на величину, превышаю-

щую глубину минимума потенциальной кривой $U^*(R)$ возбужденного состояния (см. рис. X.4).

Фотохимическая реакция отщепления СО от гема вызывается светом, поглощенным гемом, и достаточно эффективна при длинах волн около 410 нм. Однако, кроме того, в области 280 нм, где до 40% энергии поглощают ароматические группы белка, возбуждение приводит к такому же эффективному распаду связи гем-СО. Это свидетельствует о миграции энергии от белка на гем. Затем эта энергия растрачивается на фотохимическое отщепление оксида углерода:



Таким образом, показан перенос энергии электронного возбуждения между различными группами в белковой молекуле. Позднее перенос энергии возбуждения был обнаружен на комплексах белка с красителем — хромофором (диметиламинонафтол-сульфохлорид). Было показано, что возбуждение люминисценции хромофорной группы вызывается квантами, поглощенными белковой частью хромопротеинов. \square

В других опытах оказалось, что присоединение акридинового красителя к молекуле ДНК повышает ее устойчивость к действию ультрафиолетовых лучей. Энергия возбуждения молекулы ДНК в этом случае передается на краситель и высвечивается в виде его флуоресценции, а не тратится на фотохимический процесс повреждения ДНК.

Один из наиболее важных процессов миграции энергии осуществляется в фотосинтезе. Здесь происходит перенос энергии от фикоэритрина и фикоцианина на хлорофилл в направлении реакционного центра, где происходит первичный акт фотосинтеза (подробнее см. гл. XXVII). Электронная энергия может переноситься в биологических системах и в процессе транспорта электронов по общей схеме $D^- + A \rightarrow D + A^-$.

Перенос электрона. Транспорт электрона может происходить на относительно большие расстояния и независимо от поступательных движений молекул донора и акцептора электрона. Это отличает эти процессы от окислительно-восстановительных реакций в растворе.

В физике хорошо известна полупроводниковая модель миграции электрона на большие межмолекулярные расстояния по зоне проводимости в кристаллической решетке. В этой модели молекулы D и A могут занимать уровни соответственно донорной и акцепторной примесей. Несмотря на привлекательность, полупроводниковая концепция не получила подтверждения в биологических системах. Существующие модификации полупроводниковой модели будут рассмотрены ниже (см. § 6 гл. XIII). В настоящее время наибольшее внимание в этой области привлекает к себе концепция туннельного транспорта электрона между отдельными белковыми молекулами-переносчиками, отделенными друг от друга энергетическими барьерами. Туннельный перенос происходит в условиях, когда значение энергии электрона меньше высоты энергетического барьера между молекулами D и A . Этот эффект имеет чисто квантово-механическую природу. Одной из характеристик туннельного переноса является его осуществление при расстояниях между донором и акцептором порядка 0,5 нм.

Важнейшая особенность подбарьерного переноса электрона по туннельному механизму состоит в том, что он может происходить и при низких температурах (температуры жидкого азота 77 К и ниже). В этих условиях поступательные движения больших белковых молекул замедлены и, следовательно, обычные физико-химические механизмы реакций в растворах по типу сталкивающихся частиц, обладающих избытком кинетической энергии, заведомо не могут осуществляться с высокой скоростью. Таким образом, туннельный механизм может обеспечить перенос электронов в условиях, когда «не работают» аррениусовские активационные механизмы реакций, что не исключает эффективного туннелирования электронов и при нормальных температурах, успешно конкурирующего с обычными «активационными» реакциями. \square

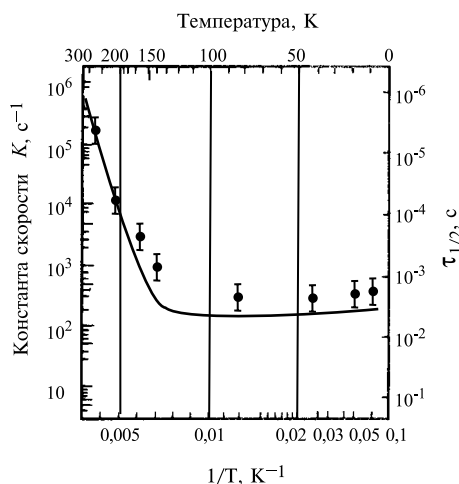


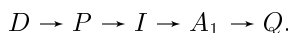
Рис. XIII.1

Температурная зависимость скорости окисления цитохрома в фотосинтезирующих бактериях (по Don Devault, 1980)

С понижением температуры от комнатной до 140 К константа скорости уменьшается на три порядка, а затем остается неизменной вплоть до температуры жидкого гелия

Низкомолекулярная окислительно-восстановительная реакция переноса электрона. Описываемая реакция впервые была обнаружена в пурпурных фотосинтезирующих бактериях. Она состоит в переносе электрона от молекулы цитохрома c к молекуле бактериохлорофилла, возбужденной квантом света, и может идти при температурах жидкого азота (Б. Чанс, 1960). Оказалось, что скорость окисления цитохрома в бактериях *Chromatium* не зависит от температуры в диапазоне 100–4 К (Д. Де Во, Б. Чанс, 1966) и идет с характерным временем $\tau_{1/2} \sim 2,3 \cdot 10^{-3}$ с в этом температурном диапазоне (рис. XIII.1). Кривая температурной зависимости носит двухфазный характер. Очевидно, что чисто безактивационное туннелирование преобладает при $T < 100$ К. При более высоких температурах процессы, требующие активации, становятся уже конкурентоспособными.

В последние годы накоплен большой экспериментальный материал о низкотемпературных стадиях переноса электрона в фотосинтетических реакционных центрах РЦ. Общая схема переноса в РЦ фотосинтезирующих бактерий имеет вид



где D — первичный донор (цитохром), P — фотоактивный пигмент (димер бак-

териохлорофилла), I — промежуточный акцептор (бактериофеофитин), A_1 — первичный акцептор (комплекс хинона с железосодержащим белком), Q — вторичный акцептор (хинон). Эти переносчики образуют макромолекулярные комплексы с белком РЦ, который погружен в фотосинтетическую мембрану. Реакции транспорта электрона в РЦ не связаны с существенными перемещениями переносчиков (за исключением вторичного хинона). Тем не менее они протекают и при низких температурах со значительными скоростями. Характерные времена переноса электрона при 77 К составляют на отдельных участках цепи 10^{-5} с ($D \rightarrow P$), $\sim 5 \cdot 10^{-12}$ с ($P \rightarrow I$), $\sim 10^{-10}$ с ($I \rightarrow A_1$), $\sim 10^{-3}$ с ($A_1 \rightarrow Q$). Близкие значения получаются и в препаратах высших растений (подробнее см. гл. XXVII, XXVIII).

Туннельный перенос электрона. Он не требует крупномасштабных перемещений целых молекул, однако сопровождается изменением равновесной ядерной конфигурации системы вследствие изменения зарядов состояния молекул и перехода системы на другую поверхность потенциальной энергии. В фотосинтетических РЦ это проявляется в виде зависимости характера переноса от конформационного состояния белковых компонентов РЦ. В митохондриях отсутствуют низкотемпературные реакции переноса электрона. Вместе с тем большие скорости переноса ($\tau_{1/2} \sim 10^{-3} \div 10^{-6}$ с) на отдельных участках дыхательной цепи показывают, что и здесь имеет место туннельный перенос. В митохондриях этот перенос также сопряжен с конформационными изменениями белковых компонентов. По различным оценкам, расстояния между активными простетическими группами переносчиков, непосредственно передающих электрон, составляют не меньше 0,5–1 нм (для цитохромов c и b_5 в реакции переноса электрона между ними оно составляет 0,8 нм).

Аналогичные данные получаются и при оценке расстояний, на которые проникает электрон от поверхности внутрь молекулы белка в его реакциях с неорганическими реагентами. В области низких температур, где перенос электрона практически не зависит от температуры, соответствующая перестройка ядерной системы, о которой упоминалось выше, должна происходить также безактивационно. Это означает, что изменение ядерной конфигурации происходит также за счет туннелирования через барьер, образованный пересечением потенциальных поверхностей.

В предыдущих главах было показано, что ядерная система макромолекул характеризуется широким набором различных видов внутримолекулярных движений. Проблема, которую предстоит рассмотреть в этой главе, состоит в том, каким образом при электронном переходе, включающем перенос электрона или миграцию энергии электронного возбуждения, осуществляется взаимодействие с колебательными степенями свободы. Понимание этой проблемы необходимо также для рассмотрения механизма электронно-конформационных взаимодействий, лежащих в основе функционирования биомacroмолекул.

Механизмы переноса электрона

§ 2. Переходы в двухуровневой системе

Пусть в исходном состоянии молекулы донора и акцептора в системе DA являются электронейтральными и находятся в основном электронном состоянии. Будем считать, что потенциальная энергия системы не зависит от времени и исходная

система пребывает в стационарном состоянии i . В результате возбуждения молекулы донора или присоединения к ней электрона от внешнего источника система оказывается в нестационарном состоянии. При этом за счет взаимодействий между донором и акцептором совершаются переходы между начальными (i) и конечными (f) состояниями согласно схеме

$$i \rightarrow f, \quad (D^*A) \rightarrow (DA^*), \quad (D^-A) \rightarrow (DA^-). \quad (\text{XIII.2.1})$$

Переходы $i \rightarrow f$ могут сопровождаться и перестройкой равновесной ядерной конфигурации в системе (DA). Проблема состоит в том, чтобы найти зависимость вероятности перехода от характера взаимодействия, параметров системы, а также от внешних условий (температура). Будем считать в простейшем случае, что молекулы донора и акцептора представляют собой потенциальные «ямы», разделенные энергетическим барьером. В каждой из них имеется свой набор дискретных состояний, характеризуемый волновыми функциями электрона и уровнями его возбуждения.

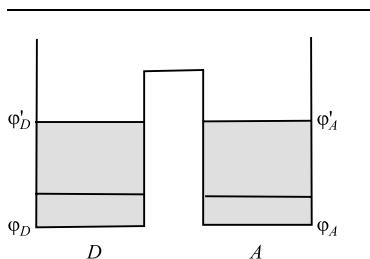


Рис. XIII.2

Двухуровневая схема для описания переноса энергии (электрона) между донором D и акцептором A

Рассмотрим простейший случай, когда D и A представляют собой, например, два одинаковых атома с двумя уровнями энергии (рис. XIII.2). Пусть состояния донора и акцептора описываются волновыми функциями φ_D и φ_A в нижнем невозбужденном состоянии. Соответственно верхним состояниям отвечают функции $\varphi_D^1(x_1)$ и $\varphi_A^1(x_2)$, где x_1 и x_2 — координаты электронов в D и A . Допустим, что в начальный момент $t = 0$ система находилась в состоянии D^1A с волновой функцией

$$\Psi_i = \varphi_D^1 \varphi_A. \quad (\text{XIII.2.2})$$

В результате взаимодействия между донором D^1 и акцептором A может произойти переход в состояние, которое приближенно может быть описано волновой функцией

$$\Psi_j = \varphi_D \varphi_A^1. \quad (\text{XIII.2.3})$$

В случае же переноса электрона одноэлектронная функция Ψ_i , описывает начальное состояние D^-A , когда электрон локализован на доноре, а Ψ_f соответствует состоянию DA^- . Найдем вероятность перехода между состояниями i и f . Согласно принципу суперпозиции (см. (XII.1.25)), в двухуровневом приближении полная волновая функция системы (DA) имеет вид

$$\Psi = C_i(t)\Psi_i + C_f(t)\Psi_f, \quad (\text{XIII.2.4})$$

где коэффициенты $C_i(t)$, $C_f(t)$ зависят от времени, а квадраты их модуля определяют вероятности нахождения в соответствующих состояниях i и f . Исходное состояние системы в отсутствие взаимодействия D и A должно описываться волно-

выми функциями Ψ_i и Ψ_j , зависимость от времени которых имеет вид (XII.1.11):

$$\begin{aligned}\Psi_i &= \Psi_i^0 \exp\left(-i\frac{E_i}{\hbar}t\right) = \Psi_i^0 \exp(-i\omega_i t); \\ \Psi_j &= \Psi_j^0 \exp\left(-i\frac{E_j}{\hbar}t\right) = \Psi_j^0 \exp(-i\omega_j t).\end{aligned}\tag{XIII.2.5}$$

Для нахождения коэффициентов $C_i(t)$ и $C_f(t)$ при наличии взаимодействия надо решить нестационарное уравнение Шредингера (см. (XII.1.10)). Общая энергия рассматриваемой системы в отличие от изолированных молекул D и A включает теперь энергию их взаимодействия U , и полный Гамильтониан (см. (XII.1.8)) имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U}.\tag{XIII.2.6}$$

Вместо (XII.1.10) имеем

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{U})\Psi.\tag{XIII.2.7}$$

Подставляя (XIII.2.5) в (XIII.2.7) можно получить два уравнения для нахождения коэффициентов $C_i(t)$ и $C_f(t)$. Полагаем $\omega_i = \omega_f$:

$$i\hbar \frac{\partial C_i}{\partial t} = V_{if}C_f, \quad i\hbar \frac{\partial C_f}{\partial t} = V_{if}C_i,\tag{XIII.2.8}$$

где V_{if} — матричный элемент энергии взаимодействия, равный

$$V_{if} = \int \Psi_i^* \hat{U} \Psi_f dt\tag{XIII.2.9}$$

и зависящий, как видно, от перекрытия волновых функций исходного и конечного состояний.

Решение уравнений (XIII.2.7) позволяет определить $|C_i|^2$ и $|C_f|^2$, т. е. вероятность найти систему в состояниях Ψ_i и Ψ_f при начальных условиях $C_i(0) = 1$, $C_f(0) = 0$. Полагая V_{if} не зависящим от времени, получим из (XIII.2.8)

$$|C_i(t)|^2 = \cos^2(|V_{if}|t/\hbar), \quad |C_f(t)|^2 = \sin^2(|V_{if}|t/\hbar).\tag{XIII.2.10}$$

Отсюда видно, что в двухуровневой системе с резонансными уровнями происходят квантово-механические колебания между состояниями i и f или обмен электроном между D и A с частотой $2|V_{if}|/\hbar$, пропорциональной первой степени энергии взаимодействия (аналогично решается задача и об обмене энергией между D и A). Решение более общей задачи при $\omega_i \neq \omega_f$ приводит к сходному результату. При этой оказывается, что амплитуда колебаний в (XIII.2.10) остается порядка единицы, если осуществляется условие

$$|\omega_i - \omega_f| \leq V_{if}/\hbar.\tag{XIII.2.11}$$

Это означает, что условие резонанса сохраняется, если уровни энергии начального и конечного состояний $E_i = \hbar\omega_i$ и $E_f = \hbar\omega_f$ совпадают с точностью до энергии взаимодействия, вызывающего переход. Если

$$|\omega_i - \omega_f| \gg V_{if}/\hbar, \quad (\text{XIII.2.12})$$

то амплитуда колебания $|C_f|^2$ становится порядка $|V_{if}|^2/\hbar^2(\omega_i - \omega_f)^2 \ll 1$ и перехода $i \rightarrow f$ практически не происходит.

Таким образом, в системе двух дискретных уровней даже при наличии резонанса не может осуществляться истинный необратимый перенос энергии или электрона. Здесь возникают квантово-механические биения между состояниями i и f , что не позволяет четко фиксировать в акцепторе энергию возбуждения или электрон. Между тем именно в этом должен состоять результат процесса взаимодействия донора с акцептором в реальных условиях, когда перенос осуществляется необратимо. Для обеспечения необратимости переноса необходимо, очевидно, включение каких-то диссипативных процессов, в ходе которых рассеивается часть энергии возбуждения (электрона) за время пребывания в акцепторе. Если это приведет к «расстройке» резонанса уровней (XIII.2.11) в акцепторе и доноре за время, меньшее $\hbar/2|V_{if}|$, то обратный перенос от акцептора к молекуле донора станет практически невозможным; следовательно, необратимость перехода обусловлена связью между рассматриваемой динамической (электронной) и диссипативной системами. \square

§ 3. Туннельный эффект

Механизмы. Физические представления, связанные с задачей туннелирования электронов или ядер, являются весьма важными для дальнейшего изложения. Пусть, например, электрон находится в области I (рис. XIII.3), где его энергия E меньше,

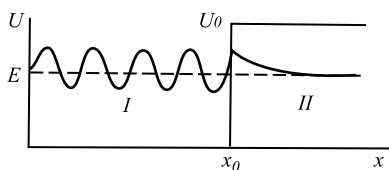


Рис. XIII.3

Проникновение электрона под потенциальный барьер высотой U_0 из области I в область II

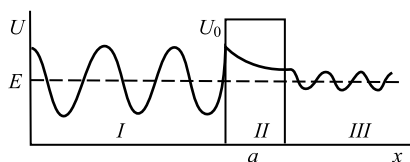


Рис. XIII.4

Туннелирование электрона через конечный потенциальный барьер U_0 из области I в область III

a — ширина барьера

чем энергия потенциального барьера U_0 , отделяющего область I от области II. Требуется найти вероятность того, что электрон преодолет область II, т. е. пройдет сквозь потенциальный барьер. Согласно классической физике, эта вероятность равна нулю, так как $E < U_0$ и в области II кинетическая энергия электрона должна

быть отрицательна, что невозможно. В квантовой механике движение электрона описывается волновой функцией $\Psi(x, t)$, которая, подобно плоской волне, падающей на потенциальный барьер U_0 в точке $x = x_0$, частично отражается, а частично проходит сквозь него.

Рассмотрим этот эффект подробнее. Напишем стационарные уравнения Шредингера для областей I и II :

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2 \Psi_1(x)}{dx^2} = E \Psi_1(x), \quad -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2 \Psi_2(x)}{dx^2} = (E - U_0) \Psi_2(x), \quad (\text{XIII.3.1})$$

где $\Psi_1(x)$ и $\Psi_2(x)$ определяют волновую функцию стационарного состояния с энергией E .

Обозначим

$$\begin{aligned} k_1 &= \sqrt{2mE}/\hbar = mV_1/\hbar = 2\pi/\lambda_1, \\ k_2 &= \sqrt{2m(E - U_0)}/\hbar = mV_2/\hbar = 2\pi/\lambda_2. \end{aligned} \quad (\text{XIII.3.2})$$

где k_1, k_2 — волновые векторы, λ_1, λ_2 — длины волн в областях I и II .

В этих обозначениях система (XIII.3.1) выглядит как

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Psi_1(x)}{dx^2} + k_1^2 \Psi_1(x) &= 0, \\ \frac{d^2 \Psi_2(x)}{dx^2} + k_2^2 \Psi_2(x) &= 0. \end{aligned} \quad (\text{XIII.3.3})$$

В общем виде для областей I и II каждая из функций Ψ_1, Ψ_2 может быть представлена в виде суммы экспонент $\exp(\pm ik_1 x)$, $\exp(\pm ik_2 x)$. Присоединив к каждому из этих частных стационарных решений временной множитель $\exp(-iEt/\hbar) = \exp(-i\omega t)$ (см. (XII.1.11)), получим $\exp[i(xk - \omega t)]$, что соответствует распространению плоской волны. Волновая функция системы и ее первая производная должны быть непрерывны во всей области движения. Следовательно, функции $\Psi_1(x)$ и $\Psi_2(x)$ должны «гладко сшиваться» на границе областей I и II . Условие сшивки имеет вид

$$\begin{aligned} \Psi_1(x_0) &= \Psi_2(x_0); \\ \left. \frac{d\Psi_1}{dx} \right|_{x=x_0} &= \left. \frac{d\Psi_2}{dx} \right|_{x=x_0}. \end{aligned} \quad (\text{XIII.3.4})$$

В области I

$$\Psi_1(x) = A_1 \exp(ik_1 x) + B_1 \exp(-ik_1 x), \quad (\text{XIII.3.5})$$

где $\exp(ik_1 x)$ соответствует волне, набегающей по оси x на барьер слева — направо, а $\exp(-ik_1 x)$ описывает отраженную от барьера волну.

В области II при $(E - U_0) < 0$ коэффициент k_2 становится чисто мнимым $k_2 = ik$, где $k = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. Отсюда решение уравнения Шредингера для области II приобретает вид

$$\Psi_2 = A_2 \exp(-ik_2 x) + B_2 \exp(ik_2 x) = B_2 \exp(ik_2 x) = B_2 \exp(-kx), \quad (\text{XIII.3.6})$$

где при достаточной ширине барьера в силу граничных условий можно пренебречь растущей экспонентой $A_2 \exp(kx)$. Иными словами, существует вполне определенная вероятность найти частицу в точке x классически недоступной области II , которая равна (см. (XII.1.3))

$$|\Psi_2^2| = B_2^2 \exp(-2kx) = B_2^2 \exp \left[-2x \sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar \right]. \quad (\text{XIII.3.7})$$

Если, например, высота барьера $U_0 - E = 1$ эВ, то относительная вероятность найти электрон на расстоянии x от границы барьера в области II убывает экспоненциально с показателем

$$\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}x = 1,045 \cdot 10^8 x.$$

На расстоянии $x = 0,1$ нм это даст $\exp(-1,045) \sim 0,29$. Как видно, при $x = 0,1$ нм относительная вероятность составляет около 30%, что представляется вполне значительной величиной.

Рассмотрим случай, когда классически разрешенные области электрона разделены барьером. Ограничимся ситуацией, изображенной на рис. XIII.4, когда область III бесконечна и отделена от области I барьером конечной ширины и высоты. Используя условия сшивки, аналогичные (XIII.3.4), можно определить вероятность T нахождения электрона в области III , которая пропорциональна $|\Psi_a|^2$ и при $ka \gg 1$ составляет

$$T = \exp(-2ka) = \exp \left[-2a \sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar \right]. \quad (\text{XIII.3.8})$$

где a — ширина, $(U_0 - E)$ — высота барьера.

Величина T определяет прозрачность барьера. Если электрон совершает осцилляторные движения в потенциальной «яме», ударяясь с определенной частотой (ω) о ее стенки, то можно показать, что вероятность его выхода из «ямы» в единицу времени будет равна (формула Гамова)

$$W_0 = \nu T \quad \text{или} \quad W_0 = \nu \exp \left[-2a \sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar \right]. \quad (\text{XIII.3.9})$$

Затухание состояний. Зависимость от времени волновой функции стационарного состояния электрона в «яме» определится как (см. (XI 1.1.11))

$$\Psi(x, t) = \Psi(x) \exp(-iEt/\hbar) = \Psi(x) \exp(-i\omega t).$$

Однако при учете процессов распада вероятность найти электрон в «яме» должна экспоненциально затухать во времени, т. е. волновая функция в этом случае должна иметь вид

$$\Psi_1(x, t) = \Psi_1(x) \exp(-iEt/\hbar) \cdot \exp(-W_0 t/2) \quad (\text{XIII.3.10})$$

или

$$|\Psi_1(x, t)|^2 \sim \exp(-W_0 t). \quad (\text{XIII.3.11})$$

Согласно соотношению неопределенностей для энергии (см. (X.2.20)) естественная ширина энергетического уровня Γ электрона в «яме» связана с его временем жизни в ней ($\tau = 1/W_0$) как

$$\tau\Gamma \sim \hbar. \quad (\text{XIII.3.12})$$

Таким образом, рассматриваемое квазистационарное состояние электрона обладает некоторой средней энергией E_0 при ширине уровня, определяемого скоростью распада W_0 .

Выражению (XIII.3.10) можно придать форму, формально соответствующую стационарному состоянию, введя комплексную энергию \tilde{E} , мнимая часть которой характеризует скорость распада, или размытость уровня около среднего значения E_0 :

$$\tilde{E} = E_0 - i\hbar W_0/2 = E_0 - i\Gamma/2. \quad (\text{XIII.3.13})$$

Тогда, аналогично (XII.1.11), имеем

$$\Psi(x, t) = \Psi(x) \exp(-i\tilde{E}t/\hbar) \quad (\text{XIII.3.14})$$

Использование комплексной энергии \tilde{E} вместо энергии уровня E_0 позволяет автоматически учитывать квазистационарность состояний или наличие диссипативных процессов при вычислении вероятностей переходов. В случае диссипативных процессов дискретный уровень с энергией E_0 размывается в зону, характеризуемую функцией распределения плотности уровней в квазистационарном состоянии $\rho(E)$. Величина $\rho(E) dE$ есть вероятность того, что энергия системы в состоянии $\Psi(x)$ имеет значения, лежащие в интервале от E до $(E + dE)$. Плотность уровней $\rho(E)$ непосредственно связана с законом распада состояний. В случае экспоненциального затухания $\rho(E)$ представляет собой распределение Лоренца с шириной, пропорциональной скорости распада:

$$\rho(E) = \frac{\Gamma/(2\pi)}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4} = \frac{W_0/(2\pi)}{(\omega - \omega_0)^2 + W_0^2/4}. \quad (\text{XIII.3.15})$$

На рис. XIII.5 изображен контур спектральной линии, форма которого задается выражением (XIII.3.15). Максимальная плотность состояний соответствует средней энергии системы $E_0 = \hbar\omega_0$. При $\Gamma \rightarrow 0$ $\rho(E) \rightarrow \delta(E - E_0)$, где $\delta(E - E_0)$ — δ -функция Дирака, принимающая нулевое значение везде, где $E \neq E_0$. При $E - E_0 = 0$ δ -функция расходится, а интеграл от нее, содержащий точку $E - E_0 = 0$, равен единице, т. е.

$$\begin{aligned} \delta(E - E_0) &= 0 && \text{при } E \neq E_0, \\ \int \delta(E - E_0) dE &= 1 && \text{при } E - E_0 = 0. \end{aligned} \quad (\text{XIII.3.16})$$

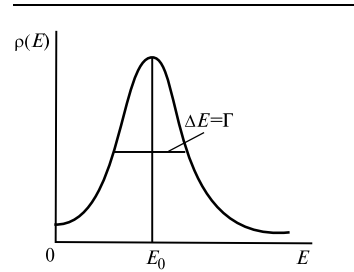


Рис. XIII.5
Лоренцевская форма спектральной линии (объяснение см. в тексте)

Иными словами, $\delta(E - E_0)$ есть плотность состояний для дискретного уровня с энергией E_0 .

§ 4. Переходы в двухуровневой системе при наличии диссипативных процессов

Рассмотрим вновь процесс переноса между двумя состояниями, разделенными потенциальным барьером (см. рис. XIII.2). Как было показано, в такой системе при отсутствии диссипативных процессов совершаются квантово-механические колебания между двумя состояниями Ψ_i и Ψ_f . Однако если конечное состояние является квазистационарным в силу определенных диссипативных процессов и характеризуется комплексной энергией (XIII.3.13) $\tilde{E}_f = \omega_f - i\Gamma_f/2$, то решение системы уравнений, аналогичной (XIII.2.8), показывает, что процесс перехода из начального в конечное состояние имеет необратимый характер. Это означает, что можно ввести вероятность перехода в единицу времени W_{if} , которая определяется формулой («золотое» правило Ферми)

$$W_{if} = 2\pi |V_{if}|^2 \rho_f(E_i)/\hbar. \quad (\text{XIII.4.1})$$

Таким образом, вероятность перехода между состояниями Ψ_i и Ψ_f пропорциональна квадрату модуля матричного элемента (см. (XIII.2.8))

$$V_{if} = \langle \Psi_i | \hat{V} | \Psi_f \rangle = \int \Psi_i^* \hat{V} \Psi_f d\tau \quad \square \quad (\text{XIII.4.2})$$

и плотности уровней в конечном состоянии ρ_f при энергии, равной E_i . Величина $\rho_f(E_i)$ в случае квазистационарного состояния определяется (XIII.3.15), где вместо E_0 нужно взять $\hbar\omega_f$, и Γ_f вместо Γ .

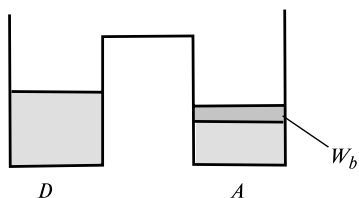


Рис. XIII.6

Туннелирование электрона из начального состояния на метастабильный уровень конечного состояния

Рассмотрим, например, туннелирование электрона между D и A и попадание вследствие этого всей системы в конечное состояние Ψ_f , сопровождающееся необратимой диссипацией части энергии или уходом системы из состояния Ψ_f со скоростью W_b (рис. XIII.6). Это означает, что ширина уровня конечного состояния составит $\Gamma_f \sim \hbar W_b$. Уширение уровня может произойти за счет процессов дальнейшего туннелирования электрона через стенки барьера в ближайшее окружение акцептора. Другие процессы, приводящие к уширению уровня E , связаны с влиянием окружающей среды, взаимодействующей с электронами, что приводит к «дрожанию» энергетического уровня и потере когерентности состояний волновой функции $\Psi_1(x, t) = \Psi(x) \exp(-i\omega t)$ за счет сдвига фазы колебаний. Уширение электронных уровней в сложных молекулах может достигаться в результате движения ядер и электронно-колебательных взаимодействий, приводящих к потере части электронной энергии по колебательным степеням свободы. Аналогично (X.2.21), общая ширина уровня определится как

$$\Gamma_f \sim 1/(2T_1) + 1/T_2, \quad (\text{XIII.4.3})$$

где T_1 — характерное время дальнейшего туннелирования электрона от акцептора или время релаксации электронной энергии; T_2 — время сбоя фазы за счет движения ядер. Как правило, $T_2 \ll T_1$, поэтому вероятность W_b в основном связана с электронно-колебательными взаимодействиями и колебательной релаксацией в акцепторе (подробнее см. ниже).

Величина электронного матричного элемента V_{if} при туннельном переходе определяется энергией кулоновского взаимодействия между донором и акцептором (которое убывает с расстоянием L как e^2/L) и перекрыванием электронных волновых функций донора и акцептора. Степень перекрывания определяется туннельным фактором T , который убывает экспоненциально как $\exp(-2L/b)$ в связи с тем, что

$$V_{if} \sim \frac{e^2}{L} \exp(-L/b), \quad \square \quad (\text{XIII.4.4})$$

где b — эффективная длина затухания электронной волновой функции, зависящая от высоты барьера (см. (XIII.3.8)):

$$b = \hbar / \sqrt{2m_e \epsilon}. \quad (\text{XIII.4.5})$$

Здесь m_e — масса, ϵ — энергия связи электрона с донором, равная высоте барьера: $\epsilon = U_0 - E$.

Считая, что для порфириновых молекул высота барьера составляет порядка 2 эВ, можно найти, что величина $V_{if} \sim 4 \cdot 10^{-4}$ эВ соответствует туннелированию электрона на расстояние $L \sim 0,8$ нм. При расстояниях между D и $A \lesssim 0,1$ нм барьер практически отсутствует и между донором и акцептором существует сильное взаимодействие. В этом случае волновые функции электрона в состояниях i и f уже сильно делокализованы.

Туннельный перенос для электрона при высоте барьера $\epsilon \geq 1$ эВ и $L \sim 0,5$ нм более эффективен, чем надбарьерный активационный процесс не только при низких, но и при обычных температурах. Это легко видеть из отношения туннельного и надбарьерного факторов переноса

$$\frac{\exp(-2L\sqrt{2m_e\epsilon}/\hbar)}{\exp(-\epsilon/k_B T)} > 10,$$

которое справедливо при $T < 700$ К и при указанных выше значениях параметров L и ϵ .

§ 5. Электронно-колебательные взаимодействия в молекулах

Роль движения ядер. До сих пор туннельный перенос электрона рассматривали при неизменных значениях энергетических уровней E_i и E_f . Однако, переходя к рассмотрению механизма этих процессов в реальных молекулах, необходимо также учитывать состояние ядер, при движении которых изменяются энергетические уровни электронов. Ниже рассматриваются современные теоретические представления по механизмам электронно-колебательных взаимодействий, развитых в работах Маркуса, Догонадзе, Кузнецова, Джортнера.

Ввиду большого различия в массах электроны в молекулах движутся со скоростями, на два-три порядка превышающими скорости движения ядер. Поэтому движение ядер по отношению к движению электрона имеет характер медленно меняющихся внешних условий, к которым электрон успевает «подстраиваться» за время, много меньшее характерного времени движения ядер. Тогда в первом приближении динамику молекулярной системы можно рассматривать как движение электронов в суммарном кулоновском поле ядер, положения которых строго фиксированы в пространстве. При этом электронная энергия U и волновая функция оказываются параметрически зависящими от межъядерных расстояний R . Тогда уравнение Шредингера для электронов имеет вид

$$\tilde{H}_e \Phi_k(r, R) = U_k(R) \Phi_k(r, R). \quad (\text{XIII.5.1})$$

Его решение приводит к набору стационарных волновых функций (r — координаты электронов)

$$\Phi_k = \Phi_k(r, R) \quad (\text{XIII.5.2})$$

и соответствующих им собственных значений $U_k(R)$, где k — электронное квантовое число. Энергия молекулы в этом приближении $U_k(R)$ включает кинетическую энергию всех электронов T_r , потенциальную энергию кулоновского взаимодействия электронов между собой (U_{rr}), с ядрами (U_{rR}) и ядер друг с другом (U_{RR}).

Разным конфигурациям ядер соответствуют разные электронные энергии $U_k(R)$ при заданном электронном квантовом числе k . Следовательно, функции $U_k(R)$ имеют смысл потенциальной энергии для движения ядер в данном электронном состоянии. Теперь необходимо найти полную энергию молекулы и волновую функцию с учетом движения ядер, совершающих колебания в потенциальном поле $U_k(R)$, которое называется также электронным термом.

Уравнение Шредингера для определения энергии всей молекулы и волновых функций ядер, движущихся в поле $U_k(R)$, имеет вид

$$[\hat{T}_R + \hat{U}_k(R)]\chi_{k,n}(R) = E_{k,n}\chi_{k,n}(R). \quad (\text{XIII.5.3})$$

Из (XIII.5.3) следует, что полная энергия молекулы $E_{k,n}$ зависит от электронного квантового числа k и колебательного квантового числа n . Она включает потенциальную (электронная) энергию молекулы $U_k(R)$ и кинетическую энергию ядер T_R . Волновая функция $\chi_{k,n}(R)$ описывает колебания ядер для данного (k -го) электронного терма $U_k(R)$ и зависит соответственно от квантовых чисел, определяющих как электронное (k), так и ядерное (n) состояния молекулы. Квантовый характер движения ядер приводит к тому, что колебательная энергия молекулы меняется скачками. Величина $\hbar\omega$, соответствующая расстояниям между колебательными подуровнями, называется колебательным квантом. На изображенном рис. X.4 электронном терме $U_k(R)$ нанесены горизонтальные линии, соответствующие колебательным подуровням ядер. В пределах одного электронного терма в гармоническом приближении колебательная энергия зависит от номера уровня n (n называется также колебательным квантовым числом):

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega. \quad (\text{XIII.5.4})$$

Уровень с $n = 0$ называется нулевым или основным состоянием. Энергия основного состояния $E_{\text{кол}} = \hbar\omega/2$ (ср. (VIII.1.8)). Полная волновая функция молекулы в рассмотренном приближении Борна–Оппенгеймера имеет вид

$$\Psi_{k,n}(r, R) = \Phi(r, R)\chi_{k,n}(R). \quad (\text{XIII.5.5})$$

Электронные переходы. Между начальным Ψ_i , и конечным Ψ_f состояниями молекулярной системы DA , характеризуемой волновыми функциями типа (XIII.5.5), электронные переходы необходимо рассматривать с учетом ядерных степеней свободы.

На рис. XIII.7 изображены поверхности потенциальной энергии начального U_i и конечного U_f состояний комплекса DA , отличающихся друг от друга электронными квантовыми числами k и k' и набором колебательных чисел n и n' .

Рассмотрим вначале качественную картину перехода:

$$\Psi_{k,n}(r, R) \rightarrow \Psi_{k'n'}(r, R). \quad (\text{XIII.5.6})$$

Пусть поверхности U_i и U_f являются параболами, соответствующими гармоническим осцилляторам с одинаковыми частотами ω , т. е. будем считать, что при переходе $\Psi_i \rightarrow \Psi_f$ частота колебаний ядер не изменяется, а происходит только изменение их равновесной конфигурации $R_{0i} \rightarrow R_{0f}$. Величина смещения ΔR_0 характеризует связь электронных и ядерных степеней свободы. В случае сильной связи выполняется соотношение $\Delta = \Delta R_0/a_0 \gg 1$, где a_0 — амплитуда нулевых колебаний. Если система за счет движения ядер достигает точки R^* пересечения термов U_i и U_f , где электронные энергии начального и конечного состояний равны

$$U_{k,n}(R^*) \simeq U_{k'n'}(R^*), \quad (\text{XIII.5.7})$$

то становится возможным резонансный электронный переход вследствие взаимодействия, определяемого электронным матричным элементом V_{if} (XIII.4.4). При этом переходе энергия системы не меняется, так как в точке R^* выполняется равенство (XIII.5.7), т. е. вблизи R^* без дополнительной энергии может произойти перестройка электронной волновой функции, которая скачком изменяется с $\Phi_{(i)k}(r, R)$ на $\Phi_{(f)k}(r, R)$. Вероятность перехода в единицу времени электрона в конечном состоянии при $R \simeq R^*$ пропорциональна величине V_{if}/\hbar .

В силу большой разницы в массах электронов и ядер справедлив принцип Франка–Кондона (см. § 2 гл. X): за время электронного перехода не успевают заметно измениться координаты и векторы скорости ядер. Следовательно, вероятность перехода электронно-ядерной системы из начального (k, n) в конечное (k', n') электронные состояния должна зависеть от степени близости ядер к точке R^* , т. е. от ядерных волновых функций $\chi_{kn}(R)$ и $\chi_{k'n'}(R)$. Если точка R^* находится в классически недоступной для ядер области, то она может быть достигнута только за счет туннелирования самих ядер. В свою очередь, туннелирование ядер, аналогичное электронному туннельному переносу, зависит от степени перекрытия ядерных волновых функции начального $\chi_{k,n}(R)$ и конечного $\chi_{k',n'}(R)$ состояний, которая определяется интегралом перекрытия, или фактором Франка–Кондона:

$$F_{n,n'}^{k,k'} = \left| \int \chi_{k,n} \chi_{k'n'} dR \right|^2. \quad \square \quad (\text{XIII.5.8})$$

Как видно из рис. XIII.7, при переходе меняется номер колебательного подуровня:

$$n' = n + p, \quad (\text{XIII.5.9})$$

где $p = \Delta E / \hbar \omega$, а ΔE — разность энергетических уровней $\Delta E = E_i - E_f$.

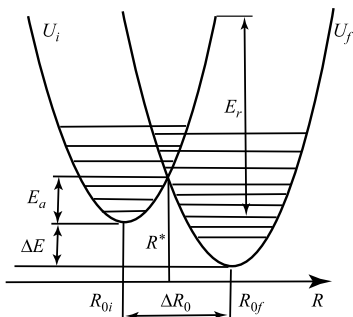


Рис. XIII.7

Электронно-колебательные взаимодействия при туннелировании электрона (по Маркусу):

E_0 — энергия активации, E_r — энергия реорганизации, ΔE — тепловой эффект процесса туннелирования, ΔR_0 — смещение положения равновесия ядер при переходе из электронного состояния i в состояние f ; остальные объяснения см. в тексте

Таким образом, вероятность перехода (XIII.4.1) оказывается пропорциональной величине

$$W_{i,n,f,n'} \sim \frac{V_{ij}}{\hbar} F_{nn'}^{if} \rho_{f,n'}(E_{i,n}). \quad (\text{XIII.5.10})$$

В выражении (XIII.5.10) фактор Франка–Кондона $F_{nn'}^{if}$ учитывает эффекты, связанные с перестройкой ядерной конфигурации. После попадания на подуровень $n' = n + p$ конечного терма происходит быстрая, за 10^{-12} с (см. § 2 гл. X), диссипация избытка колебательной энергии с переходом на нижние колебательные подуровни конечного состояния. Это означает, что в (XIII.5.10) плотность конечных состояний $\rho_{f,n'}(E)$ определяется лоренцевской функцией с шириной, зависящей от скорости колебательной релаксации уровня f, n' при значении энергии E , равной энергии начального состояния E_{in} . Если избыток энергии ΔE , или тепловой эффект реакции, идет главным образом на возбуждение колебательных мод R , то последние называются акцептирующими модами. Изменение электронного состояния при переходе $D \xrightarrow{e} A$ вызывает деформацию молекул и сдвиг координаты $R_{0i} \rightarrow R_{0f}$.

Из рис. XIII.7 видно также, что в случае $\Delta = \Delta R_0 / a_0 \gg 1$ с увеличением номера n колебательного подуровня начального состояния ширина барьера для туннелирования ядер уменьшается. Одновременно уменьшается также высота барьера, равная разности энергий термов в точке R^* и соответствующего колебательного подуровня начального терма. Таким образом, с ростом номеров колебательных подуровней в состоянии i увеличивается вероятность перехода, но одновременно падает и их заселенность.

Константа скорости переноса. Ее находят путем сложения произведений парциальных значений скоростей переходов с каждого подуровня на вероятности их заселенностей при заданной температуре T . Средняя скорость перехода определяется как

$$W_{if} = \frac{W_0 + W_1 \exp(-\hbar\omega/k_B T) + W_2 \exp(-2\hbar\omega/k_B T) + \dots}{1 + \exp(-\hbar\omega/k_B T) + \exp(-2\hbar\omega/k_B T) + \dots}, \quad (\text{XIII.5.11})$$

где в случае сильной связи ($\Delta \gg 1$) $W_1 \gg W_0$. Отсюда видна и качественная физическая причина двухфазной температурной зависимости туннелирования электрона в случае сильной электронно-колебательной связи (см. (XIII.5.6)). При больших температурах преобладают переходы с высоких колебательных подуровней W_1 , а при низких, наоборот, туннелирование электрона сопряжено с туннелированием ядер с основного колебательного подуровня. Приближенно можно считать

$$W_{if} = W_0 + W_1 \exp(-\hbar\omega/k_B T), \quad (\text{XIII.5.12})$$

где $W_1 \gg W_0$. □

В случае одномерных параболических термов и неизменной частоты колебаний явный вид зависимости фактора Франка–Кондона от n и $n + p$ дается точной формулой

$$F_{n,n'} = n!(n+p)! S^p \exp(-S) \left[\sum_{i=0}^n \frac{(-S)^i}{i!(n-i)!(p+i)!} \right]^2; \quad n' - n = p, \quad (\text{XIII.5.13})$$

где параметр

$$S = \Delta^2/2 = M(\Delta R)^2\omega/(2\hbar) \quad (\text{XIII.5.14})$$

называется константой электронно-колебательной связи. Он отражает величину относительной деформации молекулы вдоль координаты R акцептирующей моды ω при изменении электронного состояния системы вследствие переноса энергии.

На рис. XIII.7 отрезок E_r называется энергией реорганизации системы. Она соответствует работе, которая потребовалась бы для сдвига координат ядер из начального равновесного состояния до равновесных значений координат конечного состояния при условии, что система остается на начальном терме, а перенос энергии не происходит. Как видно из рис. XIII.7,

$$E_r = k(\Delta R_0)^2/2, \quad (\text{XIII.5.15})$$

где k — константа упругости, $k = M\omega^2$.

Сравнение формул (XIII.5.15) и (XIII.5.14) показывает, что

$$E_r = \hbar\omega S, \quad (\text{XIII.5.16})$$

т. е. энергия реорганизации также характеризует перестройки, которые происходят в системе при переносе электрона.

Из рис. XIII.7 можно видеть, что энергия активации

$$E_a = \frac{kR^2}{2} = \frac{k(\Delta R_0 - R_{0i})^2}{2} + \Delta E. \quad (\text{XIII.5.17})$$

или с учетом (XIII.5.15), (XIII.5.16), (XIII.5.17)

$$E_a = \frac{(E_r - \Delta E)}{4E_r} = \frac{(S\hbar\omega - \Delta E)^2}{4S\hbar\omega}. \quad (\text{XIII.5.18})$$

Если частоты колебаний ядер при электронном переходе по-прежнему предполагаются неизменными, то в гармоническом приближении можно написать практически точную формулу для константы скорости перехода (см. (XIII.5.11)):

$$W_{if} = \frac{|V_{if}|^2}{\hbar^2} \exp(-G) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -i \frac{\Delta E}{\hbar} t + G_+(t) + G_-(t) \right\} dt. \quad (\text{XIII.5.19})$$

Здесь

$$G_+(t) = \sum_j \frac{\Delta_j^2}{2} (\bar{n}_j + 1) \exp(i\omega_j t). \quad (\text{XIII.5.20})$$

G_+ связано с возбуждением колебательных квантов с частотами ω_{ij} , j нумерует нормальные колебания системы;

$$G_-(t) = \sum_j \frac{\Delta_j^2}{2} \bar{n}_j \exp(i\omega_j t) \quad (\text{XIII.5.21})$$

связано с поглощением колебательных квантов при электронном переходе; \bar{n}_j — средняя заселенность осциллятора с частотой ω_j , при тепловом равновесии, равная $(\exp[\hbar\omega_j/(k_B T)] - 1)^{-1}$. Величина G равна

$$G = \sum_j \frac{\Delta_j^2}{2} (2\bar{n}_j + 1) = G_+(0) + G_-(0). \quad (\text{XIII.5.22})$$

Формула (XIII.5.19) дает сходящийся результат, если учесть, что возбужденные колебательные подуровни имеют конечную ширину или время затухания. Это равносильно наличию мнимых добавок (см. (XIII. 3.13) к энергиям ΔE или к $\hbar\omega_j$:

$$\omega = \omega_0 - i\Gamma/2. \quad (\text{XIII.5.23})$$

Учет этого обстоятельства приведет к лоренцевской форме ширины колебательного подуровня (см. (XIII.3.15)).

§ 6. Случай сильной и слабой электронно-колебательной связи

Формула (XIII.5.19) дает хорошее совпадение с экспериментальными данными по температурной зависимости константы скорости. Рассмотрим особо предельные случаи сильной ($S \gg 1$) и слабой ($S \ll 1$) связи (см. (XIII.5.14)).

Слабая электронно-колебательная связь. Этот случай реализуется при внутримолекулярных электронно-колебательных релаксационных процессах в больших ароматических молекулах, не сопровождающихся разделением зарядов. При $S \ll 1$ вычисление интеграла (XIII.5.19) приводит к формуле

$$W_{if} = \sqrt{\frac{2\pi}{\gamma \Delta E_0 \hbar \omega}} \cdot \frac{V_{if}^2}{\hbar} \exp(-\gamma \Delta E_0 / \hbar \omega), \quad (\text{XIII.6.1})$$

где $\gamma = \ln \left[\frac{\Delta E_0}{S\hbar\omega(n+1)} \right] - 1$. Как видно из (XIII.6.1), вероятность безызлучательного перехода в случае слабой связи экспоненциально уменьшается при увеличении числа возбуждаемых квантов $\Delta E/(\hbar\omega)$. Следовательно, роль акцептирующих мод при этом выполняют наиболее высокочастотные колебания. Как правило, это колебания атомов водорода C–H, O–H, N–H ($\hbar\omega_{\text{C-H}} = 3000 \text{ см}^{-1} \sim 0,4 \text{ эВ}$).

Величина относительных смещений $\Delta_{\text{C-H}}$ для валентных колебаний ароматических углеводородов составляет $\sim 0,1$, а для деформационных $\Delta \sim 0$. Случай слабой связи представлен графически на рис. XIII.8 (I). Слабая связь соответствует небольшим перестройкам в среде при электронном переходе. Анализ выражения (XIII.6.1) показывает, что в этом случае W_{if} слабо зависит от температуры; это вполне понятно, так как в случае слабой связи $W_1 < W_0$.

Сильная электронно-колебательная связь ($S \gg 1$). Этот случай фактически приведен на рис. XIII.7. Можно показать, что в случае одной акцептирующей моды ($S \gg 1$)

$$W_{if} = \frac{2\pi V_{if}}{\hbar^2 \omega} \left(\frac{\bar{n} + 1}{\bar{n}} \right)^{\frac{q_0}{2}} I_{q_0} \{ 2S[(\bar{n} + 1)\bar{n}]^{1/2} \} \exp[-(2\bar{n} + 1)S], \quad (\text{XIII.6.2})$$

где q_0 — целое число, ближайшее к $\Delta E_0/\hbar\omega$, $I_{q_0}(z)$ — модифицированная функция Бесселя:

$$I_n(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \exp(z \cos \Theta) \cos(n\Theta) d\Theta. \quad (\text{XIII.6.3})$$

Температурная зависимость константы W_{if} определяется изменением средней заселенности колебательных уровней

$$\bar{n} = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1} = \begin{cases} \exp(-\hbar\omega/k_B T) & \text{при } k_B T \ll \hbar\omega, \\ k_B T/\hbar\omega & \text{при } k_B T \gg \hbar\omega. \end{cases} \quad (\text{XIII.6.4})$$

При низких температурах, когда $k_B T \ll \hbar\omega$, $\bar{n} \rightarrow 0$, имеется безактивационная, или туннельная по ядрам, область

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar\omega} |V_{if}|^2 \exp(-S) S^{q_0} \frac{1}{q_0!}. \quad (\text{XIII.6.5})$$

Наоборот, в области высоких температур, где $k_B T \gg \hbar\omega$, наблюдается обычная по форме аррениусовская зависимость, хотя перенос электрона носит по-прежнему туннельный характер:

$$W_{if} = \frac{2\pi V_{if}}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{S k_B T \hbar \omega}} e^{-E_a/(k_B T)}, \quad (\text{XIII.6.6})$$

где E_a — энергия активации, определяемая по (XIII.5.18).

Значение параметров системы, например для реакции окисления цитохрома *c* в фотосинтезирующих бактериях, можно получить из экспериментальной зависимости скорости реакции от температуры (см. рис. XIII.1).

Принимая $\Delta E_0 = 0,45$ эВ, что соответствует разности окислительно-восстановительных потенциалов между цитохромом и пигментом, можно, зная E_a из опытных данных, найти из (XIII.5.18) E_r , а затем из (XIII.5.15) и (XIII.5.17) значения параметра S или Δ^2 . При величине колебательного кванта $\hbar\omega \sim 0,05$ эВ оказывается, что $\frac{1}{2}\Delta^2 = 20$, $V_{if} = 3 \cdot 10^{-5}$ эВ, $L = 1,2$ нм. Дополнительным свидетельством тесной связи процесса переноса электрона с электронно-колебательными взаимодействиями является изотопный эффект уменьшения скорости окисления цитохрома $W_{if}(T)$ в 1,2–1,4 раза при всех температурах после замены в образце H_2O на D_2O . Энергия активации процесса при этом практически не меняется. Наличие изотопного эффекта в низкотемпературной области означает, что перенос электрона лимитируется не конформационными перестройками относительно больших фрагментов белка, а участием водород-содержащих групп в акте электронной перестройки донора и акцептора электронов. Фактически речь идет об элементарном акте взаимодействия донорной и акцепторной групп, где роль акцептирующей моды состоит в обеспечении необратимого характера переноса электрона между ними.

В рамках одномодового приближения можно показать, что качественно температурная зависимость скорости переноса определяется соотношениями между двумя параметрами: S (XII.5.14), (XIII.5.16) и p (XIII.5.9). Параметр $S = \frac{1}{2}\Delta^2 = E_r/\hbar$ задает энергию реорганизации ядерной подсистемы при электронном переходе, а параметр p — тепловой эффект реакции. На рис. XIII.8 (II) изображены системы электронных термов для трех случаев: $S < p$, $S = p$ и $S > p$. Как видно, процесс переноса электрона имеет безактивационный характер и не зависит от температуры при $S = p$. Условия $S < p$ и $S > p$ обеспечивают активационный характер переноса, что особенно проявляется при больших S (см. рис. XIII.7) в случае сильной связи.

Рассмотренные модели переноса электрона основаны на неадиабатическом приближении теории Маркуса, когда скорость колебательных релаксационных процессов намного больше скорости переноса электрона, что делает перенос электрона от донора на акцептор необратимым.

Индукированные переходом электрона быстрая релаксация ($\tau_r \sim 10^{-13}$ с) с диссоциацией части электронной энергии по колебательным уровням акцептирующей моды молекул донора нарушает резонанс электронных уровней в точке R^* пересечения термов (рис. XIII.7). Тем самым предотвращается обратное туннелирование электрона на молекулу акцептора. В результате релаксации происходит перестройка ядерной системы, которая характеризуется величиной сдвига ядерной координаты S (XIII.5.14) и энергией реорганизации E_r (XIII.5.15). В зависимости от величины S различаются случаи сильной ($S \gg 1$) и слабой ($S \ll 1$) электронной колебательной связи, которые соответствуют разным степеням деформации ядерного скелета, наступающей в результате акта туннелирования электрона. Однако, в любом случае реорганизация среды происходит за очень короткие времена. Так, если реорганизация определяется движением свободных молекул воды ($\tau_r \sim 10^{-12}$ с), играющим роль акцептирующей моды, то условие неадиабатичности ($\tau_e \gg \tau_r$) выполняется при $V_{if} \ll 80$ см $^{-1}$. При этом значении V_{if} время туннелирования $\tau_e \gg 10^{-11}$ с. Неадиабатическое приближение нарушается, когда релаксация в белках замедляется настолько, что τ_r становится сравнимым по величине с τ_{if} . Например, в миоглобине релаксация гемового кармана (XI, §4) осуществляется за $\tau_r \sim 10^{-8}$ с $\gtrsim \tau_{if}$, что находится на границе применимости неадиабатического подхода (ср. рис. X.6).

Соотношение времен τ_e и τ_r играет роль не только в переносе электрона, но и при дезактивации электронного возбуждения в белках в релаксационных процессах (см. рис. X.6). Как уже говорилось, в белках, в общем, наблюдается экспоненциальное уменьшение константы скорости K_{if} от расстояния R туннелирования: $\ln K_l \sim \beta R$, где $\beta = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ — параметр затухания волновой функции. Однако в целом ряде случаев наблюдается и отклонение от этой зависимости. Это обстоятельство говорит о роли структурной организации белка в обеспечении конкретного пути переноса по разным направлениям и о различных по временам релаксационных процессах, сопряженных с переносом электрона.

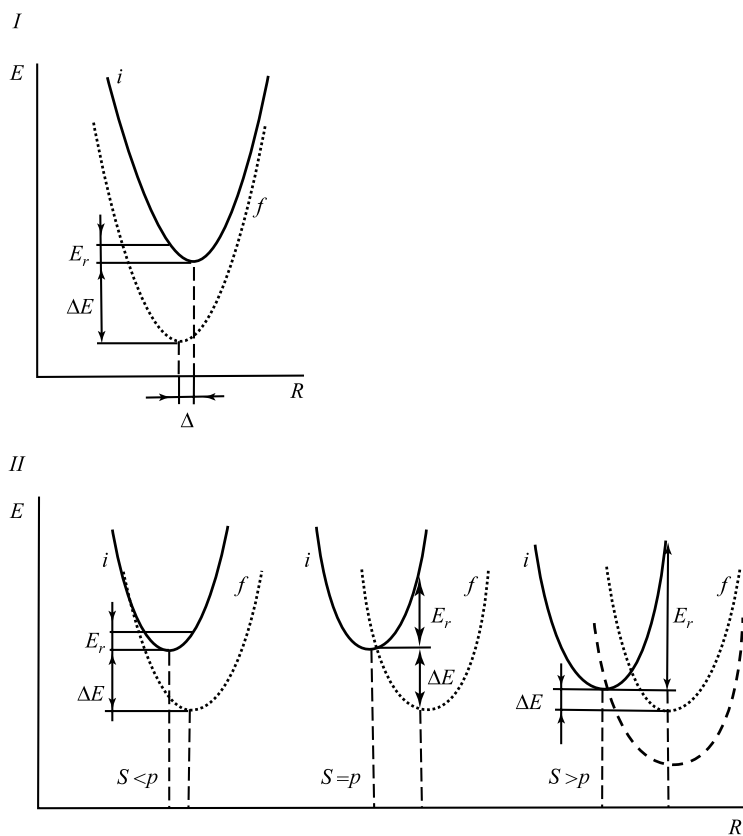


Рис. XIII.8

Потенциальные поверхности начального и конечного состояний в случае слабой (I) и сильной (II) электронно-колебательной связи (объяснение см. в тексте)

На диаграмме (рис. XIII.8) видно, каким образом при понижении температуры может происходить парадоксальный эффект ускорения реакции переноса электрона, который наблюдается в цепи первичных процессов фотосинтеза (см. гл. XXVIII). Для системы электронных термов при $S > p$ процесс переноса

требует относительно небольшой энергии активации. Понижение температуры может вызвать такую деформацию структуры донорно-акцепторной пары, что в результате равновесные положения электронных термов несколько сместятся, так что точка пересечения термов состояний i и f может приблизиться к вершине параболы i (штриховая кривая на рис. XIII.8, II при $S > p$). В этом случае процесс переноса станет безактивационным, а в результате скорость переноса электрона увеличится при понижении температуры.

На рис. XIII.8а показано черным цветом перекрывание ядерных волновых функций исходного (i) и конечного (f) состояний донорно-акцепторного комплекса.

Степень перекрывания соответствует величине фактора Франка–Кондона (XIII.5.8). Как видно, она достигает наибольших значений при $S = p$, когда энергия реорганизации E_r равна тепловому эффекту реакции ($-\Delta G_0 = \Delta E$). В теории Маркуса показано, что при заданной величине E_r с ростом теплового эффекта ($-\Delta G_0 = \Delta E$) скорость переноса электрона вначале возрастает ($S < p$), достигает максимума при $-\Delta G_0 = E_r$ ($S = p$), а затем падает, когда $-\Delta G_0$ становится больше энергии реорганизации ($S > p$).

Легко видеть, что этот вывод следует из обычного выражения для константы скорости переноса $K = K_0 \exp(-E_a/k_B T)$, которая с учетом $E_a = (E_r - \Delta E)^2/4E_r$ (XIII.5.18) преобразуется к виду

$$\ln K = \ln K_0 - (E_r - \Delta E)^2/4E_r k_B T. \quad (\text{XIII.6.7})$$

Из этого выражения и следует немонотонный характер зависимости $\ln K$ от теплового эффекта реакции ΔE при фиксированной величине E_r .

В цепи электронного транспорта величина $-\Delta G_0 = \Delta E$ соответствует разности окислительно-восстановительных потенциалов донорно-акцепторных пар и является общей термодинамической движущей силой процесса переноса. Величина энергии реорганизации E_r соответствует структурной перестройке в молекулах переносчиков и их белковом окружении, индуцированной актом перехода электрона.

Методами геной инженерии точечных мутаций можно изменять средние точечные редокс-потенциалы переносчиков в цепи фотосинтеза путем изменения их структуры и характера водородных связей в белковом окружении. В результате такого рода направленной структурной модификации меняется и скорость переноса электрона в цепи переносчиков в соответствии с теорией Маркуса (Парсон).

На большом количестве белков было показано, что скорость переноса экспоненциально падает с ростом расстояния в соответствии с уменьшением перекрывания электронных волновых функций донора и акцептора (XIII.4.4). Эффективная длина затухания составляет $b = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ (Даттон, Котельников).

§ 7. Перенос электрона по белковой цепи

Проводимость белков. Туннельный механизм обеспечивает элементарный акт переноса электрона между донорно-акцепторными группами в белке, находящимися друг от друга на расстоянии порядка 0,5–1,0 нм. Однако существует много примеров, когда электрон переносится в белке на гораздо большие расстояния. Существенно, что при этом перенос происходит не только в пределах одной молекулы белка, но и может включить взаимодействие разных белковых молекул. Так, в реакции

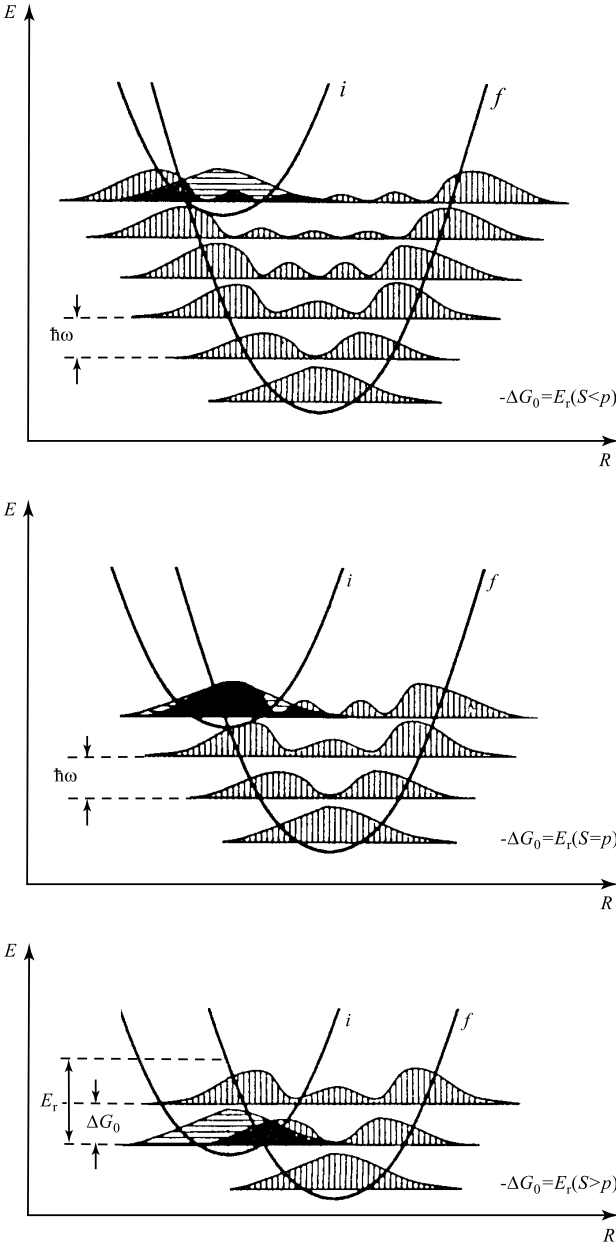


Рис. XIII.8a
Перекрытие ядерных волновых функций исходного (i) и конечного (f) состояний
(по Dutton P. L., 1992)

переноса электрона между цитохромами *c* и цитохром-оксидазой и цитохромом *b₅* оказалось, что расстояние между гемами взаимодействующих белков составляет более 2,5 нм.

Другая особенность переноса электрона заключается в важной роли отдельных групп белка, образующих друг с другом «активные» контактные комплексы. Например, окисление миоглобина Mb цитохромом *c* (цит. *c*) проходит при контактах на ограниченных участках поверхностей этих нейтральных молекул главным образом в области расположения *гис* A10 и *гис* GH1 у молекулы Mb и остатков *лиз*-13, *лиз*-87 и поверхностной карбоксильной группы гема у молекулы цит. *c*. Расстояние между гемами Mb и цит. *c* составляет не менее 3,0 нм. Каталитическое окисление Mb ионами Cu также сопряжено с участием *гис* GH1 и *гис* A10 и делокализацией электрона по их пептидным группам. Модификация состояний *гис* A10 и *гис* GH1 при изменении pH среды влияет на перенос электрона. Это также подтверждает наличие в белковой глобуле пути переноса (или «электронной тропы»), вдоль которого и происходят акты туннелирования от донорной группы к акцепторной. Иными словами, перенос электрона между белковыми макромолекулами связан с конкретными путями движения электрона внутри отдельных молекул, а также с образованием контактных комплексов на их поверхностях.

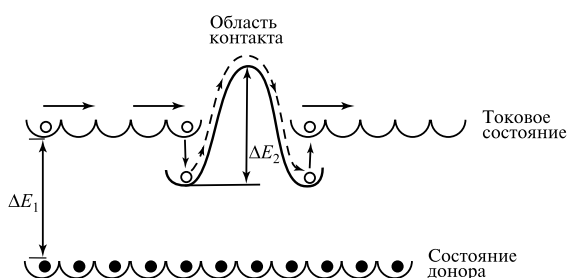


Рис. XIII.9

Схема примесной проводимости белков за счет движения активированного электрона по токовым состояниям белковой макромолекулы и активированного перескока электрона в контактной области между макромолекулами (по Э. Г. Петрову, 1984)

Проводимость белков может носить примесный характер (рис. XIII.9). По данным Э. М. Трухана, значения подвижности u [$\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$] в переменном электрическом поле составили для цитохрома *c* $\sim 1 \cdot 10^{-4}$, для гемоглобина $\sim 2 \cdot 10^{-4}$. В целом оказалось, что для большинства белков проводимость осуществляется в результате прыжков электронов между локализованными донорными и акцепторными состояниями, разделенными расстояниями в десятки нанометров. Лимитирующей стадией в процессе переноса является не движение заряда по токовым состояниям, а релаксационные процессы в доноре и акцепторе.

Модели проводимости белков. Рассмотренная в §2 гл. XII энергетическая структура белка (см. рис. XII.13) показывает, что избыточный для белка электрон не может удержаться в зоне проводимости. Однако это противоречит приведенным выше экспериментальным данным по проводимости белков и означает, очевидно, что в энергетической модели учтены не все одноэлектронные состояния белка. На рис. XIII.10 показана схема энергетических зон полипептидной цепи, рассчитанная с учетом *3s*-, *3p*-состояний. Как видно, здесь обеспечивается участие *3s*-, *3p*-связывающих орбиталей в формировании зоны проводимости белка. Это имеет

существенное значение, поскольку конформационные изгибы полипептидной цепи не влияют на характер ковалентных связей первичной структуры, а следовательно, и на перенос электрона по зоне проводимости, образованной $3s$ -, $3p$ -связывающими орбиталями. В этом состоит отличие $3s$ -, $3p$ - и $\hat{\pi}^*(3p)$ -зон проводимости, поскольку регулярная структура последней определяется характером трансляционной симметрии твердого тела.

В соответствии с моделью Петрова существует два механизма переноса электрона, сходных с механизмом рекомбинационного взаимодействия примесей при медиаторной роли полипептидной цепи (рис. XIII.11).

При рассмотрении активационного перехода роль такого рода взаимодействий была учтена только для звеньев цепи-медиатора, что определяет ширину зоны токовых состояний $4|L_0|$. Именно последовательное перекрывание МО донора с МО звеньями цепи, а через них — с МО акцептора приводит к эффективному взаимодействию, которое обеспечивает квантовый перескок электрона между донором и акцептором.

Выражение, определяющее величину резонансного взаимодействия V , имеет вид

$$V_{1,2} = \frac{L_1 L_2}{\sqrt{(E_0 - E)^2 - 4L_0^2}} \exp(-\xi n), \quad (XIII.7.7)$$

$$\xi = -\ln \frac{(E_0 - E) - \sqrt{(E_0 - E)^2 - 4L_0^2}}{2|L_0|},$$

где $n = |n_1 - n_2|$ — число звеньев цепи между донором и акцептором; E_0 — положение центра зоны проводимости. При условии $\Delta E \ll 4|L_0|$ ($\Delta E = E_0 - 2|L_0| - E$) выражение (XIII.7.7) преобразуется:

$$V_{1,2} = L_1 L_2 a \frac{\sqrt{m^*}}{\hbar \sqrt{2\Delta E}} \exp(-R \sqrt{2m^* \Delta E} / \hbar) \quad [m^* = \hbar / (2a^2 |L_0|)]. \quad (XIII.7.8)$$

где $R = nb$ — путь в единицах расстояния b между ближайшими звеньями цепи вдоль заданного направления движения электрона; m^* — эффективная масса избыточного электрона в цепи-медиаторе.

Выражение (XIII.7.8) для донорно-акцепторного переноса внешне сходно с формулой (XIII.3.9) для туннельного транспорта. Однако различие состоит в физическом смысле величин, входящих в экспоненты выражений (XIII.3.9) и (XIII.7.8). В частности, R в (XIII.7.8) означает путь туннелирования, который не обязательно совпадает с кратчайшим расстоянием между D и A , как в случае (XIII.3.9). Путь электрона может проходить вдоль электронной тропы через остов белковой цепи между звеньями n_1 и n_2 .

Изложенные представления показывают, что в белке туннелирование электрона между донором и акцептором осуществляется с участием виртуальных



Рис. XIII.10

Энергетическая схема полипептидной цепи (объяснение см. в тексте) (по Е. Г. Петров, 1978)

уровней промежуточных звеньев аминокислотной последовательности, которые играют роль электронных «мостиков».

В последние годы благодаря развитию вычислительной техники удалось рассчитать реальные конфигурации такого рода электронных троп в конкретных белках (Онучек, Баратон, 1992). В этих моделях белковая среда между донором и акцептором разбивается на отдельные блоки, связанные между собой ковалентными и водородными связями, а также невалентными взаимодействиями на расстояниях порядка ван-дер-ваальсовых радиусов ($> 0,3$ нм).

Известно, что величина электронного матричного элемента V_{if} взаимодействия и соответственно скорость туннельного перехода зависит от перекрытия

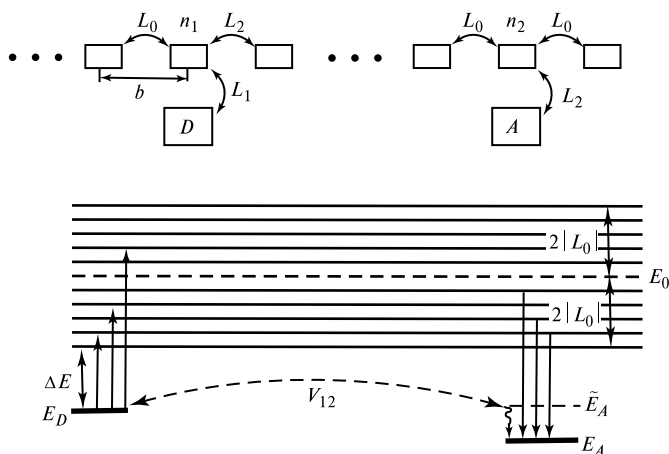


Рис. XIII.11

Два донорно-акцепторных механизма переноса электрона по зоне проводимости в белке (по Е. Г. Petrov, 1978)

При тепловой активации электрона с основного уровня донора E_D он переходит в зону проводимости, а затем релаксирует из зоны на основной уровень акцептора E_A . При больших значениях ΔE (от E_D до нижнего края зоны проводимости) или низких температурах перенос электрона обеспечивается механизмом, аналогичным туннельному переносу электрона через среду-медиатор, когда квантовые свойства электрона играют первостепенную роль. В этом случае перенос зависит от перекрытия молекулярной орбитали (МО) донора с МО n_1 -го звена цепи (L_1), МО акцептора с МО n_2 -го звена цепи (L_2) и МО ближайших звеньев цепи (L_0) (остальные пояснения см. в тексте)

волновых функций донора и акцептора, степень которого убывает с расстоянием (XIII.4.4). Перекрытие волновых функций рассчитывается для всех атомов, участвующих в образовании СС, СN и NC пептидных связей, водородных и ван-дер-ваальсовых контактов в белке. Электронная тропа, таким образом, представляется комбинацией тех атомных электронных орбиталей, которые дают наибольший вклад в величину матричного элемента при туннелировании электрона.

На рис. XIII.12 приведена схема взаимодействия донора D и акцептора A с ближайшей валентной σ -связью. Из рисунка видно, что L_D определяет перекрытие орбиталей донора и ближайшей атомной орбитали связи σ , L_1 — перекрытие

орбиталей двух разных атомов σ -связи, γ_1 , γ_2 — перекрытие орбиталей одного и того же атома (1,2), L_A — перекрытие орбиталей акцептора и соседней с ним σ -связи. Величина матричного элемента туннелирования электрона между D и A по одной σ -связи между ними имеет вид:

$$V_{DA} = \frac{L_A L_D L_1}{(E - E_1)(E - E_2) - L_1^2} \beta,$$

где E — энергия туннелирования электрона, E_1 и E_2 — энергии электрона на орбиталях атомов 1 и 2, образующих σ -связь, β — степень затухания волновой функции на расстоянии одного шага переноса ($\beta \sim 0,73 \text{ \AA}^{-1}$).

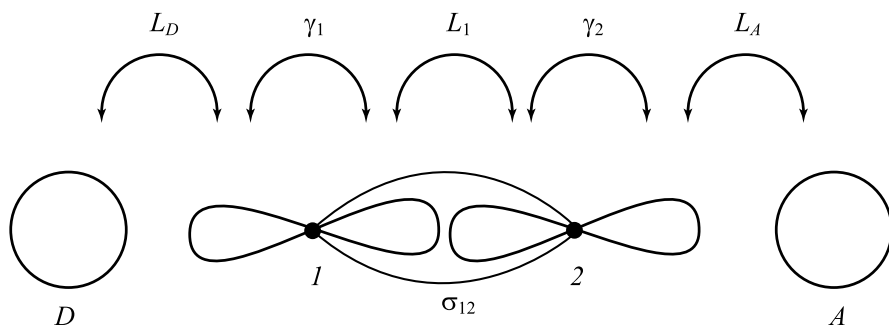


Рис. XIII.12

Схема взаимодействия донора и акцептора при участии связи

Как видно, выражения (XIII.7.7) и (XIII.3.9) по смыслу аналогичны, однако в последнем случае учитываются реальные атомные орбитали и энергии, что позволяет проводить расчеты электронных троп в белке. На рис. XIII.13 показаны различные электронные тропы в молекуле цитохрома c , которые соединяют остатки гистидина на поверхности глобулы с атомом железа.

Очевидно, что конкретные пути переноса электрона не носят строго фиксированный характер. Они зависят от конформационного состояния белковой глобулы и могут соответственно меняться в различных условиях. Это соответствует представлениям о множественном характере путей переноса электрона в белковой глобуле, который определяется участием различных белковых групп и связей между ними. Температурные зависимости переноса электрона, наблюдаемые в экспериментах, отражают динамический характер образования электронных троп в белковой глобуле.

Таким образом, ведущим фактором в переносе электрона по белку является формирование электронной тропы, в которой происходит поэтапное туннелирование электрона между донорно-акцепторными парами, входящими в ее структуру.

В последних работах Маркуса был развит более общий подход, в котором рассматривается не одна-единственная оптимальная траектория переноса в белке, а их набор. При вычислении константы переноса K_e принимались во внимание орбитали целого ряда электронно-взаимодействующих атомов аминокислотных остатков белка, между донорной и акцепторной группами, которые дают наибольший вклад в суперобменное взаимодействие. Оказалось, что для отдельных белков получаются более точные линейные зависимости, чем при учете одной-единственной траектории. Однако, в этом случае наблюдаются различные наклоны этих зависимостей у разных белков (у миоглобина и цитохрома отличия в величинах наклонов были более чем в два раза). Эта разница указывает на регулярные изменения скоростей

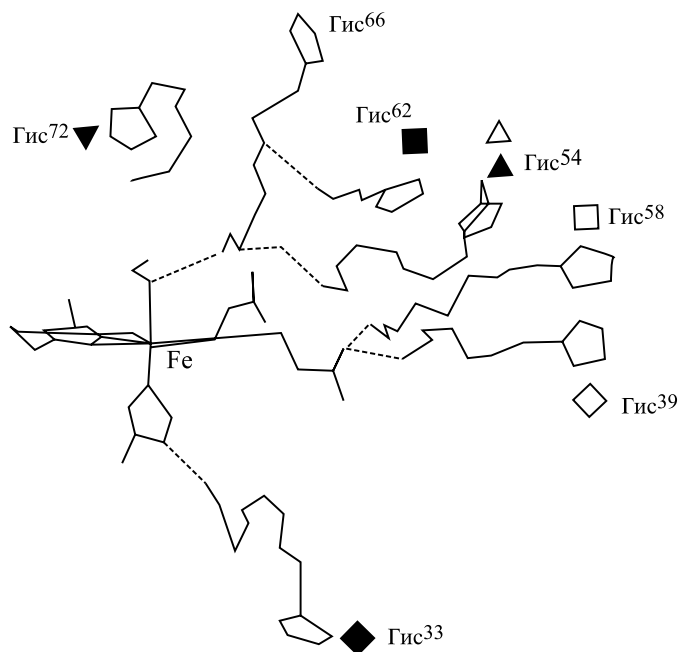


Рис. XIII.13

Схема туннелирования от гистидиновых остатков на поверхности белковой глобулы к атому Fe в молекуле цитохрома с. Непрерывные линии обозначают ковалентные связи, штриховые — водородные связи (по Gray Н. В., 1995)

релаксационных процессов и величин энергии реорганизации E_r в различных по своей структуре белках (Котельников). В свою очередь, этот фактор влияет на скорость переноса электрона, если $\tau_r \sim \tau_e$, т. е. при нарушении неадиабатического приближения.

Таким образом, мы приходим к выводу, что в процессе переноса электрона роль белка не ограничивается только обеспечением быстро релаксирующих квантов акцептирующих мод. Свой вклад вносят также низкочастотные внутримолекулярные

мягкие моды, определяющие перестройки в белке, и образование самого контактного донорно-акцепторного комплекса, или электронной тропы в белковой глобуле. Роль мягких мод может проявляться и в предотвращении обратного переноса за счет такой конформационной реорганизации, в результате которой после переноса электрона донорные и акцепторные простетические группы расходятся и перестают взаимодействовать друг с другом (см. гл. XVIII).

Механизмы миграции энергии

§ 8. Индуктивно-резонансный механизм

Механизмы миграции энергии электронного возбуждения. Трансформация электронной энергии в биоструктурах связана не только с переносом электрона, но и с миграцией энергии электронного возбуждения, которая не сопровождается отрывом электрона от молекулы донора. Эти процессы имеют важное биологическое значение в фотобиологии, определяя распределение энергии возбуждения между хромофорами.

Основные физические идеи, лежащие в основе моделей миграции энергии возбуждения, близки к представлениям о переносе электрона в двухуровневой системе. В зависимости от характера взаимодействия возбужденной молекулы донора и невозбужденной молекулы акцептора осуществляются разные механизмы миграции.

∇ Существует несколько различных механизмов миграции энергии электронного возбуждения, из которых важное значение в биологических системах имеют индуктивно-резонансный, обменно-резонансный и экситонный. В §2 гл. XIII были рассмотрены общие закономерности переноса возбуждения от возбужденной молекулы донора к молекуле акцептора в двухуровневой системе. Физическая причина переноса возбуждения и перехода системы (XIII.2.1) $D^*A \rightarrow DA^*$ из начального состояния i в конечное состояние f определяется природой взаимодействия V_{if} . Перенос возбуждения на расстояния, много меньшие длины волны излучения, происходит обычно за счет кулоновского взаимодействия между электронами в разных молекулах. В течение времени жизни возбужденного состояния молекулы D^* за счет взаимодействия дипольных моментов перехода соседних молекул (см. (XII.1.24)) происходит переход акцептора в возбужденное и возвращение донора в основное состояние, т. е. безызлучательный перенос энергии. В двухуровневой системе необратимый характер переноса энергии определяется релаксационными потерями энергии за счет связи системы с внешней средой. Эти процессы деградации энергии с уровня конечного состояния системы DA определяют конечную ширину уровня Γ и общее время распада исходного состояния при необратимом переносе энергии. □

В сложных люминесцирующих молекулах ширина энергетического уровня определяется в основном временем электронно-колебательного взаимодействия, диссипацией электронной энергии по колебательным степеням свободы и колебательной релаксацией. В этом случае в формуле (X.2.21) или (XIII.4.3) для ширины энергетического уровня

$$\Gamma = 1/T_2 \sim 1/T_2^* + 1/(2T_1)$$

величина T_1 определяется временем τ^* электронного перехода из возбужденного в основное состояние, а T_2^* соответствует времени колебательной релаксации $T_2^* \sim \tau_{\text{кол}}$. Так как $\tau_{\text{кол}} \ll \tau^*$, то, следовательно, ширина уровня зависит в основном от внутримолекулярных диссипативных процессов, т. е. при слабых взаимодействиях

$$1/\Gamma \sim T_2 \sim \tau_{\text{кол}}. \quad (\text{XIII.8.1})$$

Индуктивно-резонансный механизм осуществляется при условии слабого взаимодействия между молекулами, когда энергия взаимодействия ($E_{\text{вз}} < 10 \text{ см}^{-1} \sim 10^{-3} \text{ эВ}$) такова, что

$$E_{\text{вз}} \sim |V_{if}| \ll \hbar/T_2, \quad (\text{XIII.8.2})$$

где V_{if} определяется в (XIII.2.9).

Время переноса, или время миграции, энергии $\tau_{\text{м}}$ в этом случае

$$\tau_{\text{м}} \sim \hbar/E_{\text{вз}} \quad (\text{XIII.8.3})$$

намного превышает время колебательной релаксации ($T_2 \sim \tau_{\text{кол}}$):

$$\tau_{\text{кол}} \sim T_2 \ll \tau_{\text{м}} \sim \hbar/E_{\text{вз}}. \quad (\text{XIII.8.4})$$

Перенос осуществляется с возбуждением колебательных подуровней, а колебательная релаксация успевает пройти намного быстрее, чем может осуществиться обратный перенос энергии возбуждения. Иными словами, здесь можно пренебречь заселенностью уровня конечного состояния и рассматривать обратный перенос, если он возможен энергетически, как не зависящий от прямого. В этом случае деградация энергии возбуждения в доноре и акцепторе происходит также независимо друг от друга. Возбужденная молекула акцептора релаксирует на нижний колебательный подуровень синглетного возбужденного состояния S_1^* , откуда излучается свет флуоресценции. За время τ_D средней длительности состояния S_1^* донора энергии возбуждение за счет диполь-дипольного взаимодействия передается на акцептор с переводом его на один из верхних колебательных подуровней состояния S_1 с последующей релаксацией за время $\tau_{\text{кол}} \sim 10^{-12} \div 10^{-13} \text{ с}$ и переходом на нижние колебательные уровни того же состояния S_1 .

Таким образом, перенос осуществляется за время большее, чем тепловая релаксация избыточной колебательной энергии. Такой механизм переноса энергии называется индуктивно-резонансным. Классический его аналог — модель двух механически связанных маятников, в которой возбуждение одного передается другому. В данном случае осуществляется связь двух осцилляторов через электромагнитное поле, генерируемое возбужденной молекулой донора. Впервые количественно этот механизм был исследован Т. Ферстером в 1948 г. В модели Ферстера широкие сплошные спектры рассматриваются как непрерывные, а для скорости переноса энергии используется известное выражение теории возмущений для вероятности перехода в непрерывном спектре (см. (XIII.4.1))

$$dW = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \delta(\Delta E), \quad (\text{XIII.8.5})$$

где $\Delta E = (E_D^0 - E_D^1) - (E_A^0 - E_A^1)$, а $|V_{if}|^2$ — квадрат матричного элемента энергии диполь-дипольного взаимодействия начального (i) и конечного (f) состояний. Функции Ψ_i и Ψ_f строятся в адиабатном приближении как произведение электронной волновой функции φ на колебательную χ (XIII.5.5). В одноэлектронном приближении, согласно принципу суперпозиции (см. (XII.1.25)), волновые функции начального и конечного состояний можно записать так:

$$\begin{aligned}\Psi_i &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_D^1(1)\varphi_A^0(2) - \varphi_D^1(2)\varphi_A^0(1)] \chi_1(E_D^1)\chi_0(E_A^0), \\ \Psi_f &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_D^0(1)\varphi_A^1(2) - \varphi_D^0(2)\varphi_A^1(1)] \chi_0(E_D^0)\chi_1(E_A^1).\end{aligned}\quad (\text{XIII.8.6})$$

Матричный элемент взаимодействия V_{if} в приближении Кондона при слабой зависимости электронного состояния от координат ядер имеет вид

$$\begin{aligned}V_{if} &= \langle \Psi_i | V | \Psi_f \rangle = \\ &= \{ \langle \varphi_D^1(1)\varphi_A^0(2) | V | \varphi_D^0(1)\varphi_A^1(2) \rangle - \langle \varphi_D^1(1)\varphi_A^0(2) | V | \varphi_D^0(2)\varphi_A^1(1) \rangle \} F_{if},\end{aligned}\quad (\text{XIII.8.7})$$

где первый член в правой части учитывает кулоновскую, а второй соответствует обменной части взаимодействия электронов донора и акцептора; F_{if} — интеграл перекрытия колебательных волновых функций состояний i и f (см. (XIII.5.8)).

На относительно больших расстояниях между D и A , когда перекрытием их волновых функций можно пренебречь, обменная часть матричного элемента значительно меньше кулоновской:

$$|\langle \varphi_D^1(1)\varphi_A^0(2) | V | \varphi_D^0(1)\varphi_A^1(2) \rangle| \gg |\langle \varphi_D^1(1)\varphi_A^0(2) | V | \varphi_D^0(2)\varphi_A^1(1) \rangle|. \quad (\text{XIII.8.8})$$

Перенос энергии по индуктивно-резонансному механизму разрешен спиновыми правилами отбора, предполагающими сохранение состояния спина электрона при переносе энергии возбуждения: $s_D^1 = s_D^0$ и $s_A^1 = s_A^0$, где s — спиновая волновая функция.

Вероятность переноса энергии для диполь-дипольного межмолекулярного взаимодействия имеет вид:

$$W_k = \frac{k f(\varphi, \theta)}{\tau_0 R^6} \int_V \frac{1}{V^4} \varepsilon(V) f(V) dV, \quad (\text{XIII.8.9})$$

где k — коэффициент, зависящий от свойств среды (от показателя преломления), $f(\varphi, \theta)$ — фактор взаимного расположения переходных диполей донора и акцептора; $\tau_0^* = 1/p$ — излучательное время жизни донора в состоянии S_1^* ; p — вероятность флуоресценции; R — расстояние между взаимодействующими молекулами; $\varepsilon(V)$ и $f(V)$ — нормированные к единичной площади спектры излучения донора и поглощения акцептора, см^{-1} .

Как видно, вероятность переноса пропорциональна $1/R^6$, что характерно для диполь-дипольных взаимодействий (см. § 1, гл. VIII), и интегралу перекрытия спектра поглощения акцептора и спектра излучения донора. Последнее обстоятельство отражает наличие широких спектров взаимодействующих молекул, и приближение двухуровневой системы с резонансным переносом энергии между уровнями уже несправедливо. Расстояния, на которых одинаково эффективно происходит как перенос энергии, так и люминесценция, составляют около 3–10 нм. Скорости передачи

энергии по индуктивно-резонансному механизму $10^6 - 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Вероятность переноса энергии по этому механизму падает с понижением температуры вследствие сужения ширины спектральных полос и уменьшения интеграла их перекрытия. Выражение для зависимости вероятности переноса энергии между одинаковыми молекулами от температуры при ферстеровском механизме имеет вид

$$W = W_0 \exp(-E_a/k_B T), \quad (\text{XIII.8.10})$$

где $W_0 = \Phi(R)\chi_0/\sqrt{2\omega_0^2}$ — константа, зависящая от фактора расстояния между молекулами $\Phi(R)$, интенсивности поглощения χ_0 , положения максимума спектра поглощения ω_0 ; E_a — энергия активации процесса переноса.

Общим критерием применимости теории Ферстера являются условия слабого взаимодействия и быстрой релаксации. Следовательно, на расстояниях порядка диаметра молекул в растворах или порядка постоянной решетки в кристаллах приближение, основанное на малости взаимодействия, может быть несправедливо. □

Индуктивно-резонансная миграция возможна не только между синглетными уровнями донора и акцептора. Доказано также существование интеркомбинационно запрещенных процессов переноса энергии: триплет-синглетного и синглет-триплетного, когда нарушается правило сохранения спина в системе. На рис. XIII.14 показана схема электронных уровней молекул донора и акцептора энергии при триплет-синглетном переносе энергии. Процесс переноса здесь, запрещенный по спину, успешно конкурирует с интеркомбинационным также запрещенным переходом в доноре с триплетного в основное состояние с излучением фосфоресценции или деградацией в теплоту. Такой процесс должен осуществляться на расстояниях 2,5–5,0 нм, характерных для индуктивно-резонансного механизма. Внутримолекулярная миграция энергии обнаружена у белков, пигментов, коферментов, хромопротеинов.

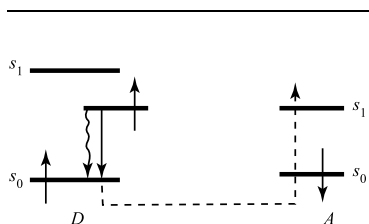


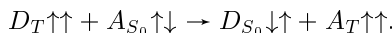
Рис. XIII.14
Уровни в триплет-синглетном переносе энергии

Помимо приведенных в §1 этой главы примеров известен ряд донорно-акцепторных пар, в которых осуществляется индуктивно-резонансная миграция: ароматические аминокислоты белка → офикобилины (фикоэритрин и фикоцианин, являющиеся фотосинтетическими пигментами красных и сине-зеленых водорослей), тирозин → триптофан, триптофан → триптофан, триптофан → ионизированный тирозин в различных белках, ароматические аминокислоты → краситель в комплексах белок – краситель, адениловое → никотинамидное кольцо в НАД, тиазоновое → пиримидиновое кольцо в тиамине (витамин B₁) и др. Межмолекулярный перенос столь же распространен в биологических системах, примером чего служит миграция энергии между различными пигментами в фотосинтетических мембранах.

§ 9. Обменно-резонансный перенос энергии

Безызлучательный перенос энергии может происходить не только по синглетным, но и по триплетным уровням энергии молекул. Впервые доказательства такого

переноса были получены А. Н. Терениным и В. Л. Ермолаевым для твердых растворов красителей. Формально схему переноса можно представить в виде



Как видно (рис. XIII.15), перенос происходит с обращением спина электрона в молекуле D и A . Переходы $S \rightarrow T$ между уровнями разной мультиплетности в органических молекулах в $10^6 - 10^9$ раз менее вероятны в силу правил запрета, чем переходы между уровнями одной мультиплетности ($S \rightarrow S_0$, $T \rightarrow T_1$). Поэтому в та-

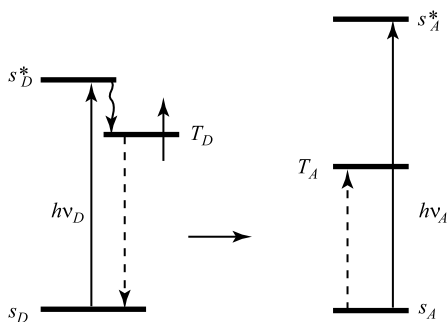


Рис. XIII.15

Схема триплет-синглетного переноса энергии

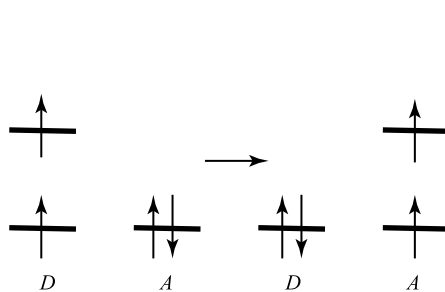


Рис. XIII.16

Сохранение спина в триплет-триплетном переносе

ких случаях кулоновская часть в V_{if} (см. (XIII.8.7)) будет сама по себе чрезвычайно малой, а основной вклад может дать уже обменный интеграл, который и определяет переходы между состояниями

$$\varphi_D^T(1)\varphi_A^0(2) \rightarrow \varphi_D^0(2)\varphi_D^T(1).$$

где φ_D^T и φ_A^T — триплетные состояния D и A .

Записывая электронные волновые функции донора и акцептора в виде произведения координатной волновой функции $\varphi(r)$ на спиновую s , можно преобразовать обменный интеграл к виду

$$I_{\text{обн}} = \langle \varphi_D^1(r_1)\varphi_A^0(r_2) | V | \varphi_D^0(r_2)\varphi_A^1(r_1) \rangle \langle S_D^1(1) | S_A^1(1) \rangle \langle S_A^0(2) | S_D^0(2) \rangle. \quad (\text{XIII.9.1})$$

Отсюда следует, что $I_{\text{обн}} \neq 0$ только тогда, когда

$$\langle S_D^1(1) | S_A^1(1) \rangle = \langle S_A^0(2) | S_D^0(2) \rangle \neq 0,$$

т. е. при обмене электронами их спины сохраняются. При этом может случиться, что основное и возбужденное состояния как донора, так и акцептора имеют разную мультиплетность:

$$\langle S_D^1(1) | S_D^0(1) \rangle = \langle S_A^1(2) | S_A^0(2) \rangle = 0, \quad (\text{XIII.9.2})$$

что наблюдается при триплет-триплетном обменно-резонансном переносе.

Таким образом, обмен электронами между D и A в конечном состоянии приводит к обмену и их спиновыми состояниями. Это учитывается правилом (XIII.9.2) одновременного изменения мультиплетности донора и акцептора и сохранением суммарного спина системы в процессе переноса энергии (рис. XIII.16). Эти взаимодействия называются обменно-резонансными.

Физическая причина обменно-резонансного взаимодействия заключается в перекрывании электронных волновых функций донора и акцептора. Перенос по этому механизму может осуществляться на расстояниях порядка длины химической связи, т. е. 0,1–0,3 нм. Вероятность перехода по обменно-резонансному механизму задается выражением

$$W(R) = \frac{2\pi}{\hbar} \exp(-2R/L) \int f_D(E) \epsilon_A(E) dE, \quad \square \quad (\text{XIII.9.3})$$

где L — средний эффективный боровский радиус (0,11–0,19 нм для ароматических молекул), $\epsilon_A(E)$ — нормированный спектр поглощения акцептора ($\int \epsilon_A(E) dE = 1$), $f_D(E)$ — нормированный спектр люминесценции донора. Экспоненциальная зависимость $W(R)$ определяется соответствующим убыванием с расстоянием волновой функции электрона.

Обменно-резонансный механизм может осуществляться при синглет-синглетном переносе, когда молекулы образуют обменный комплекс. Особый интерес представляет обменно-резонансная миграция, идущая с нарушением правила (см. (XIII.10.2)) сохранения спина в системе, которая включает триплет-синглетный и синглет-триплетный переносы. Так, синглет-триплетный ($D_{S_1} + A_{S_0} \rightarrow D_{S_0} + A_T$) перенос наблюдается в отсутствие синглет-синглетного переноса энергии от донора к акцептору. Константы скорости этого переноса пропорциональны квадрату спин-орбитального фактора в участвующих в переносе энергии молекулах. Это означает, что причиной переноса энергии в этом случае являются обменно-резонансные взаимодействия, запрещенные по спину и происходящие тем не менее благодаря спин-орбитальному взаимодействию, снимающему запрет с интеркомбинационных синглет-триплетных переходов в молекуле. Примером служит обменно-резонансный перенос энергии в фотосинтетических мембранах от хлорофилла в состоянии S_1 на триплетный уровень каротиноидов.

§ 10. Экситонный механизм

До сих пор рассматривался случай миграции энергии при относительно слабых взаимодействиях, когда время переноса было велико по сравнению с временем T_2 внутримолекулярной деградации ($\tau_m \gg T_2$). Если, однако, энергия взаимодействия $E_{вз}$ между молекулами значительна, а время переноса $\tau_m \sim \hbar/E_{вз}$ относительно мало по сравнению с T_2 , то вместо (XIII.9.4) имеем соотношение

$$\tau_{\text{кол}} \sim T_2 \gg \tau_m \sim \hbar/E_{вз}. \quad (\text{XIII.10.1})$$

В этом случае становится возможным бездиссипативный перенос энергии в кристаллах, где из-за трансляционной симметрии возможно возбуждение коллективных состояний. Тогда возбуждением одновременно охватывается несколько сотен молекул. В силу (XIII.10.1) время колебательной релаксации по подуровням

состояния S_1 существенно больше, чем время переноса τ_m . Возбуждение как бы «бежит» по верхним колебательным подуровням взаимодействующих молекул, не успевая локализоваться на каждой из них в отдельности. В каждой из молекул возбуждение пребывает в течение времени, намного меньшего времени внутримолекулярной колебательной релаксации изолированной молекулы (рис. XIII.17). При энергиях взаимодействия молекул порядка $E_{вз} \sim 100 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 0,01 \text{ эВ} \sim 4,6 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$) время миграции энергии τ_m можно оценить как $\tau_m \sim \hbar/E_{вз} \sim 10^{-13} \div 10^{-14} \text{ с}$, что меньше времен колебательной релаксации ($\sim 10^{-12} \text{ с}$) сложных флуоресцирующих молекул красителей.

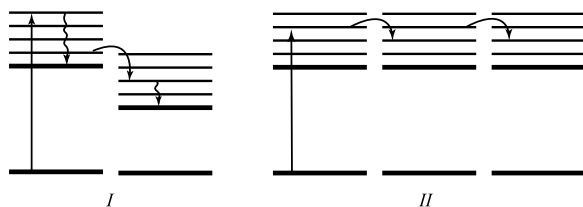


Рис. XIII.17

Индуктивно-резонансный (I) и экситонный (II) перенос энергии

Такой тип миграции возбуждения называется экситонным, а сама область возбуждения, охватывающая одновременно большое число молекул, — экситоном (см. § 2, гл. XII).

Экситон образуется при поглощении света молекулярными кристаллами, когда электромагнитное поле световой волны с длиной λ , может одновременно вызывать когерентное возбуждение и смещение зарядов в ряду тесно расположенных молекул ($\lambda \gg a$, где a — среднее межмолекулярное расстояние). Сильное взаимодействие соседних молекул вызывает корреляцию смещений их зарядов, т.е. образование волны возбуждения, или волнового пакета, охватывающего таким образом сразу большое число молекул. Распространение экситона фактически равносильно расплыванию этого волнового пакета.

Подчеркнем еще раз, что в данном случае рассматривается когерентное возбуждение большого числа молекул, или когерентный экситон, когда время переноса возбуждения τ_m намного меньше времени внутримолекулярной колебательной релаксации ($\tau_m \ll T_2$). Именно большая величина T_2 по сравнению с τ_m и обеспечивает сохранение фазы возбуждения соседних молекул и образование когерентного экситона. Наличие резонансного взаимодействия между возбужденными молекулами, при котором целая область переходных диполей движется в одной фазе, проявляется в сдвиге и расщеплении полосы поглощения (см. § 2, гл. XII). □

До сих пор мы не учитывали экситон-фононного взаимодействия, приводящего к деформации молекул, поскольку считали, что время $\tau_{\text{деф}}$ смещения атомов и переход молекул в новые равновесные состояния при их возбуждении намного больше, чем время миграции экситона ($\tau_m \ll \tau_{\text{деф}}$). Фактически это равносильно условию образования когерентного экситона ($T_2 \gg \tau_m$), поскольку именно отно-

сительная медленность релаксационных процессов перераспределения энергии по колебательным подуровням по сравнению с переносом возбуждения обуславливает неизменность скелета молекул. Может быть, однако, что энергия $E_{\text{деф}}$ локального деформационного изменения в молекуле такова, что характерное время атомных смещений ($\tau_{\text{деф}} \sim \hbar/E_{\text{вз}}$) становится меньше $\tau_{\text{м}}$, т. е.

$$\tau_{\text{м}} \geq \tau_{\text{деф}} \quad (\text{XIII.10.2})$$

при $E_{\text{вз}} \leq E_{\text{деф}}$. В этом случае появляющаяся локальная деформация перемещается вместе с возбуждением по кристаллу, а сам экситон называется «локализованным» или некогерентным. Движение некогерентного экситона носит характер случайных скачков и уже не может быть описано в терминах распылания волнового пакета. Наличие экситон-фоонной связи приводит к рассеянию некогерентных экситонов в узлах решетки кристаллов, уменьшая длину их свободного пробега, а также может изменять спектр экситонных состояний. Константа миграции $K_{\text{м}}$ когерентного экситона при условии сильных взаимодействий зависит от энергии взаимодействия

$$K_{\text{м(ког)}} = 4E_{\text{вз}}/\hbar \quad (E_{\text{вз}} > 100 \text{ см}^{-1}). \quad (\text{XIII.10.3})$$

а для некогерентного экситона

$$K_{\text{м(неког)}} = (4E_{\text{вз}}/\hbar)F_{\text{vv}}^S, \quad (E_{\text{вз}} \sim 10 \div 100 \text{ см}^{-1}), \quad (\text{XIII.10.4})$$

где множитель F_{vv}^S — квадрат матричного элемента взаимодействия между колебательными уровнями основного и возбужденного электронных состояний и отражает наличие экситон-фоонного взаимодействия. Таким образом, вероятность миграции некогерентного экситона зависит от франк-кондоновского интеграла перекрытия колебательных волновых функций возбужденного и невозбужденного состояний. Время миграции некогерентного экситона снижается до $10^{-12} - 10^{-13}$ с.

Распространение когерентных экситонов можно представить в виде диффузии экситонного возбуждения по кристаллу. Оно характеризуется выражением

$$L = \sqrt{D\tau_0}, \quad (\text{XIII.10.5})$$

где L — длина диффузионного смещения, D — коэффициент диффузии, τ_0 — время жизни экситона. Так, для синглетных экситонов в молекулярных кристаллах при $\tau_0 \sim 10^{-8}$ с, $D \sim 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, величина $L \sim 50$ нм.

Перенос некогерентного экситона носит активационный характер, поскольку в этом случае матричные элементы резонансного взаимодействия относительно малы, а процесс переноса в основном зависит от деформационных смещений

$$D \sim \exp(-E_a/k_{\text{Б}}T), \quad (\text{XIII.10.6})$$

где E_a — энергия активации перескока некогерентного экситона. Наоборот, для когерентного экситона коэффициент диффузии падает с ростом температуры

$$D \sim 1/\sqrt{T}, \quad (\text{XIII.10.7})$$

поскольку при этом возрастает вероятность рассеяния на фононах.

Таким образом, отличие механизмов переноса возбуждения когерентными и некогерентными экситонами проявляется в температурной зависимости коэффициента диффузии. Понижение температуры наряду с замедлением миграции некогерентного экситона может сильно замедлить деформационные изменения в молекулах и тем самым увеличить $D_{\text{деф}}$, так что $\tau_{\text{деф}} > \tau_{\text{м}}$. Иными словами, при понижении температуры некогерентный экситон может превратиться в когерентный. Процесс захвата экситонов в ловушках сопровождается смещением равновесных конфигураций молекул и испусканием (поглощением) фонона в решетке и, вообще говоря, зависит от температуры.

Как будет показано ниже (см. гл. XXVII), характер распространения и тушения возбуждения в фотосинтетической светособирающей матрице в ряде случаев существенно зависит от температуры. Как правило, в биологических объектах характер влияния температуры на процесс миграции энергии, в основном, определяется зависимостью конформационного состояния белкового носителя от температуры. С температурой меняется расстояние и взаимная ориентация фиксированных на белке хромофорных групп, которые непосредственно передают энергию возбуждения (молекулы хлорофилла в фотосинтетической мембране, ароматических аминокислот в белке). При этом происходит изменение характера (энергии) взаимодействия хромофорных групп. С температурой меняется и характер релаксационного процесса в белке, который непосредственно влияет на соотношение скоростей колебательной релаксации и миграции энергии электронного возбуждения. Эти факторы в совокупности могут менять также и самый механизм миграции электронного возбуждения.

§ 11. Динамика электронно-конформационных взаимодействий

∇ Как неоднократно подчеркивалось, основу для понимания физических механизмов функционирования биологических молекул составляет концепция электронно-конформационных взаимодействий. Это ярко проявляется в процессах перераспределения электронной плотности, сопровождающихся направленными конформационными изменениями белковой глобулы (см. § 1 гл. X). Электронно-конформационные взаимодействия в данном случае включают два рода явлений: собственно перенос электрона и внутримолекулярное движение в белке по конформационным подсостояниям. Взаимосвязь этих двух явлений и составляет сущность электронно-конформационных взаимодействий. □

В § 5 и 6 этой главы показано, что элементарный акт межмолекулярного переноса электрона представляет собой процесс неупругого туннелирования электрона. Изменения зарядового состояния молекулярной группы приводит к деформации потенциальной энергии ядер. Вероятность переноса электрона задается в общем случае (XIII.5.10) и зависит от характера электрон-колебательной связи. Обычно высокочастотная мода с наибольшим значением параметра связи S (XIII.5.14) принимает на себя избыток энергии (тепловой эффект реакции) и является акцептирующей модой. Валентные колебания ядер при амплитудах колебаний $\lesssim 0,01$ нм могут быть описаны с помощью уравнений динамического типа. В § 1 гл. XI было показано, что для описания микроконформационных движений белка с амплитудами $\gtrsim 0,1$ нм следует учитывать диффузионный характер этих движений, при которых

происходят столкновения движущейся молекулярной группы белка с окружающими молекулярными группами. Это значит, что смещение фрагмента на расстояние $\sim 0,1$ нм и больше в конденсированной среде может происходить только при определенных флуктуациях плотности и образовании микрополости («дырка») рядом с движущейся молекулярной группой. Иными словами, конформационное смещение фрагмента цепи требует преодоления потенциальных барьеров. Это эквивалентно движению в вязкой среде или миграции системы по множеству конформационных подсостояний в области, ограниченной некоторым конформационным потенциалом (см. рис. XI.2).

Таким образом, в рассматриваемом случае электронно-конформационные взаимодействия индуцируют изменения по двум степеням свободы. Во-первых, непосредственный акт приема и задержки электрона в акцепторе сопряжен с диссипацией части электронной энергии ($\lesssim 0,1$ эВ) по высокочастотным внутримолекулярным модам, что сопровождается движениями ядер с малыми амплитудами $\lesssim 0,01$ нм за время $10^{-12} - 10^{-13}$ с. Во-вторых, в результате изменения зарядового состояния макромолекула оказывается в конформационно-напряженном состоянии и, следовательно, затем происходит переход в новое конформационно-равновесное состояние уже по конформационной координате с амплитудами движения $\gtrsim 0,1$ нм за время, много большее $10^{-12} - 10^{-13}$ с. \square

Связь конформационной подвижности с переносом электрона (модель). Каким образом стохастический характер конформационной подвижности связан с функциональной активностью белка? Речь идет об известной (см. § 1 гл. X) зависимости скорости переноса электрона от конформации определенных фрагментов цепи, т. е. от конформационной координаты. Эта зависимость может быть обусловлена (как было показано в § 7 этой главы) необходимостью выполнения определенных стерических условий для туннелирования электрона и выражается в виде резкой зависимости константы скорости переноса от конформационной координаты. В сущности, причина этого состоит в формировании и разрушении контактных активных состояний между донорно-акцепторными группами и соответственно в образовании и разрушении акцептирующей моды при спонтанных перемещениях реагирующих групп.

Рассмотрим простейшую модель (К. В. Шайтан, А. Б. Рубин) — перенос электрона от постоянного источника D_∞ на белковую группу I , которая затем отдает электрон акцептору A_∞ с постоянной емкостью

$$D_\infty \xrightarrow{W_2(x)} I \xrightarrow{W_1(x)} A_\infty,$$

где $W_2(x)$, $W_1(x)$ — константы скоростей переноса, зависящие от конформационной координаты x . Это движение (рис. XIII.12), имеющее характер ограниченной диффузии, было рассмотрено в § 1 гл. XI и может быть описано уравнением Ланжевена (XI.1.8):

$$m\ddot{x} + \gamma(x)\dot{x} + \partial U(x)/\partial x = F(t),$$

либо при пренебрежении инерциальным членом эквивалентным ему уравнением

Фоккера – Планка:

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D(x) \left\{ \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} + \frac{1}{k_B T} p(x, t) \frac{\partial U(x)}{\partial x} \right\}. \quad (\text{XIII.11.1})$$

где $U(x)$ — конформационный потенциал, $D(x)$ — коэффициент конформационной диффузии:

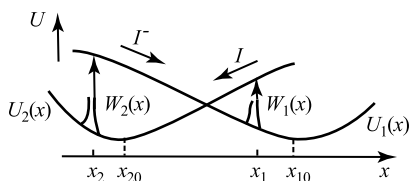
$$D(x) = k_B T / \gamma(x) = D_0 \exp(-\varepsilon(x)/k_B T), \quad (\text{XIII.11.2})$$

где $\varepsilon(x)$ — энергия активации конформационной подвижности (XI.1.28), $\gamma(x)$ — коэффициент трения (XI.1.5)–(XI.1.6), $p(x, t)$ — плотность вероятности для конформации x в момент t . Зависимость $D(x)$ определяется в основном зависимостью энергии активации $\varepsilon(x)$ конформационной подвижности от координаты x . В обсуждаемой модели (рис. XIII.18) связь скорости электронного транспорта с конформационной подвижностью групп I и I^- также описывается уравнениями типа (XIII.11.1) с добавочными членами $W_2(x)p_2(x, t)$ и $W_1(x)p_1(x, t)$, которые отражают реакции переноса электрона группой I .

Рис. XIII.18

Модель молекулярного «насоса», или электронно-конформационное взаимодействие в процессе электронного транспорта

Стрелками указано направление конформационной релаксации



Скорость каждой стадии зависит от конформации групп I и I^- . При изменении этой конформации, или конформационной координаты x , достаточно резко меняется и константа скорости $W(x)$. Движение каждой из групп I и I^- происходит вдоль координаты x в области, ограниченной собственным конформационным потенциалом $U_2(x)$ и $U_1(x)$

Механизм сопряжения. Функциональная активность группы I в переносе электрона связана с ее подвижностью следующим качественным образом (см. рис. XIII.18). При движении вдоль координаты x в потенциальном поле $U_2(x)$ группа I попадает в точку x_2 . В этой точке происходит химическая реакция восстановления I от D_∞ с константой скорости $W_2(x)$. Величина $W_2(x)$ определяется по формуле (XIII.5.10) неупругого туннелирования, а стохастическое движение по координате x описывается уравнением Фоккера – Планка (см. (XIII.11.1)). Времена корреляции τ_c для конформационных движений много больше времен колебательной релаксации высокочастотных внутримолекулярных мод, определяемых шириной Γ колебательных подуровней ($\tau_c \gg 1/\Gamma$). Иными словами, процесс безызлучательного переноса электрона в белках характеризуется двумя уровнями организации. Это, во-первых, электронно-колебательные взаимодействия и изменения непосредственно внутри донорно-акцепторного контактного комплекса, а во-вторых, электронно-конформационные взаимодействия, охватывающие уже окружение реагирующих групп

и зависящие от структуры и динамики белка. Акт восстановления группы I и образования группы I^- происходит за время $1/W_2(x)$, много меньшее, чем время корреляции конформационных движений. Он приводит к переходу системы с кривой $U_2(x)$ для I конформационной потенциальной энергии на кривую $U_1(x)$ для I^- , что изображено на рис. XIII.18 вертикальной стрелкой. Аналогично происходит обратный переход $U_1(x) \rightarrow U_2(x)$ при окислении I^- акцептором A_∞ с константой $W_1(x)$ в точке, где конформационная координата x становится равной x_1 . В результате этих переходов эффективный тепловой эффект каждой из стадий $Q_1(x)$ и $Q_2(x)$ зависит не только от внутримолекулярных диссипативных потерь электронной энергии в теплоту, но и от изменения конформационной энергии:

$$Q_1(x) = \Delta E_1 - \Delta U_{12}(x), \quad Q_2(x) = \Delta E_2 - \Delta U_{21}(x),$$

где ΔE_1 и ΔE_2 — тепловые эффекты внутримолекулярных реакций окисления восстановления без учета конформационных взаимодействий $\Delta U_{12}(x) = -\Delta U_{21}(x) = U_2(x) - U_1(x)$. Если $\Delta U_{21}(x) > 0$, как при переходах на рис. XIII.18, то соответствующая часть тепловой энергии не переходит сразу в теплоту в ходе быстрой колебательной релаксации ($\tau \sim 1/\Gamma$), а переходит в энергию напряжения конформации. Система уравнений (XIII.8.1) допускает нетривиально стационарное решение, которое описывает функционирование молекулярной «машины». В том случае, когда конформационный потенциал групп I и I^- одинаков и имеет вид плоской «ямы», скорость переноса электрона в стационарном режиме имеет вид

$$W = W_\infty \frac{1 + 2\tau_c W_0}{1 + 2\tau_c W_\infty}, \quad (\text{XIII.11.3})$$

где $W_\infty = \frac{1}{2} \frac{W_1 W_2}{W_1 + W_2}$ характеризует скорость процесса в отсутствие конформационных ограничений; $W_0 = \frac{1}{2}[W_1(x_2) + W_2(x_1)]$ — скорость переноса за счет перекрывания функций W_1 и W_2 в отсутствие всяких конформационных движений; $\tau_c = L^2/2D$ — среднее время диффузии от x_1 до x_2 ; L — эффективная длина потенциальной «ямы».

Механизм процесса состоит в том, что в точке x_1 молекула I превращается в ион I^- , который диффундирует до точки x_2 , где I^- отдает электрон. Далее молекула I диффундирует обратно. Таким образом, система работает как своеобразный молекулярный «насос» по «перекачке» электронов за счет диффузионной подвижности по конформационным подсостояниям, а в целом за счет общего теплового эффекта реакции $D_\infty \rightarrow A_\infty$. В отличие от макроскопических машин эта молекулярная машина обладает выделенной стохастической степенью свободы, поскольку тепловые флуктуации оказывают сильнейшее влияние на движение фрагментов белка с массой $< 10^{-14}$ г при амплитудах $\gtrsim 0,1$ нм. Детерминистский «машинный» характер работы системы определяется не самим характером движения групп I и I^- , а формой потенциальной кривой $U(x)$ и наличием двух реакционноспособных конфигураций. Время диффузии или время корреляции конформационных движений экспоненциально зависит от температуры. Поэтому температурная зависимость скорости \bar{W} даже при постоянных значениях W_0 и W_∞ будет иметь характерный двухфазный вид, внешне аналогичный температурной кривой рис. XIII.1. В области температур,

когда $1/W_\infty \ll \tau_c \ll 1/W_0$, скорость реакции практически определяется временем корреляции τ_c , а $\bar{W} \sim 1/2\tau_c$. Здесь будет наблюдаться активационный ход $\bar{W}(T)$, определяемый зависимостью $\tau_c^{-1} \sim \exp(-\varepsilon/k_B T)$. Температурно-независимая часть определяется величиной W_0 (рис. XIII.19).

Фотоконформационный переход. Рассматривая роль различных факторов в физическом механизме переноса электрона, мы полагали (XIII.5.6), что температурные изменения скоростей переноса электрона практически целиком обусловлены электронно-колебательными взаимодействиями, как это имеет место для окислительно-восстановительных реакций в растворах. Эта точка зрения поддерживалась результатами интерпретации двухфазной температурной зависимости скорости окисления цитрохрома с фотосинтетическим реакционным центром (РЦ) в клетках пурпурных бактерий (XIII.5.12), см. рис. XIII.1. Однако основанный на этих данных вывод о сильной электронно-колебательной связи при изменении зарядового состояния в пигментной системе РЦ впоследствии не нашел подтверждения. Посмотрим, каким образом регуляция процессов электронного транспорта в РЦ осуществляется за счет микроконформационных движений донорно-акцепторных групп и элементов белкового интерьера. (рис. XIII.18).

Рассмотрим механизм регуляции процесса рекомбинации зарядов в системе; фотоокисленный димер бактериохлорофилла — первичный хионный акцептер РЦ пурпурных бактерий ($P^+Q_A^- \rightarrow PQ_A$). (Подробнее см. главу XXVIII). Это один из наиболее простых и ярких примеров, показывающих физический смысл электронно-конформационного взаимодействия и его использования для сопряжения отдельных стадий функциональных процессов и создания обратных связей в биомолекулярной системе.

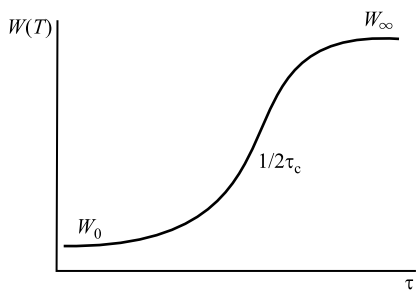


Рис. XIII.19

Характерный вид температурной зависимости скорости процесса в случае сопряжения химической реакции с конформационной подвижностью

Двухфазная температурная зависимость скорости электронного транспорта отражает не только сильные электронно-колебательные взаимодействия, но и характер конформационных движений групп, необходимых для формирования контактных состояний между ними; подробнее см. гл. XXVII (остальные пояснения см. в тексте)

Как известно, вслед за быстрым разделением зарядов в РЦ и образованием ион-радикальной пары $P^+Q_A^-$ наблюдается рекомбинация зарядов, кинетика которой зависит от условий эксперимента. Принципиальной здесь является большая чувствительность кинетики рекомбинации к условиям предварительной световой адаптации. Эффективная скорость рекомбинации для РЦ, замороженных при насыщающих интенсивностях света, близка к скорости рекомбинации при комнатных температурах и почти в 3 раза меньше, чем скорость рекомбинации РЦ, замороженных до той же температуры, но в темноте. Этот факт, наряду с неэкспоненциально-

стью кинетики рекомбинации при промежуточных температурах и интенсивностях действующего света несомненно свидетельствует о релаксационных процессах в РЦ после быстрого разделения зарядов и о непосредственном влиянии этой релаксации на кинетику рекомбинации.

В результате поглощения кванта света происходит изменение зарядового состояния донорно-акцепторной пары и изменяется баланс сил, определяющий равновесную конформацию системы, адаптированной к темноте. Вследствие изменения этого баланса система будет стремиться перейти в новое положение равновесия. Изменение интенсивности света в данном случае будет менять эффективную вероятность существования ион-радикальной пары $P^+Q_A^-$ и вследствие этого будет происходить изменение конформации системы. Поэтому данный переход можно назвать фотоконформационным.

Переход из одного конформационного состояния в другое осуществляется по механизму ограниченной диффузии и описывается уравнениями типа Фоккера – Планка (XIII.11.1). Изменение конформации в условиях микрогенной среды приводит к изменению параметров, определяющих собственно вероятность туннелирования электрона в процессе рекомбинации $Q_A \rightarrow P^+$. В этом процессе могут играть роль изменения расстояний, ориентации, параметров акцептирующих мод и взаимодействия между π -мостиками, виртуально участвующими в переносе заряда. Очевидно эти изменения относительно малы по сравнению с их средними значениями.

Рассмотрим перенос от донора на акцептор с учетом конформационной лабильности переносчиков. Наличие конформационной подвижности учитывается введением конформационной координаты x . Эта координата может описывать взаимное расположение или взаимную ориентацию донора и акцептора или окружающую их группу. Введем в рассмотрение две функции $P_A(x, t)$ и $P_{A^-}(x, t)$, являющиеся плотностями вероятности двух случайных событий: нейтрального и заряженного состояния акцептора конформационной координаты при значении x . Изменение этих функций может происходить за счет процессов двух типов: перенос заряда и движение по x . Причем эти процессы могут быть взаимосвязаны: в некоторых областях конформационного пространства перенос заряда может быть затруднен, а в некоторых, наоборот, облегчен. Временная эволюция введенных функций описывается с помощью системы уравнения Фоккера – Планка:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_A}{\partial t} &= D_A \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial P_A}{\partial x} + \frac{1}{k_B T} P_A \frac{\partial U_A}{\partial x} \right) - k_0(x) P_A + k_r(x) P_{A^-}, \\ \frac{\partial P_{A^-}}{\partial t} &= D_{A^-} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial P_{A^-}}{\partial x} + \frac{1}{k_B T} P_{A^-} \frac{\partial U_{A^-}}{\partial x} \right) + k_0(x) P_{A^-} - k_r(x) P_{A^-}. \end{aligned} \quad (\text{XIII.11.4})$$

Первые члены в правых частях уравнений (XIII.11.4) описывают изменение P_A и P_{A^-} за счет диффузионного движения по x в потенциальном поле, задаваемом с помощью функций U_A и U_{A^-} соответственно. Потенциальные энергии акцептора в нейтральном и заряженном состоянии, как указывалось ранее, различны. По крайней мере, эти различия должны проявляться в равновесных значениях координаты x в нейтральном и заряженном состояниях акцептра. Для дальнейших вычислений

примем следующую форму для U_A и U_{A^-} :

$$U_A = \frac{1}{2}K(x - \Delta)^2, \quad U_{A^-} = \frac{1}{2}K(x + \Delta)^2. \quad (\text{XIII.11.5})$$

Представление потенциальной энергии параболой вполне оправдано вблизи минимума. Выбрав потенциальные функции в виде (XIII.11.5), мы пренебрегаем возможным изменением константы упругости K и предполагаем, что при изменении зарядового состояния акцептора изменяется лишь его равновесная КФК, и вводим обозначения $x_{\min} = \Delta$ в нейтральном состоянии и $x_{\min} = -\Delta$ в заряженном состоянии Q_{A^-} . D_A и D_{A^-} являются коэффициентами диффузии для конформационной моды в нейтральном и заряженном состояниях акцептора и полагаются равными друг другу.

Второй и третий члены в правых частях выражения (XIII.11.4), пропорциональные $k_0(x)$ и $k_r(x)$ описывают изменения функций плотности вероятности за счет процессов переноса заряда. Функция $k_0(x)$ есть скорость переноса заряда на акцептор при данном значении конформационной координаты x , а $k_r(x)$ — константа скорости рекомбинации с акцептором при тех же условиях. Для реакций фотопереноса заряда величина скорости $k_0(x)$ пропорциональна интенсивности возбуждающего света и может варьировать в широких пределах. Предполагая изменения конформационных переменных относительно небольшим, разложим функции $k_0(x)$ и $k_r(x)$ в ряд по x и ограничимся линейными членами:

$$k_0(x) = k_0 + \beta x, \quad k_r(x) = k_r + \alpha x. \quad (\text{XIII.11.6})$$

Обсудим кратко вид стационарных решений системы (XIII.11.4). При постоянном действии света на систему в зависимости от его интенсивности устанавливается равновесие между нейтральной A и заряженной формой A^- акцептора. При интенсивном освещении равновесие сдвинуто в сторону заряженной формы A^- и занята область конформационного пространства размером $\sim \sqrt{kT/K}$, соответствующая заряженному акцептору, т. е. $P_A \ll 1$, а $P_{A^-}(x) \sim 1$ при $x \sim -\Delta$. В отсутствие освещения наблюдается обратная картина: акцептор находится в центральном состоянии A , и наиболее вероятное значение конформационной координаты равно Δ . Среднее значение координаты акцептора безотносительно его зарядового состояния плавно изменяется при возрастании интенсивности падающего света от $x \sim \Delta$ до $x = -\Delta$ (рис. XIII.20). Такое поведение системы и составляет фотоконформационный переход.

При быстром охлаждении полученное стационарное состояние ($P_A + P_{A^-}$) фиксируется. Изменяя интенсивность освещения образцов РЦ, мы можем изменять параметр k_0/k_r в широких пределах и фиксировать при замораживании определенные конформационные состояния. Кинетические измерения (рис. XIII.21) подтверждают представления о фотоконформационном переходе на акцепторном участке РЦ. Увеличение интенсивности адаптирующего света формирует состояние системы, кинетика рекомбинации которого даже при низких температурах практически совпадает с кинетикой процесса при $T = 300$ К. Иными словами, при комнатных температурах в ответ на насыщенную вспышку света и образование Q_{A^-} успевает произойти конформационный переход. При низких температурах конформационная

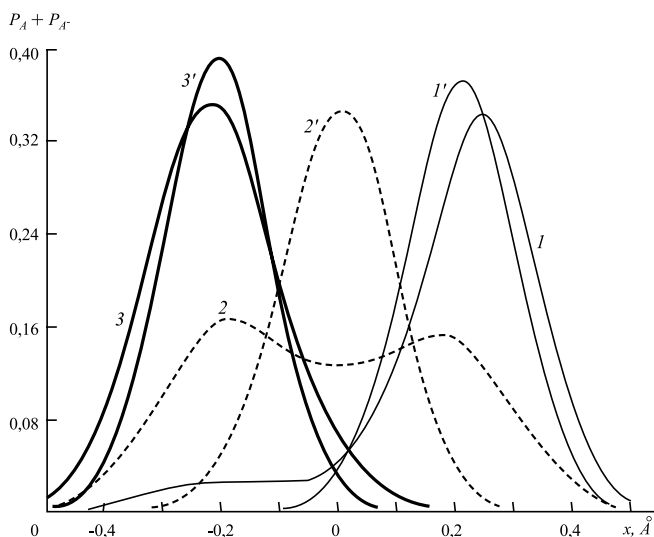


Рис. XIII.20

Вид суммарной функции плотности вероятности $[P_A(x) + P_{A-}(x)]$ при следующих значениях параметров:

1 — $k_0/k_r = 0,1$, $\tau = 20$ мс; 2 — $k_0/k_r = 1$, $\tau = 20$ мс; 3 — $k_0/k_r = 10$, $\tau = 20$ мс;
 1' — $k_0/k_r = 0,1$, $\tau = 1,14$ мс; 2' — $k_0/k_r = 1$, $\tau = 1,14$ мс; 3' — $k_0/k_r = 10$, $\tau = 1,14$ мс.

Остальные параметры:

x_0 ($T = 100$ K) = $0,1$ Å; $\Delta = 0,25$ Å, $\beta = 0$, $k_r = 0,0207$ мс $^{-1}$, $\alpha = 0,01$ мс $^{-1}$ Å $^{-1}$

подвижность заторможена и это определяет различие в кинетике на рис. XIII.21 (кривые 1 и 2). Однако при замораживании на свету и при постепенном увеличении интенсивности освещения система фиксируется в состоянии, все более близком к равновесному положению Q_{A-} , что и отражается в последовательном изменении кинетических кривых на рис. XIII.21 (кривые 3–5).

Поведение нестационарных функций $P_A(x, t)$ и $P_{A-}(x, t)$ после отключения освещения можно разбить на два этапа. На первом этапе, который длится время $t < \tau$ (τ — характерное время конформационной релаксации), происходит образование колоколообразной формы функции P_A и P_{A-} , а затем при $t > \tau$ в процессе эволюции форма колокообразных функций P_A и P_{A-} практически не меняется, но происходят изменения амплитуд и положений максимумов. Особо интересно рассмотреть, как действует на систему короткая интенсивная вспышка света. Перед вспышкой света, если система находится в темноте, в ней нет акцепторов в заряженной форме, т. е.

$$P_{A-}(x, 0) = 0, \quad P_A(x, 0) \sim \exp(-U_A/kT). \quad (\text{XIII.11.7})$$

При вспышке света, достаточно интенсивной, но короткой, за время ее действия происходит полный перенос заряда на акцептор, однако, конформационное равновесие за время действия вспышки в системе не устанавливаются. Таким образом, к

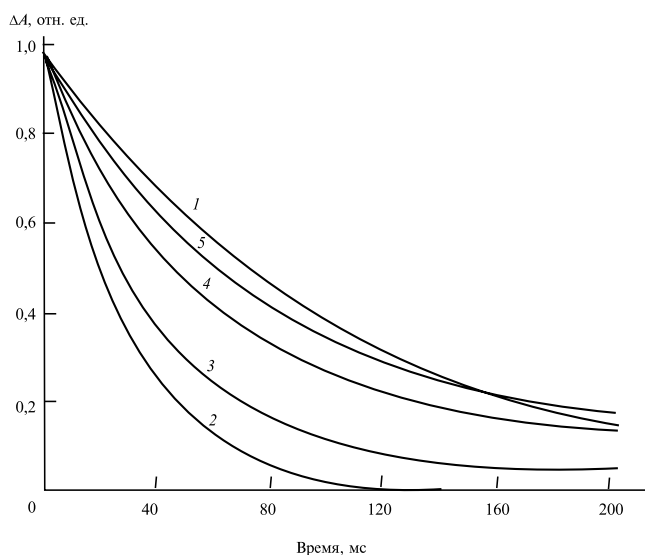


Рис. XIII.21

Кинетические кривые процесса темновой рекомбинации $P^+ - Q_{A-}$ в различных условиях

1 — при температуре 300 К; 2 — после замораживания в темноте до 80 К; 3–5 — эволюция кинетических кривых при замораживании препарата РЦ до 80 К на фоновом свете соответственно интенсивности $1,1 \cdot 10^2$ Вт · м $^{-2}$, $7 \cdot 10^2$ Вт · м $^{-2}$ и $2 \cdot 10^3$ Вт · м $^{-2}$. Препарат РЦ бактерий *Rhodopseudomonas sphaeroides* был ресуспендирован в 70%-ном глицерине и содержал 10^{-2} М *o*-фенантролина

концу действия интенсивной вспышки света ($k_0\tau^* \gg 1$) устанавливаются следующие распределения для Q_A и Q_{A-} :

$$P_A(x, \tau^*) \simeq 0, \quad P_{A-}(x, \tau^*) \simeq P_A(x, 0). \quad (\text{XIII.11.8})$$

Поскольку функция распределения заряженных акцепторов оказалась в этом случае неравновесной по отношению к соответствующей поверхности потенциальной энергии $U_{A-}(x)$, то происходит конформационная релаксация. Этот процесс сопровождается также рекомбинацией зарядов. Эволюция функции $P_{A-}(x, t)$ для рассматриваемого случая приведена на рис. XIII.22.

С течением времени за счет рекомбинации зарядов появляется нейтральная форма акцептора и возрастает амплитуда функции $P_A(x, t)$, локализованной в области $x = \Delta$. Более детальный анализ показывает, что в рассматриваемом случае вероятность нахождения акцептора в заряженной форме может быть определена формулой (Шайтан, Упоров):

$$P_{A-}(t) = \int P_{A-}(x, t) dx = \exp \left\{ - \int_0^x k_r(\xi(t)) dt \right\}. \quad (\text{XIII.11.9})$$

Из этой формулы следует неэкспоненциальность кинетики рекомбинации заряда, если константа скорости зависит от x . Формула (XIII.11.9) позволяет по-новому подойти к анализу кинетики рекомбинации. Принципиальной здесь является возможность определения константы скорости рекомбинации в различные моменты времени и тем самым определение конформационного пространства по отношению к переносу заряда (см. гл. XXVIII).

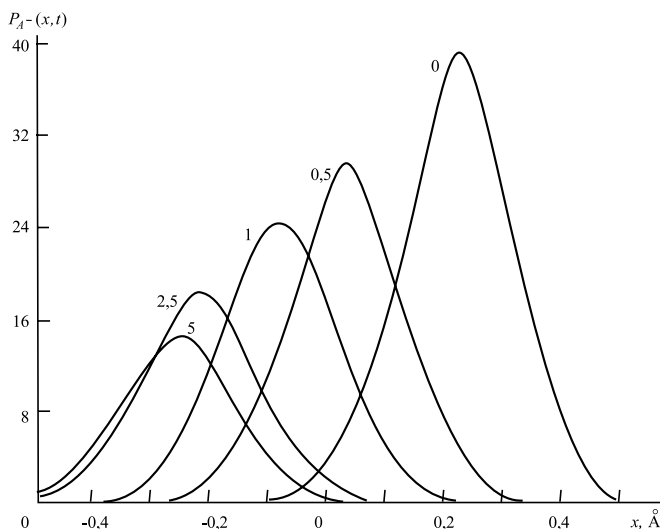


Рис. XIII.22

Эволюция функции $P_{A-}(x, t)$ в ответ на вспышку света. Цифры над максимумами кривых соответствуют времени, прошедшему после вспышки света в единицах $\tau = 20$ мс. Остальные параметры: $x_0 = 0,1$ Å, $k_0 = 0$, $k_r = 0,0207$ мс⁻¹, $\alpha = 0,064$ мс⁻¹ Å⁻¹

На рис. XIII.23 представлены результаты обработки кинетики рекомбинации при различных температурах. Четыре серии точек соответствуют начальным значениям константы скорости рекомбинации в различные моменты времени. Разработанный выше подход позволяет непосредственно наблюдать за процессом конформационной релаксации. Видно, что при высоких температурах константа рекомбинации не зависит от времени, т. е. конформационная релаксация происходит за времена, существенно меньше, чем характерное время рекомбинации зарядов в начальном конформационном состоянии ($k_r^{-1} \sim 80$ мс). При низких температурах $T < 200$ К конформационная релаксация замедляется и кинетика фотоконформационного перехода накладывается на кинетику рекомбинации. Из рис. XIII.23 видно, что размораживание конформационной динамики происходит в районе температур ~ 200 К. Подобный вывод был сделан также ранее из анализа данных мессбауэровской спектроскопии (ср. рис. X.21). Это указывает на кооперативный характер движений акцептора и его окружения.

Анализ рис. XIII.23 приводит нас к следующим выводам. Суммарное изменение скорости рекомбинации как за счет повышения температуры от 100 К до 300 К, так и вследствие рекомбинационной релаксации за времена, превосходящие минимальное время системы регистрации $t \sim 1$ мс, лежит в диапазоне 20–100 мс. При этом через промежуток времени $t = 120$ мс заведомо происходит практически полная конформационная релаксация во всем интервале температур. Амплитуда

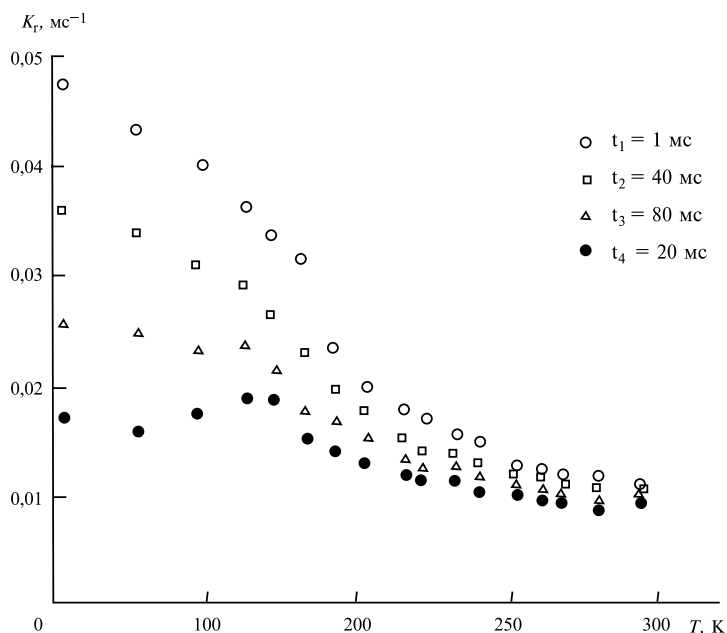


Рис. XIII.23

Значения мгновенной константы рекомбинации $k_r(t)$ при различных промежуточных временах t_1, t_2, t_3, t_4 мс после вспышки и для различных температур

температурной зависимости k_r (120 мс) от 100 до 300 К показывает, что максимальное изменение скорости рекомбинации отрелаксированного состояния попадает в диапазон 0,02–0,01 мс⁻¹. Рассмотрим далее изменения $k_r(t)$ при фиксированных температурах, которые отражают глубину конформационного перехода в соответствующие моменты времени. При $T \gtrsim 250$ К практически полная релаксация происходит за времена $\tau \sim 1$ мс. В области $T < 200$ К становятся заметными вклады процессов с характерными временами ~ 80 мс и при $T < 220$ К — вклады процессов с характерными временами $t \sim 40$ мс.

Обращает на себя внимание наличие четкой временной зависимости $k_r(t)$ даже при 100 К. Очевидно, что процессы с временами 100 мс имеют место и при $T \sim 100$ К, обеспечивая практически полную, хотя и более медленную релаксацию состояния Q_A^- даже при низких температурах. Наблюдаемые световые и температурные эффекты в кинетике этого процесса обусловлены конформационным

переходом, индуцированным переходом электрона на акцептор под действием вспышки света. Движущей силой фотоконформационного перехода являются электронно-конформационные взаимодействия, приводящие к достижению равновесия в системе. Такой механизм регуляции кинетики внутрибелковых процессов имеет глубокий смысл. Использование донорно-акцепторных пар, скорость реакций для которых при прочих равных условиях не зависит от температуры, позволяет регулировать процесс только за счет вариации макромолекулярной структуры и изменения ближайшего окружения при конформационных движениях. Таким способом может быть достигнуто целенаправленное изменение кинетических параметров и согласована цепь последовательных превращений. Причем представляется особенно интересным, что согласование скоростей биохимических процессов достигается не заменой реагентов, выбор которых может быть ограничен, а вариацией структуры и микроокружения, которые в конечном счете определяются аминокислотной последовательностью, подбираемой в ходе эволюции.

∇ Таким образом, существуют весьма разнообразные механизмы связи конформационной подвижности и функционирования белков. В рамках этих представлений проблема запасаения и превращения энергии химических реакций при функционировании биологических систем сводится практически к двум аспектам: во-первых, ее непосредственное запасаение в виде потенциальной энергии взаимодействия групп с микроокружением и, во-вторых, изменение конформации за счет химических реакций. Очевидно, могут действовать и оба фактора одновременно, причем строго определенная последовательность переключения конформации в ходе взаимно промотирующих химических превращений может в принципе привести к глобальному изменению конформации биомacroмолекулы. □