

СПИН-ИЗОМЕРЫ H_2O В РЕАКЦИОННОМ ЦЕНТРЕ ФОТОСИНТЕЗИРУЮЩИХ ПУРПУРНЫХ БАКТЕРИЙ

Пищальников Р.Ю., Першин С.М., Бункин А.Ф.

Научный Центр Волновых Исследований ИОФРАН им А.М.Прохорова, 119991, Россия, Москва, ул. Вавилова 38, E-mail: rpishchal@kapella.gpi.ru

ВВЕДЕНИЕ

Ключевой проблемой понимания фотосинтеза является определение механизма управления электронным транспортом в реакционных центрах (РЦ) светособирающих комплексов растений и бактерий. Мы обратили внимание на энергетические особенности орто-пара изомеров H_2O , которые должны проявляться в изолированном состоянии уединенных мономеров H_2O , входящих в состав РЦ пурпурных бактерий. Ранее нами была сформулирована гипотеза о влиянии этих молекул воды на миграцию электрона [1] и проведен квантовомеханический расчет модуляции кинетики [2].

Известно [3], что РЦ пурпурных бактерий, ответственные за транспорт электрона и разделение заряда, содержат две молекулы воды. Роль последних остается пока неясной. Ещё до появления рентгеноструктурных данных по РЦ, насколько нам известно, авторы предположили [4], что молекулы H_2O выполняют управляющую роль посредством дипольного взаимодействия с окружением. Кроме отдельных упоминаний [5], это предположение не получило поддержки и дальнейшего развития. Позднее [3, 6] методом рентгеноструктурного анализа было уточнено местоположение молекул H_2O в реакционном центре. Далее в [7-9] удалось зарегистрировать модуляцию кинетики при зондировании - накачке на гига- и терагерцовых частотах, которые в [9, 10] авторы интерпретировали как частоты вращения молекул H_2O (или D_2O) без обсуждения механизма. Квантовомеханический расчёт стимулированного излучения и поглощения из возбуждённого состояния в диапазоне 850–1050 нм проводился в [11]. Однако, магнитные свойства молекул орто- H_2O (D_2O) как носителей ненулевого магнитного момента не принимались во внимание до настоящего времени, несмотря на серию работ с обсуждением спиновых механизмов управления электронным [12-14] и протонным транспортом [15].

Методом низкочастотной четырехфотонной спектроскопии нами были обнаружены вращения мономеров H_2O в воде [16-19]. Вращательные резонансы H_2O были отнесены к орто (суммарный магнитный момент протонов равен 1, триплет) и пара (суммарный магнитный момент равен 0, синглет) спин-изомерам H_2O . Была установлена также спин-селективная избирательность связывания молекул пара- H_2O биополимерами при их гидратировании в водных растворах [20] с одновременным увеличением интенсивности линий орто- H_2O . На рис. 2 показан фрагмент спектра четырёхфотонного рассеяния в воде на вращательных переходах орто- H_2O : $36,6 \text{ см}^{-1}$ ($3_{12}-3_{03}$), $38,8 \text{ см}^{-1}$, а также пара- H_2O : $33,4$ ($2_{11}-2_{02}$), $37,1 \text{ см}^{-1}$ ($1_{11}-0_{00}$) [21].

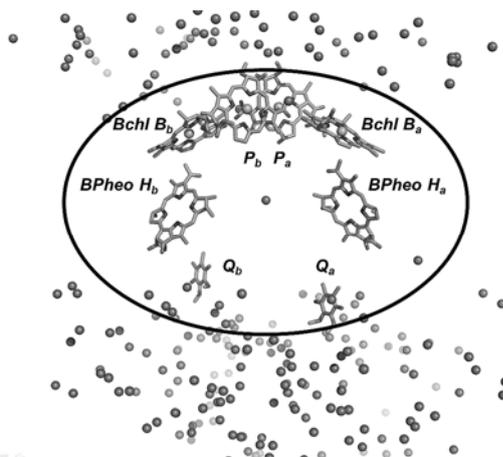


Рисунок 1. РЦ пурпурных бактерий (овал) в окружении молекулы H_2O . Составные части РЦ: P_a , P_b , $Bchl B_a$, $Bchl B_b$ – 4 молекулы бактериохлорофилла; $BPheo H_a$, $BPheo H_b$ – 2 молекулы бактериофеофетина и Q_a , Q_b – 2 молекулы хинона. [45]

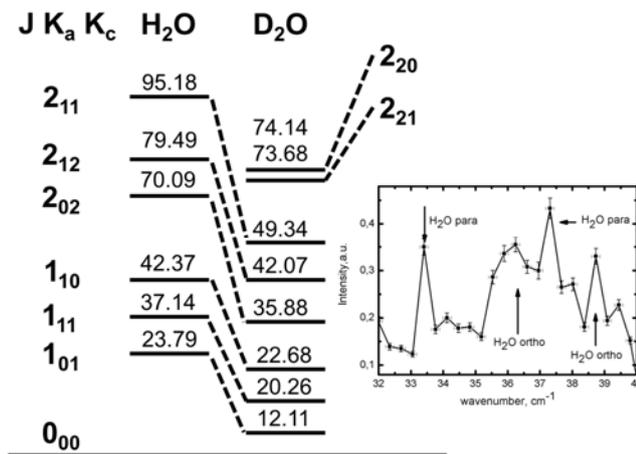


Рисунок 2. Слева показана схема вращательных уровней молекул H₂O и D₂O в основном колебательном состоянии для J=0,1,2 (значения энергии в см⁻¹) [45]. Справа - спектр четырехфотонного рассеяния в воде на вращательных переходах орто-: 36,6 (3₁₂-3₀₃), 38,8 см⁻¹ (3₂₁-3₁₂) и пара-: 33,4 (2₁₁-2₀₂), 37,14 см⁻¹ (1₁₁-0₀₀) спин-изомеров H₂O из [21].

Наши измерения вращательных переходов молекул H₂O методом КР и выводы о вращении молекул H₂O в воде и водных растворах биополимеров на основе четырехфотонной спектроскопии [16-18, 20, 22] не противоречат экспериментальным данным [7-10, 23, 24] о модуляции кинетики стимулированного излучения РЦ на частотах вращения молекул H₂O. В [9, 25] наблюдаемая модуляция интерпретировалась как проявление обертонов вращательного перехода H₂O основного тона 9 см⁻¹ на частотах 15, и 30 см⁻¹. Однако, оставалось неясным, почему модуляция кинетики происходит именно на этом тоне и его обертонах. В [11] эти частоты не были соотнесены с какими-либо конкретными переходами.

Вращательные резонансы орто и пара спин-изомеров H₂O были обнаружены нами и во льдах [26]. Каналы гексагонального льда рассматриваются нами как полости [27-29], в которых мономеры свободно вращаются, как, например, в полостях аргонового льда [30].

Цель данной работы - количественное обоснование связи модуляции электронного транспорта в первичных процессах фотосинтеза с возбуждением вращательных уровней спин-изомеров орто-D₂O (эта модуляция была обнаружена в [9, 10]). Гипотетическая возможность этой связи была сформулирована нами ранее [1]. Был проведен также квантово-механический расчет для молекулы H₂O [2].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Вычисления и построение функциональных зависимостей проводились с помощью пакета программ MATLAB, а также программ, разработанных нами в среде программирования Visual Studio 2010 на языке C++. Информация о пространственной структуре РЦ, выделенного из *Rba. Sphaeroides*, была получена из базы the Protein Data Bank (www.pdb.org). Для визуализации молекул и графической информации использовалась программа PyMol 0.99. Структура энергетических уровней для молекулы H₂O была получена из базы данных HITRAN [31], а для молекулы D₂O - из монографии [32].

Результаты экспериментов по накачке-зондированию фемтосекундными импульсами, выполненные на мутантах РЦ из *Rba. Sphaeroides* для сравнения с расчётными параметрами и зависимостями, были взяты из [9, 10].

МОДЕЛЬ И ТЕОРИЯ

РЦ светособирающей антенны пурпурных бактерий состоит из четырёх молекул бактериохлорофилла (БХл), двух молекул бактериофеофетина (БФео), молекулы каротиноида, двух молекул хинона и атома негемового железа [3, 6, 33]. Пространственная структура РЦ, определённая методом рентгеновского структурного анализа, описана в [3, 6]. Молекулы РЦ организованы в две симметричные ветви (А и В). Основание РЦ образует димер близкорасположенных плоскопараллельных молекул БХл Р_а и Р_б, который называется специальной парой (СП) Р (рис.1, 3 и 4). Далее БХл В_а и В_б, БФео Н_а и Н_б, а также молекулы хинонов Q_а и Q_б образуют две ветви РЦ. Атом железа Fe располагается между хинонами в фиксированном положении (см. рис. 6). Перенос электрона начинается после перехода СП в синглетное возбуждённое состояние Р*. В течение примерно 3 пс формируется состояние Р⁺В⁻, далее за 1 пс Р⁺В⁻ релаксирует к долгоживущему состоянию Р⁺Н⁻, которое за 200 пс

формирует состояние $P^+Q_a^-$. Данные времена соответствуют комнатной температуре образцов.

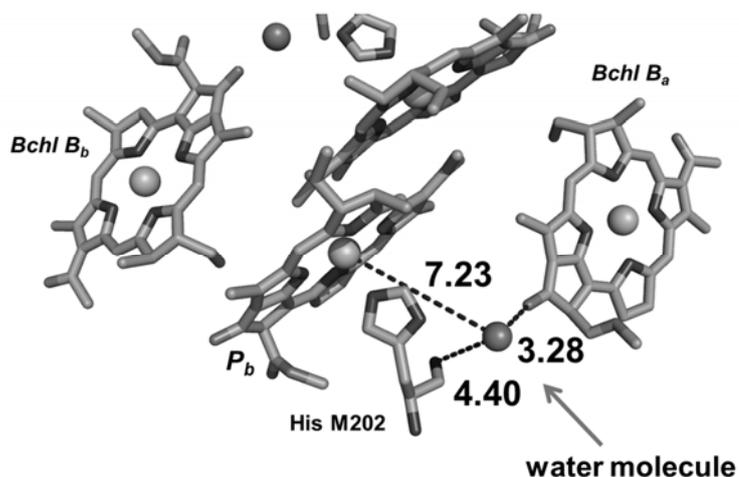


Рисунок 3. Расположение молекул СП, БХл B_a и B_b , молекул H_2O и гистидина His M202 в РЦ. Отмечены расстояния (в ангстремах) между молекулой H_2O и ближайшими атомами окружения. [45]

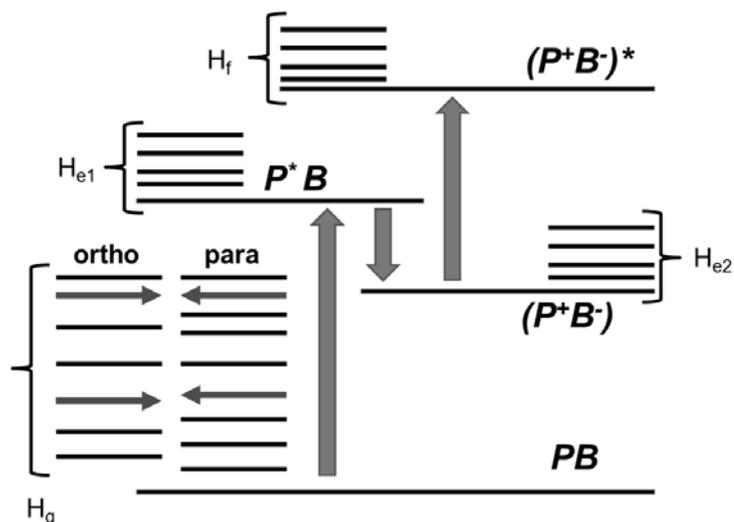


Рисунок 4. Схема уровней энергии, соответствующая состояниям с разделёнными зарядами PB , P^*B , P^+B^- и $P^+(B^-)^*$ в РЦ, где H_g , H_{e1} , H_{e2} и H_f – многообразие возбуждённых состояний вращательных и колебательных уровней. Вертикальными стрелками обозначены основные переходы задействованные в эксперименте зондирования и накачки. Горизонтальными стрелками обозначены близкорасположенные уровни орто-пара переходов молекулы воды. [46]

Сопоставляя наши данные КР о вращении орто/пара H_2O в воде (рис. 2) и водных растворах белков [16-18, 20, 22], а также данные рентгеноструктурного анализа (рис. 3), мы предположили, что эти молекулы могут вращаться и различаться (или совпадать) по спиновому состоянию. Наблюдаемая асимметрия правой и левой половины молекулярного комплекса РЦ, скорее всего, обусловлена тем, что размещения молекулы H_2O в этих ветвях различаются расстоянием до окружающих её комплексов [34]. Существенно, что минимальное из этих расстояний (7,23 А, 4,40 А, 3,28 А), заметно больше длины водородной связи (2,98 А) в $(H_2O)_2$, что позволяет молекуле свободно вращаться как бы в «эквипотенциальной полости».

Схема эволюции энергетических уровней состояний с разделёнными зарядами в реакционном центре пурпурных бактерий [9, 11] представлена на рис. 3. Возбуждение СП $P \rightarrow P^*$ инициирует процесс переноса электрона на Бхл B_a . Образованное состояние P^+B^- может переходить в возбуждённое состояние $P^+(B^-)^*$. Таким образом, исследуемая система имеет четыре электронных уровня: основной (PB), два одно-экситонных (P^*B и P^+B^-) и один двух-экситонный ($P^+(B^-)^*$). Согласно нашей гипотезе, каждый из этих уровней взаимодействует с колебательными модами молекул пигментов и колебательно-вращательными модами молекул H_2O , расположенными в РЦ.

Для моделирования динамики состояний с разделёнными зарядами используем стандартную теорию, описывающую эволюцию матрицы плотности в пространстве Лиувилля [11, 35, 36].

Полную энергию системы удобно представить в виде:

$$H = H_{ex} + H_{rot} + H_{vib} \quad (1)$$

Волновые функции экситонных состояний (рис. 3) обозначаем далее как $|g\rangle$ для (РВ), $|e1\rangle$ и $|e2\rangle$ для (Р*В) и (Р⁺В⁻) и $|f\rangle$ для (Р⁺(В⁻)*), тогда

$$H_{ex} = |g\rangle \varepsilon_g \langle g| + |e1\rangle \varepsilon_1 \langle e1| + |e2\rangle \varepsilon_2 \langle e2| + |e1\rangle M \langle e2| + |e2\rangle M \langle e1| + |f\rangle e_f \langle f|. \quad (2)$$

Для электронных состояний определим множество колебательно-вращательных подуровней. Пренебрегая эффектами центробежного искажения, кориолисова взаимодействия колебаний и ангармоничности, колебательно-вращательный гамильтониан из [37, 38] получаем в виде:

$$H_{rv} = H_{rot} + H_{vib} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} J_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_r (P_r^2 + \lambda_r Q_r^2) \quad (3)$$

Здесь Q_r - нормальные координаты, $P_r = -i\hbar \partial / \partial Q_r$ - сопряжённые с ними импульсы; $\sqrt{\lambda_r} = \omega_r = 2\pi\nu_r$ (см⁻¹); J_{α} - компоненты углового момента по молекулярно-фиксированным осям; $\mu_{\alpha\beta}^e = \{[I^e]^{-1}\}_{\alpha\beta}$ - компоненты обратного тензора инерции для равновесной конфигурации молекулы [37]. Стационарное уравнение Шредингера имеет вид:

$$H_{rv}^0 \Phi_{rv}^0 = E_{rv}^0 \Phi_{rv}^0 \quad (4)$$

В (4) возможно разделение вращательных и колебательных переменных [38]:

$$\Phi_{rv}^0 = \Phi_r(\theta, \varphi, \chi) \Phi_{v_1}(Q_1) \Phi_{v_2}(Q_2) \Phi_{v_3}(Q_3) \quad (5)$$

$$E_{rv}^0 = E_r + E_{v_1} + E_{v_2} + E_{v_3}$$

Здесь θ, φ, χ - углы Эйлера, v_i - моды нормальных колебаний молекулы воды, где $i = 1, 2, 3$. Колебательный гамильтониан для изолированной молекулы воды имеет вид:

$$H_{vib} = \sum_{i=r}^3 \omega_r \left(v_r + \frac{1}{2} \right) + \sum_{r=1}^3 \sum_{k \geq r}^3 \Delta_{rk} \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \left(v_k + \frac{1}{2} \right) \quad (6)$$

ω_r - частоты нормальных колебаний молекулы воды, где $r = 1, 2, 3$, Δ_{rk} - нелинейные поправки к модели гармонического осциллятора, $|v_1 v_2 v_3\rangle$ - собственные функции колебательных состояний [39].

Вращательные уровни изолированной молекулы воды вычисляются в приближении жесткого асимметричного волчка:

$$H_{rot} = \hbar^{-2} (A_e J_a^2 + B_e J_b^2 + C_e J_c^2) \quad (7)$$

где $A_e = \hbar^2 \mu_{\alpha\alpha}^e / (2hc)$ - вращательные постоянные. Индексы a, b и c отмечают главные оси инерции. В общем случае значения собственных вращательных энергий и собственных вращательных функций определяются тремя квантовыми числами: $J = 0, 1, 2, \dots$; $k = \pm 0, 1, 2, \dots, \pm J$; $m = \pm 0, 1, 2, \dots, \pm J$. Для молекулы, относящейся к типу асимметричного волчка, ненулевыми являются те матричные элементы, для которых J и m одинаковы, а также матричные элементы с одинаковыми либо отличающимися на 2 значениями k . Для молекулы воды набор квантовых чисел обозначается как J, K_a и K_c . На рисунке 1 приведены значения энергий первых вращательных уровней для основного колебательного состояния молекул H₂O и D₂O. Видно, что наличие нейтрона в молекуле D₂O и увеличение момента инерции проявляется в уменьшении энергии вращательных термов по сравнению с молекулой H₂O при одинаковых значениях квантовых чисел уровней.

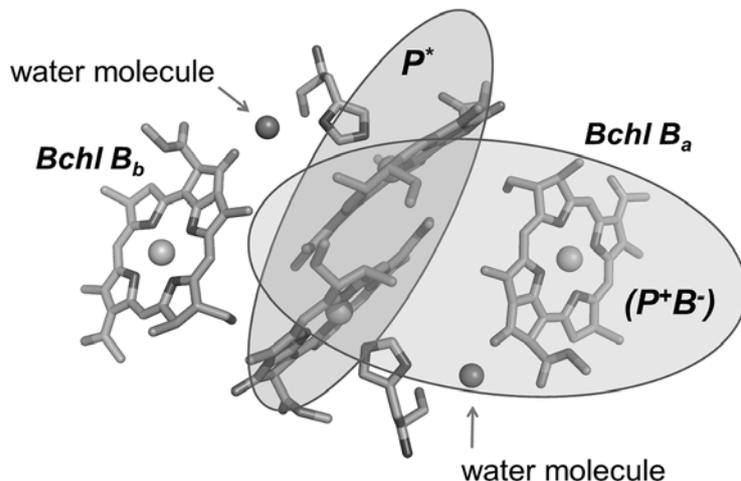


Рисунок 5. Локализация состояний P^* и (P^+B^-) в РЦ. [45]

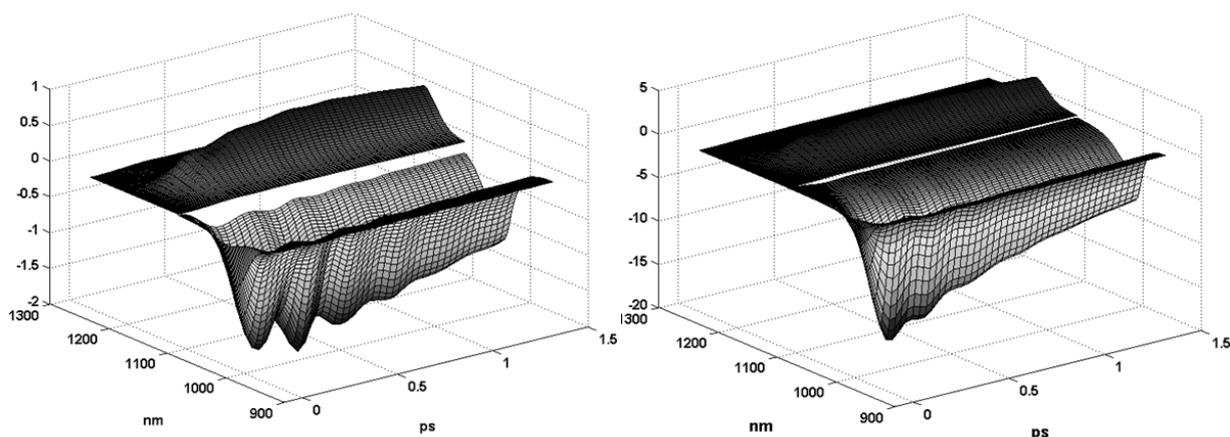


Рисунок 6. Результат квантовомеханического расчета спонтанного излучения (SE) (зависимость на 970 нм) и поглощения из возбуждённого состояния (ESA) (зависимость на 1130 нм) с учётом одной моды колебательных состояний для H_1 , H_{e2} и H_f и вращательных уровней молекулы H_2O (слева) и D_2O (справа) для гамильтониана H_g . [45]

Таким образом, колебательно-вращательное возбуждённое состояние молекулы воды определяется набором из 6 квантовых чисел: $v_1, v_2, v_3, J, K_a, K_c$. С учётом условий симметрии, налагаемых на волновую функцию колебательно-вращательных состояний молекулы воды [38], состояния $|v_1 v_2 v_3 J K_a K_c\rangle$ могут быть классифицированы по следующему правилу: если $v_3 + K_a + K_c$ нечетно, то $|v_1 v_2 v_3 J K_a K_c\rangle$ - орто-состояние, а если чётно, то $|v_1 v_2 v_3 J K_a K_c\rangle$ - пара-состояние. Заметим, что для молекулы D_2O классификация изомеров по квантовым числам отличается: нечётная сумма соответствует пара-, а чётная сумма – орто-состоянию.

Вычисление оптического отклика в эксперименте «зондирования-накачки» включает расчёт релаксационных кинетик для населённостей оптически возбуждаемых электронных состояний $|e1\rangle, |e2\rangle$ и $|f\rangle$. Каждому электронному состоянию соответствует подмножество колебательно-вращательных уровней (рисунок 2). В нашей модели гамильтониан H_g вычисляется с учётом близкорасположенных орто-пара состояний молекулы воды, а H_{e1}, H_{e2} и H_f - способом, описанным в [11].

Для каждого из гамильтонианов H_g, H_{e1}, H_{e2} и H_f решается задача на собственные значения и собственные векторы экситонных состояний. Далее вычисляются дипольные моменты для переходов $d_{e1}(g \rightarrow e1), d_{e2}(g \rightarrow e2), d_{f1}(e1 \rightarrow f)$ и $d_{f2}(e2 \rightarrow f)$ в экситонном приближении.

$$\bar{D}_{\mu\nu}^1 = \sum_i C_{i\mu}^g \bar{d}_{e1} C_{i\nu}^{e1}, \quad \bar{D}_{\mu\nu}^2 = \sum_i C_{i\mu}^g \bar{d}_{e2} C_{i\nu}^{e2}, \quad (8)$$

$$\vec{D}_{v\sigma}^1 = \sum_i C_{iv}^{e1} \vec{d}_{f1} C_{i\sigma}^f, \quad \vec{D}_{v\sigma}^2 = \sum_i C_{iv}^{e2} \vec{d}_{f2} C_{i\sigma}^f.$$

здесь $|\mu\rangle, |\nu\rangle$ и $|\sigma\rangle$ - состояния, соответствующее основному, одно- и двух- экситонным возбуждениям. Эволюция системы описывается квантовым уравнением Лиувилля для редуцированной матрицы плотности $\rho(t)$:

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[H + H_{field}, \rho] - R\rho, \quad (9)$$

Здесь R - оператор Редфилда [40], описывающий релаксационные процессы в пределе слабого взаимодействия электронных, колебательных и вращательных мод с окружением. Решение уравнения ищется в виде $\rho(t) = \rho^{(1)}(t) + \rho^{(2)}(t) + \rho^{(3)}(t)$, то есть, в виде суммы по трём порядкам теории возмущений. Здесь H_{field} - оператор, описывающий воздействие внешнего поля на систему. Его вид определяется типом эксперимента. Моделируемые экспериментальные данные динамики состояний с разделёнными зарядами исследовались методом зондирования и накачки [40], для которого

$$H_{field} = -\vec{E} \left(\sum_{\mu\nu} [\vec{D}_{\mu\nu}^1 |\mu\rangle\langle\nu| + \vec{D}_{\mu\nu}^2 |\mu\rangle\langle\nu|] + \sum_{\nu\sigma} [\vec{D}_{\nu\sigma}^1 |\nu\rangle\langle\sigma| + \vec{D}_{\nu\sigma}^2 |\nu\rangle\langle\sigma|] \right) + h.c., \quad (10)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_{pu} + \vec{E}_{pr} = \vec{e}_{pu} E(t) \exp(-i\omega_{pu}t + \vec{k}_{pu}t) + \vec{e}_{pr} E(t - \tau) \exp(-i\omega_{pr}t + \vec{k}_{pr}t) + c.c.$$

Здесь \vec{e}_{pu} и \vec{e}_{pr} - единичные векторы, определяющие поляризацию импульсов накачки и зондирования; ω_{pu} , ω_{pr} и \vec{k}_{pu} , \vec{k}_{pr} - частоты и волновые векторы импульсов; $E(t)$ - форма импульса; τ - задержка; символы $h.c.$ и $c.c.$ обозначают эрмитово сопряжённые и комплексно сопряжённые части выражений для H_{field} и \vec{E} .

Регистрируемый сигнал описываем равенствами:

$$S_{pp} = 2\omega_{pr} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \text{Im} \left\{ \vec{E}_{pr}^* (\omega_{pr}, \tau, t) \vec{P}^{(3)} (\omega_{pu}, \omega_{pr}, \tau, t) \right\}, \quad (11)$$

$$\vec{P}^{(3)} (\omega_{pu}, \omega_{pr}, \tau, t) = \exp(-i\omega_{pr}t + i\vec{k}_{pr}r) \left\{ \sum_{\substack{\mu\nu \\ k=1,2}} \vec{D}_{\mu\nu}^k \rho_{\nu\mu}^{(3)} (\omega_{pr}) + \sum_{\substack{\nu\sigma \\ k=1,2}} \vec{D}_{\nu\sigma}^k \rho_{\sigma\nu}^{(3)} (\omega_{pr}) \right\}$$

где $P^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \tau, t)$ - поляризация среды в третьем порядке теории возмущения.

Расчёт эволюции поляризации проводился в предположении, что длительности возбуждающего и зондирующего импульсов малы по сравнению с характерными временами когерентности для экситонных переходов $\mu \rightarrow \nu$ и $\nu \rightarrow \sigma$. Расчёт амплитуды стимулированного излучения $SE(\omega_2, \tau_2, \rho(t), R)$ и поглощения из возбуждённого состояния $ESA(\omega_2, \tau_2, \rho(t), R)$ проводился в импульсном режиме [11, 40].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ Фурье-спектра из [11] показал, что вычисленные значения энергий в пределах спектрального разрешения 4 см^{-1} соотносятся с вращательными линиями орто-пара изомеров H_2O (таблица 1). В первой колонке таблицы даны значения частот из [11], во второй и четвертой – частоты переходов H_2O и энергии уровней из базы данных HITRAN [31]. Наклонным шрифтом отмечены частоты переходов пара-изомера H_2O с нулевым спином. Из сравнения первой и второй колонок таблицы 1 видно, что измеренные в [11] линии переходов хорошо совпадают с истинными вращательными линиями орто-пара H_2O и, скорее всего, не являются обертонами, как предполагалось в [11]. Аналогично была составлена таблица 2 для вращательных уровней основного колебательного состояния молекулы D_2O .

В табл.1 включены до двух десятков резонансных переходов из тысячи вращательных линий H_2O в основном колебательном состоянии в диапазоне до 300 см^{-1} [31]. При выборе этих переходов мы руководствовались условием образования смешанных квантовых состояний орто-пара изомеров H_2O . Известно [41], что критерием образования смешанных квантовых состояний, в которых вероятность орто-пара конверсии возрастает, является разность энергий близко расположенных верхних или нижних орто-пара уровней. В соответствии с этим критерием, которому удовлетворяют близко расположенные уровни в

правой колонке таблицы 1 с разностями энергий порядка 1 см^{-1} и менее того, набор вращательных линий [31] сильно прореживается.

Таблица 1. Сравнение вращательных орто/пара уровней молекулы D_2O из базы данных HITRAN [31] с результатами Фурье-анализа данных эксперимента [11]. Толстым шрифтом выделены орто-пара уровни, имеющие близко расположенные уровни, вместе с которыми образуют смешанные квантовые состояния и обеспечивают орто-пара конверсию в окрестности катализатора.

Моды фурье спектра, см^{-1}	Вращательные орто/пара уровни D_2O , [32], см^{-1}	Уровни переходов	Энергия близких орто-пара уровней, см^{-1}
9	8,8069 8,8518 8,8414	$10_{38} \rightarrow 10_{28}$ $11_{74} \rightarrow 10_{83}$ $11_{75} \rightarrow 10_{82}$	$10_{82} = 1242.01$ $10_{83} = 1242.01$ $11_{75} = 2321.81$ $11_{74} = 2321.91$
24	24,1063 24,2216 24,1021	$5_{23} \rightarrow 4_{32}$ $11_{57} \rightarrow 12_{210}$ $14_{312} \rightarrow 13_{49}$	$4_{32} = 205.89$ $4_{31} = 206.28$ $14_{212} = 1330.52$ $14_{312} = 1331.40$
72	71,8813 72,0136	$5_{23} \rightarrow 4_{23}$ $7_{34} \rightarrow 7_{16}$	
96	96,2426	$4_{31} \rightarrow 3_{22}$	$4_{32} = 205.89$ $4_{31} = 206.28$
123	122,7551 122,8921 122,9221	$7_{44} \rightarrow 7_{26}$ $15_{412} \rightarrow 14_{78}$ $15_{412} \rightarrow 14_{68}$	$7_{44} = 492.02$ $7_{43} = 492.88$
148	147,9660 148,1569 148,0727	$7_{34} \quad 6_{25}$ $9_{27} \rightarrow 8_{63}$ $12_{310} \rightarrow 13_{211}$	$8_{63} = 767.72$ $8_{62} = 767.72$
187	187,3730 187,1130	$7_{43} \rightarrow 7_{07}$ $7_{44} \rightarrow 7_{17}$	$7_{44} = 492.02$ $7_{43} = 492.88$ $7_{07} = 305.50$ $7_{17} = 305.77$
324	324,0768 324,0768	$10_{73} \rightarrow 10_{37}$ $10_{73} \rightarrow 10_{37}$	$10_{74} = 1114.89$ $10_{73} = 1114.89$

Рассматриваемый механизм конверсии в смешанных квантовых состояниях дает основание предположить, что в совокупности РЦ, которые попадают в область пересечения пучка накачки и пробного пучка, присутствует какая-то доля изолированных орто- H_2O молекул. Эта доля может превышать 75% от числа всех изолированных молекул в этом объеме (в соответствии с равновесным отношением орто:пара=3:1 до температур $\sim 40 \text{ K}$, которое определяется квантовой статистикой [16, 41]). Ясно, что любое отклонение от равновесного отношения орто/пара будет приводить к неравновесному состоянию переохлаждения (либо перегрева) по спиновой температуре и к локальной неустойчивости.

Имея в виду гипотезу, сформулированную нами ранее [1], мы провели квантово-механический расчет кинетики флуоресценции РЦ, схема которого изложена выше. В отличие от [11], где аналогичный расчет был проведён без какого-либо отнесения частот переходов, в нашем расчёте собственные значения гамильтониана H_g соответствуют уровням вращательных переходов из правой колонки таблицы 1 и таблицы 2.

Результат моделирования стимулированного излучения и поглощения из возбуждённого состояния представлен на рис. 6. Значения энергий переходов ε_1 , ε_2 , ε_f и M выбирались так, чтобы воспроизвести положения основных пиков поглощения 870 нм и 1020 нм. Гамильтониан H_g был сформирован с использованием значений энергий из таблицы 1. Гамильтонианы H_{e1} , H_{e2} и H_f формировались на основе модели гармонического осциллятора с учётом изменения потенциальной энергии для каждого экситонного состояния [11]. Полученные модуляции для молекул H_2O (рис. 6 слева) и D_2O (рис 6 справа) качественно соответствуют экспериментальным данным.

Наблюдавшаяся в [11] модуляция кинетики есть результат усреднения по всему ансамблю молекул H_2O в области пересечения пучков накачки и зондирования. Ненулевая

модуляция на частотах вращения H_2O (D_2O) указывает на их синхронизацию внешним воздействием фемтосекундного импульса накачки. Фемтосекундный импульс накачки, по-видимому, частично «выстраивает» [42] диполи молекул H_2O в плоскости электрического вектора оптического пучка, запуская процесс их синхронного вращения, что и проявляется в модуляции кинетики флуоресценции.

Таким образом, включение вращательных переходов спин-изомеров H_2O (D_2O), уединенных в РЦ, в квантово-механический расчет кинетики релаксации возбужденных состояний с разделёнными зарядами РЦ позволило объяснить модуляцию амплитуды, которая наблюдалась в экспериментах накачка-зондирование [9]. Поэтому предложенная нами гипотеза [1] о том, что изолированные молекулы H_2O (D_2O) играют в РЦ роль вентиля, модулирующего кинетику релаксации возбужденных состояний РЦ, получила предварительное теоретическое обоснование. Полученное качественное согласие наблюдаемых [9, 10, 25] и расчетных зависимостей кинетики для обоих типов воды (см. рис.6) указывает, по нашему мнению, на адекватность разработанного теоретического подхода.

Представленные здесь результаты усиливают наше предположение о том, что именно вращающиеся молекулы H_2O (D_2O) с собственным магнитным полем суммарного спина обеспечивают модуляцию кинетики населённости возбуждённого состояния P^* реакционного центра пурпурных бактерий на первой стадии разделения заряда в процессах фотосинтеза. Физика изучаемого процесса близка к известному в спинтронике явлению модуляции тока (спин-зависимое рассеяние) или гигантского магнитного сопротивления в сверхрешетках [43, 44]. В нашем случае роль элемента с постоянным магнитным моментом (как в сверхрешетках) может выполнять атом негемового железа, который фиксирован вблизи вращающихся молекул воды внутри РЦ. Здесь РЦ можно считать аналогом сверхрешетки.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ 09-02-01173_а, 08-02-00008_а, 10-02-90301-Вьет_а, 11-02-00034-а, 12-02-31639-мол_а

Список литературы

1. S.M.Pershin and R.Y.Pishchalnikov. *Physics of Wave Phenomena* **20**, 35 (2012).
2. R.Y.Pishchalnikov, S.M.Pershin, and A.F.Bunkin. *Biophysics* (2012).
3. J.Deisenhofer, O.Epp, K.Miki, R.Huber, and H.Michel. *Nature* **318**, 618 (1985).
4. M.V.Fok and A.Y.Borisov. *Studia Biophysica* **84**, 115 (1981).
5. B.Robert and M.Lutz. *Biochemistry* **27**, 5108 (1988).
6. J.Deisenhofer, O.Epp, K.Miki, R.Huber, and H.Michel. *Journal of Molecular Biology* **180**, 385 (1984).
7. M.H.Vos, J.C.Lambry, S.J.Robles, D.C.Youvan, J.Breton, and J.L.Martin. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **88**, 8885 (1991).
8. M.H.Vos, F.Rappaport, J.C.Lambry, J.Breton, and J.L.Martin. *Nature* **363**, 320 (1993).
9. A.G.Yakovlev, A.C.Shkuropatov, and V.A.Shuvalov. *Febs Letters* **466**, 209 (2000).
10. A.G.Yakovlev, A.Y.Shkuropatov, and V.A.Shuvalov. *Biochemistry* **41**, 14019 (2002).
11. V.I.Novoderezhkin, A.G.Yakovlev, R.van Grondelle, and V.A.Shuvalov. *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 7445 (2004).
12. J.Klein and R.Voltz. *Phys. Rev. Lett* **36**, 1214 (1976).
13. M.Chabr, U.P.Wild, J.Funfschilling, and I.Zschokkegranacher. *Chemical Physics* **57**, 425 (1981).
14. J.Funfschilling, I.Zschokkegranacher, S.Canonica, and U.P.Wild. *Helvetica Physica Acta* **58**, 347 (1985).
15. B.V.Trubitsin, M.D.Mamedov, L.A.Vitukhnovskaya, A.Y.Semenov, and A.N.Tikhonov. *Febs Letters* **544**, 15 (2003).
16. A.F.Bunkin, A.A.Nurmatov, S.M.Pershin, and A.A.Vigasin. *Journal of Raman Spectroscopy* **36**, 145 (2005).
17. S.M.Pershin. *Physics of Wave Phenomena* **13**, 192 (2005).
18. A.F.Bunkin, A.P.Gorchakov, A.A.Nurmatov, and S.M.Pershin. *Laser Physics* **16**, 468 (2006).
19. A.F.Bunkin and S.M.Pershin. *Quantum Electronics* **40**, 189 (2010).
20. A.F.Bunkin, S.M.Pershin, R.S.Khusainova, and S.A.Potekhin. *Biophysics* **54**, 275 (2009).
21. А.Ф.Бункин, А.А.Нурматов, and С.М.Першин. *Успехи физических наук* **176**, 883 (2006).
22. S.M.Pershin and A.F.Bunkin. *Laser Physics* **19**, 1410 (2009).
23. A.G.Yakovlev, L.G.Vasileva, T.I.Khmelnitskaya, V.A.Shkuropatova, A.Y.Shkuropatov, and V.A.Shuvalov. *Biochemistry-Moscow* **75**, 832 (2010).

24. A.G.Yakovlev, T.A.Shkuropatova, V.A.Shkuropatova, and V.A.Shuvalov. *Biochemistry-Moscow* **75**, 412 (2010).
25. A.G.Yakovlev and V.A.Shuvalov. *Biochemistry-Moscow* **68**, 603 (2003).
26. A.F.Bunkin and S.M.Pershin. *Physics of Wave Phenomena* **18**, 237 (2010).
27. Тулинов А.Ф. *Успехи физических наук* **87**, 585 (1965).
28. Зацепина Г.Н. *Журнал Структурной Химии* **10**, 211 (1969).
29. Golo V.L. and S.M.Pershin. *Physics of Wave Phenomena* **20**, (2012).
30. X.Michaut, A.M.Vasserot, and L.Abouaf-Marguin. *Vibrational Spectroscopy* **34**, 83 (2004).
31. L.S.Rothman, D.Jacquemart, A.Barbe, D.C.Benner, M.Birk, L.R.Brown, M.R.Carleer, C.Chackerian, K.Chance, L.H.Coudert, V.Dana, V.M.Devi, J.M.Flaud, R.R.Gamache, A.Goldman, J.M.Hartmann, K.W.Jucks, A.G.Maki, J.Y.Mandin, S.T.Massie, J.Orphal, A.Perrin, C.P.Rinsland, M.A.H.Smith, J.Tennyson, R.N.Tolchenov, R.A.Toth, J.Vander Auwera, P.Varanasi, and G.Wagner. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **96**, 139 (2005).
32. Быков А.Д., Сеница Л.Н., and Стариков В.И. *Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара*. Издательство СО РАН, Новосибирск. 1999.
33. V.A.Shuvalov, A.V.Klevanik, A.V.Sharkov, Yu.A.Matveetz, and P.G.Krukov. *Febs Letters* **91**, 135 (1978).
34. N.Ivashin and S.Larsson. *Journal of Physical Chemistry B* **112**, 12124 (2008).
35. D.Abramavicius, B.Palmieri, D.V.Voronine, F.Sanda, and S.Mukamel. *Chemical Reviews* **109**, 2350 (2009).
36. D.Abramavicius and S.Mukamel. *Journal of Chemical Physics* **133**, 6097 (2010).
37. J.K.G.Watson. *Molecular Physics* **15**, 479 (1968).
38. Philip R.Bunker. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. Academic Press, 1979.
39. J.K.G.Watson. *Molecular Physics* **19**, 465 (1970).
40. Shaul Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press, 1995.
41. P.L.Chapovsky and L.J.F.Hermans. *Annual Review of Physical Chemistry* **50**, 315 (1999).
42. B.A.Zon. *European Physical Journal D* **8**, 377 (2000).
43. R.Jansen. *Journal of Physics D-Applied Physics* **36**, R289 (2003).
44. П.А.Грюнберг. *Успехи физических наук* **178**, 1349 (2008).
45. R.Y.Pishchalnikov, S.M.Pershin, and A.F.Bunkin. *Physics of Wave Phenomena* **20**, 184 (2012).
46. R.Yu.Pishchalnikov, S.M.Pershin, and A.F.Bunkin. *Biophysics* **57**, 779 (2012).