

## ВОДА И ТРАНСПОРТ ЭЛЕКТРОНА В ФОТОСИНТЕЗЕ

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

Научный Центр Волновых Исследований ИОФ РАН им. А.М. Прохорова,  
119991, Россия, Москва, ул. Вавилова 38, E-mail: [rpishchal@kapella.gpi.ru](mailto:rpishchal@kapella.gpi.ru)

Транспорт электрона - один из ключевых процессов фотосинтеза, инициирующий цепь многостадийных химических реакций, катализируемых солнечным светом и приводящих к выделению кислорода при поглощении углекислого газа и воды. Пигмент-белковые комплексы высших растений и пурпурных бактерий, в которых происходит процессы переноса энергии и разделения зарядов, называются реакционными центрами (РЦ). Методы рентгеноструктурного анализа выявили практическую идентичность в строении РЦ высших растений, цианобактерий и пурпурных бактерий [1]: шесть молекул пигментов, имеющих разные химические модификации в зависимости от типа живого организма, сгруппированы в две симметричные ветви. В основании РЦ находятся две близкорасположенные плоскопараллельные молекулы хлорофилла (Хл) или бактериохлорофилла (БХл), образующие специальную пару (СП), далее две молекулы так называемых дополнительных Хл (БХл) и две молекулы феофетина (Фео) или бактериофеофетина (БФео). В бактериальном фотосинтезе переход в возбуждённое состояние СП инициирует электронную транспортную цепь. Только одна из двух ветвей РЦ является активной в процессе переноса электрона, который происходит в три этапа. Каждый этап характеризуется образованием радикальной пары с определённым временем жизни. На первом этапе образуется состояние  $(СП)^+(БХл)^-$  за 3 пс, на втором этапе состояние  $(СП)^+(БФео)^-$  за 0.5-1 пс и наконец в течение 200 пс электрон мигрирует на молекулу хинона, образуя состояние  $(СП)^+(Хинон)^-$ . Пикосекундный диапазон электронного транспорта делает применение методов нелинейной фемтосекундной спектроскопии наиболее эффективным способом исследования природы первичных процессов фотосинтеза.

Несмотря на сходство в строении и пространственном расположении пигментов, оптические свойства РЦ, выделенных из высших растений и бактерий имеют принципиальные различия. Спектр поглощения РЦ пурпурных бактерий имеет три полосы в области 700-900 нм, тогда как у РЦ фотосистемы II в данном диапазоне только одна полоса. Такая существенная разница в линейных оптических свойствах связана с различием в энергиях синглет-синглетных возбуждённых состояний хлорофилла и бактериохлорофилла, а также энергией взаимодействия между молекулами в РЦ. Фемтосекундная спектроскопия с временным разрешением (например, эксперименты «накачки-зондирования») позволяет исследовать экситонную динамику состояний с разделёнными зарядами и непосредственно наблюдать электронный транспорт в РЦ. Как и обычные спектры поглощения бактериальных и растительных РЦ, динамические характеристики РЦ во временном диапазоне  $10^{-11}$ - $10^{-13}$  сек имеют свои особенности, отражающие физику процесса переноса электрона. Наличие модуляций кинетик в экспериментах «накачка-зондирование» на гига- и терагерцовых частотах является исключительной особенностью бактериальных РЦ. [2, 3]. Природа данного явления до сих пор обсуждается, однако, факт наличия двух изолированных молекул воды в непосредственной близости специальной пары бактериального РЦ подтолкнул нас к гипотезе, позволяющей дать квантово-механическое описание наблюдаемых экспериментально модуляций стимулированного излучения (SE) в области 935 нм и поглощения из возбуждённого состояния (ESA) в области 1020 нм, принимая во внимание колебательно-вращательный спектр молекул воды.

Для моделирования динамики состояний с разделёнными зарядами, с учётом влияния молекул воды, воспользуемся теорией, описывающей эволюцию редуцированной матрицы плотности в пространстве Лиувилля.

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[H + H_{field}, \rho] - R\rho \quad (1)$$

Решение уравнения ищется в виде  $\rho(t) = \rho^{(1)}(t) + \rho^{(2)}(t) + \rho^{(3)}(t)$ , где каждый член представляет собой соответствующий порядок теории возмущения.  $R$  - оператор Редфилда, описывающий релаксационные процессы системы в пределе слабого взаимодействия электронных, колебательных и вращательных мод с окружением. Возмущающая величина в

данном случае есть  $H_{field} \cdot H_{field}$  - оператор, характеризующий воздействие внешнего поля на систему. Его вид определяется типом эксперимента.

Полная энергия системы описывается гамильтонианом экситонных и колебательно-вращательных состояний:

$$H = H_{ex} + H_{vib} + H_{rot} \quad (2)$$

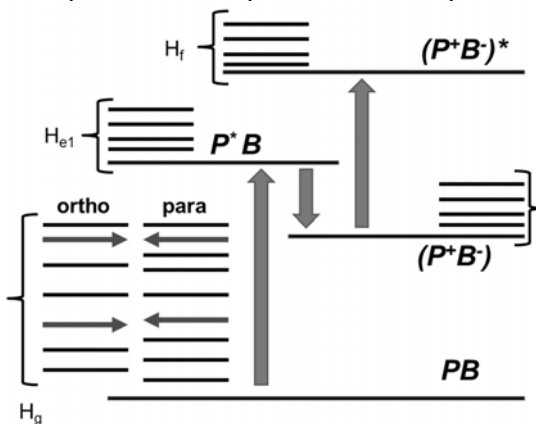
где  $H_{ex}$  - экситонный гамильтониан, описывающий динамику системы состояний с разделёнными зарядами;  $H_{vib}$  и  $H_{rot}$  - части, соответствующие колебательно-вращательному гамильтониану молекулы воды. Регистрируемый сигнал в общем виде записывается следующим образом [4, 5]:

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

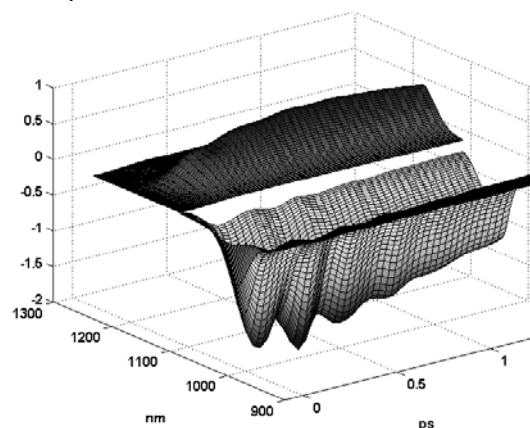
где  $P^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \tau, t)$  - поляризация среды в третьем порядке теории возмущения;  $\omega_{pu}$  и  $\omega_{pr}$  частоты накачки и зондирования;  $\tau$  - задержка между импульсами.

Схема энергетических уровней состояний с разделёнными зарядами в реакционном центре пурпурных бактерий представлена на рисунке. При отборе колебательно-вращательных состояний  $H_2O$  в гамильтониан  $H_g$  мы руководствовались условием образования смешанных квантовых состояний орто-пара изомеров  $H_2O$ . Известно, что критерием образования смешанных квантовых состояний, в которых вероятность орто-пара конверсии возрастает, является разность энергий близкорасположенных верхних или нижних орто-пара уровней. В соответствии с этим критерием, которому удовлетворяют близкорасположенные уровни с разностями энергий порядка  $1 \text{ см}^{-1}$  и менее, набор вращательных линий сильно прореживается, по сравнению с полным колебательно-вращательным гамильтонианом [6].

Полученные нами теоретические результаты, качественно совпадающие с экспериментальными, подтверждают наше предположение о том, что именно вращающиеся молекулы  $H_2O$ , с ненулевым собственным магнитным полем, обеспечивают модуляцию кинетики населённости возбуждённого состояния СП реакционного центра пурпурных бактерий на первой стадии разделения заряда в процессах фотосинтеза.



**Рис.1.** Схема уровней энергии, соответствующая состояниям с разделёнными зарядами  $PB$ ,  $P^+B^-$ ,  $P^+B^-$  и  $P^+(B^-)^*$  в РЦ, где  $H_g$ ,  $H_1$ ,  $H_{e2}$  и  $H_f$  - энергии 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



**Рис.2.** Результат квантовомеханического расчета стимулированного излучения (SE) (правая зависимость на 970 нм) и поглощения из возбуждённого состояния (ESA) (левая зависимость на 1130 нм) с учётом одной моды колебательных состояний для  $H_1$ ,  $H_{e2}$  и  $H_f$  и вращательных уровней молекулы  $H_2O$  для гамильтониана  $H_g$

## References

1. J.Deisenhofer, O.Epp, K.Miki, R.Huber, and H.Michel. Nature **318**, 618 (1985).
2. 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).
3. A.G.Yakovlev, A.C.Shkuropatov, and V.A.Shuvalov. FEBS Letters **466**, 209 (2000).

4. V.I.Novoderezhkin, A.G.Yakovlev, R.van Grondelle, and V.A.Shuvalov. *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 7445 (2004).
5. R.Y.Pishchalnikov, S.M.Pershin, and A.F.Bunkin. *Physics of Wave Phenomena* **20**, 184 (2012).
6. 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).

## WATER AND THE ELECTRON TRANSPORT IN PHOTOSYNTHESIS

***R.Yu. Pishchalnikov, S.M. Pershin, A.F. Bunkin***

Wave Research Center of the A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences

119991, Russia, Moscow, Vavilov str., 38, **E-mail:** [rpishchal@kapella.gpi.ru](mailto:rpishchal@kapella.gpi.ru)

Electron transport (ET) is one of the key processes in photosynthesis which accompanies the light induced chemical reaction of water and carbon dioxide splitting and oxygen production. The pigment-protein complexes of the higher plants and purple bacteria where the ET takes place, generally known as the reaction center (RC), have a very similar structure. The same number of cofactors constitutes A and B branches of the RC. As it was determined by the X-ray crystallography [1], six pigment molecules are organized in a spatial structure which are similar for both RCs: (a) two practically parallel closely situated molecules of chlorophyll (Chl) or bacteriochlorophyll (BChl) which are called the special pair, (b) two accessory Chls and BChls and (c) two pheophytins (Pheo and BPheo). Depending on a type of the species, pigments can have different modifications. In the photosynthetic scheme of ET the special pair functions as a primary donor. The next steps of the ET chain in plants and bacteria are essentially the same. They describes in terms of the radical-pair states formation. Three radical-pair states are considered. Only one branch is active during the electron transport, thereby the conventional three phase process of ET in case of purple bacteria is following: the first step is a (special pair)<sup>+</sup>(accessory BChl)<sup>-</sup> state, the second step is a (special pair)<sup>+</sup>(BPheo)<sup>-</sup> state and the third step is (special pair)<sup>+</sup>(quinon Q<sub>a</sub>)<sup>-</sup> state. The life times of such processes are scaled in a range from 10<sup>-10</sup> to 10<sup>-13</sup> second; that is why transient spectroscopy is the most convenient way of the ET investigation.

In spite of structural similarity, optical properties of the RC isolated from higher plants and bacteria are quite different. Absorption spectrum of the purple bacteria RC has a distinctive three bands line-shape in 700-900 nm region, whereas the RC isolated from photosystem II of spinach has only one band. Such pronounced difference appears due to variations in transition energies of Chls and BChls and couplings between RC cofactors. Pump-probe spectroscopy allows us to investigate the exciton dynamics of the charge separation states and observe relaxation processes in RCs. Just as the linear absorption spectra of bacterial and plant RCs, the pump-probe kinetics of those have principle distinctions. The existence of kinetics coherent modulations (characteristic energies <300 cm<sup>-1</sup>) is a profound feature of the bacterial RC [2, 3]. The nature of such modulations still under debate but two water molecules located near the special pair in the RC of purple bacteria gave rise to a possible explanation of the excited state absorption at 935 nm and the stimulated emission at 1020 nm.

The theory, which explains modulations of stimulated emission as an interaction of the primary charge separation state with low frequency vibrational modes, has been developed. The time evolution of the exciton system has been modeled by quantum Liouville equation:

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[H + H_{field}, \rho] - R\rho \quad (1)$$

The solution of this equation is represented in a general form  $\rho(t) = \rho^{(1)}(t) + \rho^{(2)}(t) + \rho^{(3)}(t)$ , where an each term of the expansion corresponds to powers of an incoming electric field, which is treated as a perturbation.  $R$  is the Redfield relaxation operator of the system calculated on the assumption of a weak interaction of the electronic degrees of freedom with the bath.  $H_{field}$  is the system field interaction operator and the incoming field.

We have been proposed that the influence of water molecules during the first radical pair state formation is strong enough to cause the coherent modulations. Technically, it means that the full system Hamiltonian is composed of three parts:

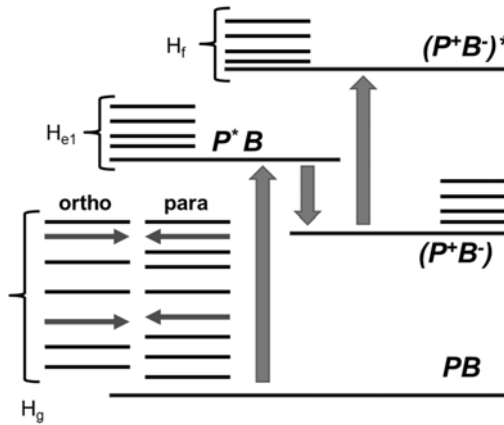
$$H = H_{ex} + H_{vib} + H_{rot} \quad 2)$$

where  $H_{ex}$  is the charge separation states Hamiltonian, which includes dissipation parameters of the exciton system;  $H_{vib}$  and  $H_{rot}$  are the vibrational and rotational Hamiltonians of water molecule. Finally the pump-probe signal [4, 5] is

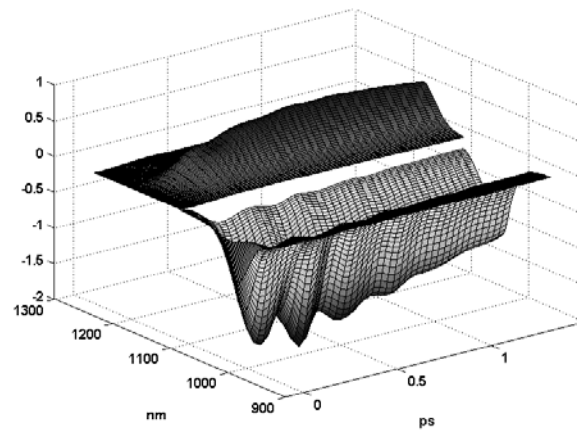
$$S_{PP} = 2\omega_{pr} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \text{Im} \left\{ \tilde{E}_{pr}^*(\omega_{pr}, \tau, t) \tilde{P}^{(3)}(\omega_{pu}, \omega_{pr}, \tau, t) \right\} \quad (3)$$

Where  $\tilde{P}^{(3)}(\omega_{pu}, \omega_{pr}, \tau, t)$  is the third order polarization as a solution of equation (1);  $\omega_{pu}$  and  $\omega_{pr}$  are the pump and the probe frequencies and  $\tau$  is a delay between pulses.

To compose the vibrational-rotational Hamiltonian we have hypothesized that only states with enhanced probability of ortho/para conversion have to be taken into account (Figure). Such criterion allows us to separate up to two tens of resonant transitions from thousands of rotational lines of H<sub>2</sub>O [6] in the ground vibrational state, in the range up to 300 cm<sup>-1</sup>.



**Fig.1.** Schematic diagram of the energy levels corresponding to the charge separation states in the RC: PB, P\*B, P+B- and P+(B-)\*. Hg, H1, He2 and Hf are the excited states of rotational and vibrational levels. Vertical arrows indicate the transition involved in the pump-probe experiments. Horizontal arrows indicate the closely adjacent ortho/para levels of H<sub>2</sub>O molecule



**Fig.2.** Result of quantum mechanical calculation of the stimulated emission at 970 nm and the excited state absorption at 1020 nm, with one mode for the Hamiltonians H1, He2 and Hf, and rotational transition frequencies of the H<sub>2</sub>O for Hamiltonian Hg

## References

1. J.Deisenhofer, O.Epp, K.Miki, R.Huber, and H.Michel. Nature **318**, 618 (1985).
2. 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).
3. A.G.Yakovlev, A.C.Shkuropatov, and V.A.Shuvalov. FEBS Letters **466**, 209 (2000).
4. V.I.Novoderezhkin, A.G.Yakovlev, R.van Grondelle, and V.A.Shuvalov. Journal of Physical Chemistry B **108**, 7445 (2004).
5. R.Y.Pishchalnikov, S.M.Pershin, and A.F.Bunkin. Physics of Wave Phenomena **20**, 184 (2012).
6. 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).