

PACS numbers: 81.07.Nb, 81.16.Fg, 82.20.-w, 82.30.Fi, 82.37.Vb, 82.39.Jn, 82.50.-m

## Модель фотоиндуцированных конформационных изменений в реакционных центрах биомолекул

В. Н. Харкянен, Е. А. Андреев, Ю. М. Барабаш, Э. Л. Мартынчук\*,  
М. А. Заболотный\*\*

*Институт физики НАН Украины,  
просп. Науки, 46,  
03650, ГСП, Киев-39, Украина*

*\*Технический центр НАН Украины,  
ул. Покровская, 13,  
04070 Киев, Украина*

*\*\*Национальный университет им. Тараса Шевченко,  
ул. Владимирская, 64,  
01033 Киев, Украина*

Исследуются фотоиндуцированные изменения в структуре молекулярного комплекса реакционного центра (РЦ) *Rhodobacter sphaeroides* в процессе внутримолекулярного переноса электрона. Установлено, что кинетика релаксации фотомобилизационного электрона РЦ имеет *S*-образный характер зависимости от времени константы скорости возврата электрона с акцептора после выключения возбуждающего света. Предложена двухуровневая модель электронного транспорта. В модели рассматривается совокупность одинаковых, динамичных во времени РЦ, обладающих неэкспоненциальной кинетикой возврата электрона, что обусловлено вязкоупругими свойствами структуры и окружения РЦ. Проведен анализ рентгеноструктурных данных РЦ, находящихся в светоадаптированном и темноадаптированном состояниях. Обсуждается возможная связь медленной компоненты релаксации РЦ с движением деформированной части убихинона  $Q_b$  в вязкой среде при возврате его в конформацию темноадаптированного состояния.

Досліджуються фотоіндуковані зміни в структурі молекулярного комплексу реакційного центру (РЦ) *Rhodobacter sphaeroides* у процесі внутрішньомолекулярного перенесення електронів. Встановлено, що кінетика релаксації фотомобілізаційного електрона РЦ має *S*-подібний характер залежності від часу константи швидкості повернення електрона з акцептора після вимикання збуджуючого світла. Запропоновано дворівневий модель електронного транспорту. У модель розглядається сукупність однакових, динамічних у часі РЦ, які зазнають неекспоненційну кінетику повернення електрона, що обумовлено в'язкопружними властивостями

структури й оточення РЦ. Виконано аналізу рентгеноструктурних даних РЦ, що перебувають у світлоадаптованім і темноадаптованім станах. Обговорюється можливий зв'язок повільної компоненти релаксації РЦ із рухом деформованої частини убіхінона  $Q_b$  у в'язкому середовищі при поверненні його в конформацію темноадаптованого стану.

The photoinduced changes in structure of a molecular complex of reactionary centre (RC) of *Rhodobacter sphaeroides* in the course of intramolecular electron transfer are investigated. As revealed, the relaxation kinetics of RC photomobilization electron possesses S-shaped time dependence of electron return rate from an acceptor after exciting-light switching off. A two-level model of electron transport is proposed. Within this model, a set of identical, dynamical in time RCs is considered. These RCs possess non-exponential electron return kinetics, which is caused by viscoelastic properties of RCs structure and environment. The analysis of x-ray structural data for RCs, which are in light-adapted and dark-adapted states, is carried out. A possible link of RC-relaxation slow component and movement of the  $Q_b$  ubiquinone deformed part within the viscous environment during its return in dark-adapted state conformation is discussed.

**Ключевые слова:** пурпурная бактерия *Rhodobacter sphaeroides*, фотосинтетический реакционный центр, внутримолекулярный транспорт электрона, электронно-конформационные взаимодействия, модель фотоиндуцированных изменений.

*(Получено 25 октября 2007 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

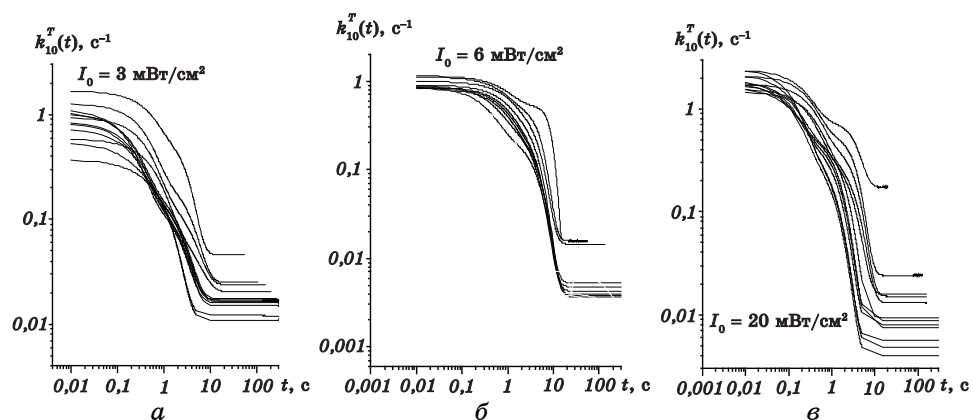
Важным вопросом является исследование структурных фотоиндуцированных изменений в молекулярном комплексе реакционных центров (РЦ) *Rhodobacter sphaeroides*, вызванных многократным внутримолекулярным переносом электрона. В этом случае, циклический перенос электрона приводит к эффектам динамичной самоорганизации РЦ. Они возникают, когда после возврата электрона на донор РЦ, в момент следующего фотоиндуцированного переноса электрона, структура РЦ не успевает вернуться в начальное состояние. Такие электронно-конформационные взаимодействия имеют нелинейный характер и являются решающими во многих процессах. Например, в ферментативном катализе, в процессах присоединения лигандов к белкам, в адаптивном функционировании биомолекул в различных системах. В работе, для анализа состояния РЦ регистрировали кинетику выцветания спектральной линии (865 нм) электронного спектра поглощения РЦ при его освещении. Проведен анализ кинетики. Эти данные характеризуют процессы электронного транспорта в РЦ. Целью работы является построение теоретической модели структурных фотоиндуцированных изменений

в РЦ, в которой РЦ рассматриваются в виде ансамбля одинаковых, динамичных во времени РЦ. Такая модель отличается от обычных моделей РЦ, в которых РЦ рассматриваются как совокупность РЦ, обладающих разной реакцией на внешнее воздействие. Проведенное сравнение расчетных и экспериментальных данных о кинетике электронного транспорта подтверждает эффекты структурной перестройки РЦ. Дополнительный анализ существующих рентгеноструктурных данных РЦ, находящихся в светоадаптированном и темноадаптированном состояниях, позволил определить наиболее лабильные элементы структуры РЦ.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовались изолированные белково-пигментные комплексы (рис. 1), выделенные на кафедре биофизики МГУ из фотосинтетических мембран клеток *Rhodobacter sphaeroides* при помощи детергента лаурилдиметиламинооксида (ЛДАО). Для обеспечения долговременной стабильности параметров РЦ использовался водный раствор 0,01 М натрий-фосфатного буфера с рН 7.2 и добавкой 0,05% детергента. Измерительная кювета имела размеры  $3 \times 5 \times 2,5$  см при толщине кварцевых стенок 1 мм.

Раствор РЦ с концентрацией  $\sim 10^{-6}$  М выдерживался в темноте при комнатной температуре не менее 12 часов (темноадаптированное состояние). Светоадаптированное состояние формировалось при подсветке раствора РЦ импульсами света с различной длительности



**Рис. 1.** Зависимость изменения поглощения водного раствора комплексов РЦ, после выключения ( $t = 0$  с) возбуждающего света при разных временах времени экспозиции (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 300, 600 с) и  $I_0 = 3, 6, 20$ , мВт/см<sup>2</sup>. Меньшим временам экспозиции соответствуют более высоко расположенные кривые.

и интенсивности [1–7]. Относительное количество центров поглощения и скорости перехода РЦ из одного состояния в другое определялись по кинетике выцветания линии (865 нм) спектра оптического поглощения РЦ. Известно [1–3], что при поглощении кванта света в РЦ происходит фотоокисление первичного донора электрона димера бактериохлорофила ( $P$ ), после чего электрон через ряд кофакторов попадает на первичный хинонный акцептор ( $Q_a$ ), а потом на конечный семихинон ( $Q_b$ ). Вероятность  $p(t)$  фотовозбуждения РЦ следующим квантом света зависит от интенсивности возбуждающего света и времени релаксации РЦ. При условии, когда время релаксации возбужденного РЦ (структурная кинетика) больше, чем период поступления квантов света, возникает эффект накопления структурных изменений РЦ. Структурная кинетика определяется вязкоупругими свойствами углеродного остова РЦ, и связана с особенностями внутримолекулярного транспорта электрона, который в свою очередь зависит от локальных поляризационных процессов в РЦ. Возникающие при этом сложности анализа кинетики обусловлены многостадийностью процесса переноса электрона внутри комплекса РЦ и многообразием путей деформирования структуры РЦ. В простейшем случае РЦ можно представить в виде белковой матрицы с встроенными молекулами (редокс-кофакторы). Они обеспечивают функционирование электрон-транспортной цепи для фотовозбужденного электрона. Электрон переносится на расстояние 30–40 Å, после чего фиксируется на акцепторе  $Q_b$ , формируя разницу потенциалов на фотосинтезирующей мембране.

При описании процессов, характерные времена которых существенно превышают время жизни фотоэлектрона  $\sim 10^{-4}$  с, используют двухуровневую схему. В соответствии с этой моделью РЦ находится в основном состоянии (0), когда электрон локализован на доноре  $P$ . При поглощении кванта света, РЦ переходит в возбужденное состояние, а электрон перемещается на акцептор  $Q_b$ , — состояние (1). Кинетика процесса в такой модели задаётся скоростями ( $k_{01}$ ) прямого и обратного ( $k_{10}$ ) переходов. Предполагается, что исследование этих характеристик дает информацию электронно-конформационных процессах в РЦ [5, 7, 8]. Исследования [5, 7] показали, что скорость перехода оптического электрона с донора на акцептор ( $k_{01}$ ) пропорциональна интенсивности возбуждающего света  $I_0$  и, следовательно, справедливо представление

$$k_{01} = I_0 \alpha, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — коэффициент экстинкции, не зависящий от времени.

В предлагаемой модели особенности кинетики РЦ описываются с помощью моделирования скорости ( $k_{10}$ ) обратного перехода. Предполагается, что эта скорость зависит от времени. Кинетика процес-

сов происходящих в РЦ под действием света может быть описана уравнением:

$$\frac{dp(t)}{dt} = I_0 \alpha p(t) + k_{10}(t)(1 - p(t)). \quad (2)$$

В качестве начального условия используется

$$P(0) = 1, \quad (3)$$

соответствующее тому, что до момента включения света все электроны находились на доноре. Процессы, происходящие в комплексе РЦ, при выключении освещения описываются уравнением, аналогичным (2):

$$\frac{dq(t)}{dt} = -k_{10}^T(t)q(t) \quad (q(0) = q_0), \quad (4)$$

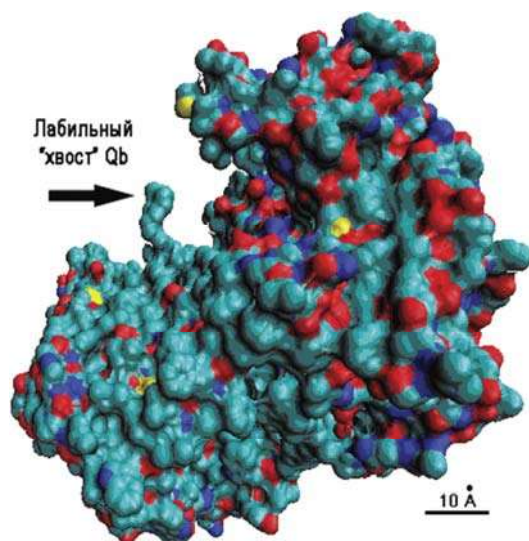
где параметр  $k_{10}^T(t)$  характеризует скорость перехода электронов с акцептора ( $Q_b$ ) на донор ( $P$ ) при выключенном освещении;  $q(t)$  — вероятность отсутствия электронов на доноре РЦ; параметр  $q_0$  — описывает отсутствие электронов на доноре в момент выключения возбуждающего света и зависит от параметров возбуждающего света и температуры образца.

Соотношение, аналогичное (4), может быть записано и для экспериментально измеряемого поглощения  $A(t)$  раствора РЦ:

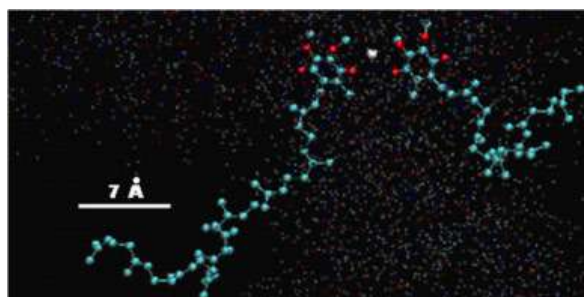
$$k_{10}^T(t) = \frac{dA(t)}{(A(0) - A(t)) dt}. \quad (5)$$

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Была исследована кинетика восстановления спектра поглощения РЦ на длине волны света  $\lambda = 865$  нм, после освещения РЦ светом разной интенсивности и длительности. Результаты обработки экспериментальных данных с использованием соотношения (5) приведены на рис. 1, а, б, в). Видно, что кинетика константы скорости возврата  $k_{10}^T(t)$  электронов РЦ с акцептора на донор изменяется на 2–3 порядка. Кинетика имеет S-характер и сильно зависит от времени, прошедшего с момента выключения света. Однако, в течение первых 0,1–2 с значение  $k_{10}^T$  максимально и мало меняется во времени. По истечении этого временного интервала, за время  $\sim 1$ –3 с происходит резкое уменьшение величины  $k_{10}^T$  после чего, значение  $k_{10}^T$  остаётся практически постоянным. Необходимо также отметить, что увели-



**Рис. 2.** Общий вид половинки реакционного центра с «лабильным «хвостом» убихинона  $Q_b$  в водной полости [9, 10].

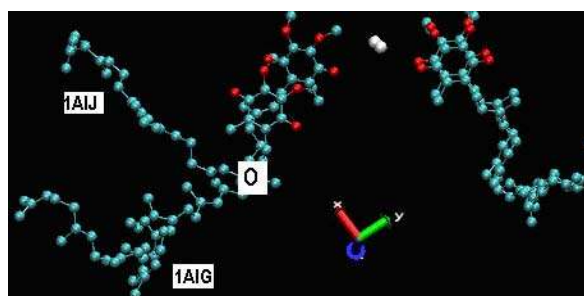


**Рис. 3.** Пространственное расположение двух убихинонов  $Q_a$  и  $Q_b$  в фотореакционном центре.

чение интенсивности и длительности экспонирования РЦ приводит к уменьшению значений  $k_{10}^T$ .

Рассмотрим общий вид РЦ (рис. 2), полученный на основании рентгеноструктурных исследований РЦ. Здесь и далее используются результаты работ [9, 10]. Эти данные, извлеченные из PDB-банка, обработаны программой VMD (University of Illinois and Beckman Institute). Обратим внимание на то, что один из убихинонов ( $Q_b$ ) своим «хвостом» выходит из основного «тела» белка и находится в «полости» между двумя половинками. «Хвост» второго хинона расположен на внешней поверхности белка.

На рисунке 3 показан внешний вид убихинонов U10 в одной из



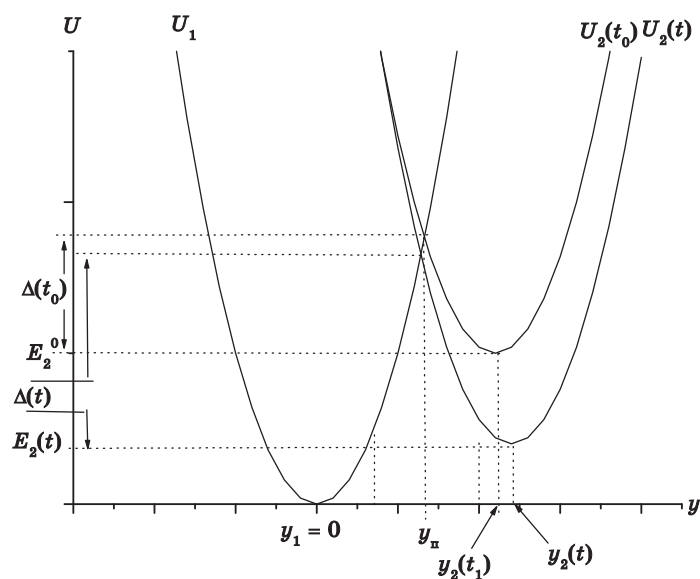
**Рис. 4.** Относительное положение наиболее динамичных пространственных структур фотоцентра в 1AIG (темновое) и 1AIJ (светоадаптированное) состояниях. Видно, что убихинон  $Q_a$  (справа) при переходе из темнового в световое состояние испытывает (как целое) небольшое параллельное смещение. Левый же убихинон  $Q_b$  изгибается в точке «O» почти на 90 градусов.

половинок РЦ в удобной для наблюдения проекции, а также местонахождение атома железа. Все остальные атомы для создания фона отображены точками. В центре рисунка атом железа, а по бокам  $Q_a$  и  $Q_b$ . Хотя это данные рентгеноструктурного анализа кристаллов РЦ, полученные для соответствующих конформаций белка, есть много оснований считать, что и нативная форма макромолекул весьма близка к закристаллизованной.

На рисунке 4 показаны оси координат и положение двух акцепторов ( $Q_a$  и  $Q_b$ ) в темно- и светоадаптированных состояниях РЦ. Обозначим за базовую конформацию (темноадаптированное состояние) РЦ, как  $g$ -конформацию и выделим  $j$ -конформацию (светоадаптированное состояние) относительно  $g$ -конформации в этой же проекции. На рисунке 4 две эти конформации показаны вместе, чтобы легче было наблюдать фотоиндуцированные пространственные перемещения атомов убихинона  $Q_b$ . Кроме этого, данные PDB-банка [9, 10] показывают, что в темновом состоянии РЦ на 129 атомов углерода больше, на 2 атома азота и 382 атома кислорода меньше чем в световом состоянии РЦ.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее сильные структурные изменения при освещении происходят с левым хиноном ( $Q_b$ ), «хвост» которого разворачивается почти на 90 градусов, что хорошо видно на рис. 4. Анализ данных PDB-банка [9, 10] также показывает, что внутри глобулы существуют стабильные полости, которые могут заполняться водой или «выдавливаться» ее, что размер и форма полостей меняются вместе с изменением конформации глобулы, при которых могут отрываться (присоединяться) одиночные атомы или молекулы. Характер структурных из-



**Рис. 5.** Схема электронных переходов в двухуровневой системе. Величина  $U_1$  ( $U_2$ ) — потенциальная энергия электрона в положении 1 (2) для двух значений интенсивности возбуждающего света ( $I_1$  и  $I_2$ ),  $y$  — ядерная координата. Графики функции  $U_2(y)$  приведены для двух моментов времени ( $t_1$  не равно  $t_2$ ). Высота потенциального барьера  $\Delta$ , препятствующего переходу  $2 \rightarrow 1$ , зависит от времени ( $\Delta(t_1) = \Delta_3 > \Delta(t_2) = \Delta_2$ ).

менений указывает на то, что «хвост»  $g$ -конформации развернут относительно некоторой точки «О», принадлежащей самой убихинону  $Q_b$ . Поскольку «хвост»  $Q_b$  находится в заполненной водой полости, а точка «О» близка к границе белок–вода, такие перестройки можно объяснить двумя гипотетическими механизмами:

а) возникающие при глобальных конформационных перестройках белка «потoki окружающей воды» сил сгибают достаточно длинную молекулу хинона  $Q_b$  в месте ее вхождения в белок;

б) возникшие за счет перераспределения электронной плотности в белке электростатические силы, действуют на заряженный конец хинона  $Q_b$  и приводят к его шарнирному повороту.

И в том и другом случае мы имеем ситуацию, когда имеются слабые действующие силы и большая динамическая вязкость. Обе эти характеристики и могут обуславливать столь медленные движения в биомолекулах. Можно предположить, что в функционировании макромолекул очень важную роль играет геометрия системы, эволюцию которой можно проследить по кинетике возврата РЦ в темно-адаптированное состояние. Рассмотрим детальнее второй механизм — медленные конформационные движения, возникающие при перераспределении электронной плотности. Для объяснения указанных осо-



бенностей поведения  $k_{10}^T$  была предложена модель (рис. 5), в соответствии с которой электрон может находиться на доноре (состояние 1) или на акцепторе (состояние 2). Под действием света электрон совершает переход  $1 \rightarrow 2$ . Возврат электрона в первоначальное положение описывается переходом  $2 \rightarrow 1$ . Когда электрон находится в состоянии 1, он локализован в окрестности точки  $y_1$ . В дальнейшем в эту точку поместим начало координат и положим  $y_1 = 0$ . Изменение потенциальной энергии электрона при его отклонении от положения равновесия опишем в линейном приближении с помощью потенциальной энергии  $U_1(y)$ , которую выберем в параболической форме:

$$U_1(y) = \frac{a}{2} y^2, \quad (6)$$

где  $a$  — параметр, определяющий крутизну ветвей потенциала  $U_1(y)$ .

В случае перехода электрона в состояние 2, центр его равновесного состояния смещается в точку  $y_2$ . Понятно, что при таком переходе окружение электрона изменяется, и, следовательно, должно изменяться взаимодействие с ним. Форма потенциальной энергии электрона в состоянии 2 в линейном приближении будет:

$$U_2(y) = \frac{b}{2} (y - y_2)^2 + E_2, \quad (7)$$

где  $b$  — параметр, определяющий крутизну ветвей потенциала  $U_2(y)$ . Величина  $E_2$  задает минимальное значение потенциальной энергии электрона, находящегося в состоянии 2.

Предполагаем, что положение соседей электрона в состоянии 2 не является жестко закреплённым и при попадании электрона в состояние 2 за счёт его взаимодействия с окружением происходит изменяющаяся во времени поляризация области его локализации. Это приводит к тому, что величины  $b$ ,  $y_2$ ,  $E_2$  должны, зависеть от времени. Сделанное предположение, частично подтверждается экспериментами, по измерению объёма раствор РЦ [8, 11]. Согласно данным, полученным рентгеноструктурными, оптоакустическими и интерферометрическими методами, объём РЦ под действием освещения уменьшается на 2–4%. Будем учитывать только зависимости  $y_2$ , и  $E_2$  от времени. Объясняя особенности кинетики  $k_{10}^T(t)$ , остановимся на исследовании особенностей перехода  $2 \rightarrow 1$ . На рисунке 5 приведена схема электронных переходов в двухуровневой системе. Отметим, что величина  $k_{10}^T$  определялась характеристиками барьера, разделяющего уровни 2 и 1, с помощью соотношения:

$$k_{10}^T(t) = \nu \exp\left(-\frac{\Delta(t)}{k_B T}\right), \quad (8)$$

где  $\nu$  — частота подхода электрона к барьеру  $\Delta(t)$ ;  $k_B$  — постоянная

ная Больцмана;  $T$  [К] — температура образца.

Положение функция  $U_2(y)$  зависит от времени. Из рисунка 5 видно, что высота потенциального барьера  $\Delta$ , препятствующего переходу  $2 \rightarrow 1$ , тоже зависит от времени, т.к. она определяется точкой пересечения графиков  $U_1(y)$  и  $U_2(y)$ . Понятно, что при «проседании» функции  $U_2$  величина барьера  $\Delta$  уменьшается —  $\Delta(t_1) > \Delta(t_2)$ . Из этого следует вывод, что процесс возврата электрона из состояния 2 в состояние 1 будет тем легче, чем сильнее «просадка»  $U_2$ , которая может происходить за счёт поляризационных процессов. Определим зависимость  $\Delta(t)$  от величины  $E_2(t)$ , являющейся минимально возможным значением  $U_2(y)$  в момент времени  $t$ . Отметим, что просадка  $E_2(t)$  относительно равновесного темноадаптированного состояния будет  $E_2^0 - E_2(t)$  (смысл  $E_2^0$  очевиден из рис. 4). Определим точку пересечения ( $y_n$ ) графиков  $U = U_1(y)$  и  $U = U_2(y)$  из уравнения  $U_1(y_n) = U_2(y_n)$ . Используя формулы (7) и (8), получаем следующее выражение для  $y_n$ :

$$y_n = \frac{-by_2(t) + \sqrt{2(a-b)E_2(t) + aby_2^2(t)}}{a-b}. \quad (9)$$

Выражение (9) приобретает простой вид в случае  $a = b$ :

$$y_n(t) = \frac{ay_2^2(t) + 2E_2(t)}{2ay_2(t)}. \quad (10)$$

Относительно возможной зависимости  $y_2(t)$ , следуя [14], сделаем предположение, что смещение ( $y_2^0 - y_2(t)$ ) пропорционально величине «просадки»  $E_2^0 - E_2(t)$ . Здесь  $y_2^0$  — координата центра уровня 2 в равновесном темноадаптированном состоянии. Следовательно, имеет место соотношение:

$$y_2^0 - y_2(t) = \alpha(E_2^0 - E_2(t)), \quad (11)$$

где  $\alpha$  — размерностный коэффициент пропорциональности. Используя выражения (10) и (11), величину энергетического барьера  $\Delta(t)$  можно представить следующим образом:

$$\Delta(t) = \frac{a}{8} [y_2^0 - \alpha(E_2^0 - E_2(t))]^2 + \frac{E_2^2(t)}{2a[y_2^0 - \alpha(E_2^0 - E_2(t))]^2} - \frac{E_2(t)}{2}. \quad (12)$$

В случае использования представления (17) получается аналогичное, но более громоздкое выражение. Из последнего соотношения видно, что в рамках выбранной модели величина барьера, определяющего особенности перехода электрона  $2 \rightarrow 1$  полностью задаётся кинетикой  $E_2(t)$  и  $y_2(t)$ .

Отдельную задачу представляет собой разработка модели, опреде-

ляющей особенности перемещения уровня 2. Предположим [12, 13], что окружение уровня 2 характеризуется вязкостью и упругостью. В этом случае при попадании электрона на уровень 2 (вероятность нахождения электрона на нём —  $q$ ) под действием его электрического поля происходит поляризация окружения. Под действием возникающих пондеромоторных сил происходит смещение молекул окружения к заряженному уровню 2, при этом потенциальная энергия электрона на уровне уменьшается, а сам уровень 2 опускается. Допускаем, что скорость уменьшения потенциальной энергии электрона пропорциональна вероятности нахождения его на уровне 2 (обозначим  $\mu$  соответствующий коэффициент пропорциональности). После ухода электрона с уровня 2 начинается релаксация уровня к первоначальному положению. Предполагаем, что скорость этого процесса тем больше, чем сильнее отклонение уровня от первоначального положения ( $E_2^0 - E_2(t)$ ), а характерное время релаксации ( $\tau$ ) не зависит от этой величины. В таком случае уравнение, описывающее динамику уровня 2, будет иметь следующий вид:

$$\frac{dE_2(t)}{dt} = -\mu q(t) + \frac{E_2^0 - E_2(t)}{\tau}. \quad (13)$$

Естественным начальным условием, дополняющим уравнение (13), является требование

$$E_2(t = 0) = E_{2,0}, \quad (14)$$

где  $E_{2,0}$  — значение энергии уровня 2 в момент выключения возбуждающего света. Решение задачи (13), (14) имеет следующий вид:

$$E_2(t) = E_2^0 - (E_2^0 - E_{2,0}) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - \mu \int_0^t q(t^*) \exp\left(-\frac{t-t^*}{\tau}\right) dt^*. \quad (15)$$

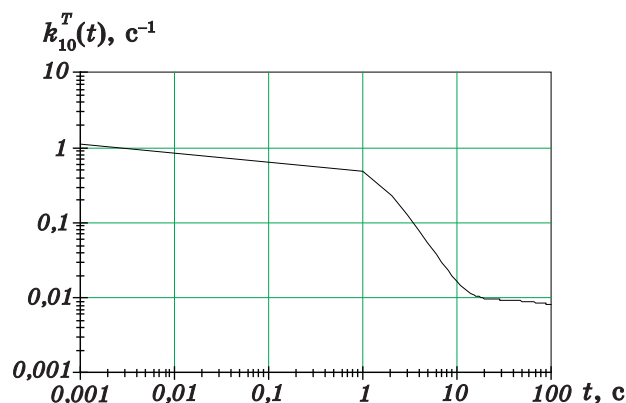
Ясно, что должно выполняться условие

$$(E_2^0 - E_{2,0}) \geq 0. \quad (16)$$

Таким образом, система уравнений, описывающая процесс возвращения электрона в исходное состояние на донор РЦ, будет иметь следующий вид:

$$\frac{dq(t)}{dt} = -k_{10}^T(t)q(t), \quad k_{10}^T(t) = \nu \exp\left(-\frac{\Delta(t)}{k_B T}\right),$$

$$\Delta(t) = \frac{a}{8} [y_2^0 - \alpha(E_2^0 - E_2(t))^2] + \frac{E_2^2(t)}{2a[y_2^0 - \alpha(E_2^0 - E_2(t))^2]} - \frac{E_2(t)}{2}, \quad (17)$$



**Рис. 6.** Иллюстрация зависимости константы скорости релаксации двух-уровневой системы, следующей из выражения (17).

$$E_2(t) = E_2^0 - (E_2^0 - E_{2,0}) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - \mu \int_0^t q(t^*) \exp\left(-\frac{t-t^*}{\tau}\right) dt^*,$$

$$E_2(t=0) = E_{2,0}, \quad q(t=0) = q_0.$$

Приведенная система уравнений является нелинейной и достаточно сложной. Обратим внимание на то, что константа скорости релаксации электрона (восстановление донора) существенно зависит от вероятности отсутствия электрона на доноре, что делает задачу самосогласованной. Несмотря на то, что анализируется процесс релаксации РЦ в темноте, параметры возбуждающего света учитываются с помощью параметров  $q_0$  и  $E_{2,0}$ . Получить временную (рис. 2) зависимость  $k_{10}^T(t)$  можно, предположив медленное изменение  $q(t)$  (по сравнению с  $k_{10}^T(t)$ ).

Для более полного моделирования свойств РЦ необходимо учесть, что процесс поляризации окружения электрона на уровне 2 зависит от реологических параметров этой области. При этом за счет сил притяжения между электроном и соответственно поляризованными молекулами происходит сближение молекул РЦ. В начале этого процесса проявляют себя упругие силы среды, а затем вступают в игру силы вязкости, которые увеличиваются по мере развития деформаций, обеспечивая неравномерный характер деформации структуры РЦ. В простейшем случае можно предположить, что увеличение деформации пропорционально величине «просадки» уровня 2. В этом случае, при увеличении времени экспонирования образца возбуждающим светом, усиливается «просадка» уровня 2, что, в свою очередь, приводит к увеличению деформации и увеличению вязкости или модуля Юнга среды РЦ (от-

метим, что в последнем случае может происходить изменение крутизны ветвей потенциального барьера  $U_2$ ) и тем самым к замедлению скорости изменения величины  $E_2(t)$ . Последнее должно привести к уменьшению скорости возврата электрона. Используя выражение (17), была рассчитана временная зависимость константы скорости релаксации электрона  $k_{10}^T(t)$ , которая показана на рис. 6. Полученная зависимость  $k_{10}^T(t)$  качественно совпадает с экспериментальной зависимостью  $k_{10}^T(t)$ , что подтверждает правомерность предложенной модели деформации РЦ.

## 5. ВЫВОДЫ

1. В молекулярных комплексах РЦ установлена временная зависимость константы скорости переходов с акцептора на донор электронов при выключенном возбуждающем свете, что характерно для диффузионно-контролируемых процессов. При интенсивности возбуждающего света не превышающей величину  $20 \text{ мВт/см}^2$  эта зависимость имеет S-образный характер. Величина константы скорости возврата электрона во времени изменяется на 2–3 порядка.

2. Разработана модель РЦ, описывающая процесс возврата электронов с акцептора на донор, учитывающая возможность поляризационных процессов в окрестности акцептора под действием пондеромоторных сил электрического происхождения, создаваемых полем электрона, находящегося на акцепторе. Показано, что особенности формирования поляризационного окружения акцептора можно описать при учете его локальной вязкости и упругости. Модель учитывает возможность изменения расстояния между уровнями при изменении поляризации акцептора, что может служить аналогом изменения конформационной переменной.

3. Значительная величина динамической вязкости воды в пристеночной области и внутри макромолекулы может являться причиной как сильно ее нелинейных свойств, так и резкого возрастания времен релаксации коллективных структурных перестроек РЦ.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Olson and J. P. Trornber, *Membrane Proteins in Energy Transduction* (Ed. R. A. Capaldi) (New York: Marcel Dekker: 1978), p. 279.
2. А. Б. Рубин, *Биофизика*, **2**: 468 (2000).
3. В. А. Шувалов, В. А. Климов, *Биофизика*, **32**, вып. 5: 814 (1987).
4. В. J. Clayton and R. K. Clayton, *Biochim. Biophys. Acta*, **501**: 470 (1978).
5. А. О. Goushcha, V. N. Kharkyanen, G. W. Scott, R. Alfred, and A. R. Holzwarth, *Biophysical Journal*, **79**: 1237 (2000).
6. N. I. Zakharova, M. Ya. Fabion, N. Ya. Uspenskaya, A. A. Kononenko, and A. B. Rubin, *Biokhimiya*, **46**: 1703 (1981).

7. Ю. М. Барабаш, Н. М. Березецкая, М. Т. Капустина, В. Н. Харкянен, *Биофизический вестник*, **488**, № 6: 96 (2000).
8. Ю. М. Барабаш, М. А. Заболотный, Н. И. Соколов, В. Н. Харкянен, *Биофизика*, **47**, № 6: 970 (2002).
9. M. H. Stowell, T. M. McPhillips, D. C. Rees, S. M. Soltis, E. Abresch, and G. Feher, *Science*, **276**: 812 (1997).
10. G. Katona, A. Snijder, P. Gourdon, U. Andreasson, O. Hansson, L. E. Andreasson, and R. Neutze, *Nature Structural & Molecular Biology*, **12**: 630 (2005).
11. P. J. Schulenberg and S. E. Braslawsky, *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*. Vol. 58 (Eds. A. Manddeles and P. Hess) (Bellingham: SPIE Opt. Eng. Press: 1997).
12. К. В. Шайтан, *Соросовский образовательный журнал*, № 5: 8 (1999).
13. К. В. Шайтан, *Соросовский образовательный журнал*, № 3: 55 (1999).