

Fotoindukuotų vyksmų savireguliacija ir valdymas molekulinuose nanodariniuose

Self-regulation and control of photoinduced processes in molecular nanocomplexes

Leonas Valkūnas

Molekulių Darinių Fizikos skyrius, Fizinių ir technologijos mokslų centras, Saulėtekio al. 3, 10257 Vilnius
Cheminės Fizikos institutas, Vilniaus universitetas, Saulėtekio al. 9-III, 10222 Vilnius

leonas.valkunas@ff.vu.lt

Šviesos poveikio metu organinėse medžiagose ir molekulinėse struktūrose yra generuojami eksitonai, kurie, esant tinkamoms sąlygoms, gali skilti į krūvininkų poras. Sąlygų tinkamumą nusako šiuos darinius supanti aplinka. Šiame pranešime bus aptarti kryptingi tyrimų rezultatai, leidžiantys suprasti galimus aplinkos poveikio grįžtamojo ryšio principus bei mechanizmus, atsakingus už biologinių sistemų savireguliaciją ir vykdomų biocheminių reakcijų valdymą. Pagrindiniai tyrimo objektai – tai biologinės kilmės nanodariniai – anteniniai fotosintetiniai baltyminiai kompleksai, kurių aplinka yra baltyminė terpė. Fotosintezės vyksmas prasideda pigmentams sugėrus šviesą kvantą taip vadinamuose anteniniuose šviesą surenkančiuose (angl. light-harvesting) baltymuose, iš kurių elektroninis sužadinimas yra perduodamas į specifinį baltymą - reakcijos centrą. Pastarajame vyksta krūvio atskyrimas, inicijuojantis transmembraninį protonų gradientą, reikalingą angliavandenių generavimui. Mažos apšvitos sąlygomis elektronų fotoindukuoto atskyrimo kvantinis našumas yra artimas vienetui. Tačiau didėjant šviesos intensyvumui augaluose vykstančios fotosintezės reakcijos metu yra vis sparčiau generuojamas deguonis (tai vyksta taip vadinamojoje antroje fotosistemoje), kuris, savo ruožtu sukelia pačios sistemos degradaciją. Todėl, esant didelei apšvitai, šioje sistemoje įsijungia papildomi savireguliacijos mechanizmai, kurių visuma yra vadinamas nefotocheminiu gesimu (angliškai nonphotochemical quenching - NPQ). Taigi NPQ yra ypatingas biologinėse sistemose molekulinio lygmeniu veikiančių grįžtamojo ryšio mechanizmų visuma, užtikrinanti sistemos adaptacijos galimybę. Egzistuoja keletas hipotetinių modelių: manoma, jog NPQ atsiranda dėl baltymo konformacijos pokyčių, sąlygojančių chlorofilų ar karotenoidų krūvio pernašos (angliškai charge transfer - CT) būsenų susiformavimą arba koherentinę ar nekoherentinę sužadinimo pernašą iš chlorofilų į karotenoidų molekules. Šios problemos aptarimui ir yra skirtas šis pranešimas. Aptarimui bus

pasitelkiami kryptingi eksperimentai bei teoriniai modeliai, tinkami jiems aprašyti. Naudojant kinetinės spektroskopijos, pavienių molekulių spektroskopijos, fluorescencijos indukcijos bei fluorescencijos su laikine ir spektrine skiriamąja geba (matuojant streak kamera) plačiame temperatūrų diapazone (nuo 15K iki kambario temperatūros) buvo matuojami signalai, gaunami tiek ištisoje membranoje, tiek ir atskiruose anteniniuose kompleksuose, išskirtuose iš natyvinių augalų bei specialiai paruoštų mutantų, o taip pat jų agregatai.

Eksperimentinių duomenų analizei buvo konstruojamas modelis, suformuluotas remiantis struktūriniais kompleksų duomenimis. Buvo sprendžiamos atitinkamos kinetinės lygtys, bei naudojami kvantinės chemijos metodai, siekiant pigmentinių molekulių sąvybių priklausomybių nuo aplinkos sąlygų nustatymo, bei pačių kompleksų kinetinių parametrų skaičiavimams. Gautų duomenų visuma leido nustatyti mažiausiai tris konformacines anteninių kompleksų būsenas: tai normali fluorescuojanti būsena, būsena, kurioje atsiranda CT būsenos tarp kelių chlorofilo molekulių, bei tamsinė būsena, kai sužadinimo energija yra pernešama į karotenoidą – liuteiną, arba susidaro chlorofilo ir karotenoido CT būsena. Remiantis eksperimentiniais duomenimis bei kvantcheminiais skaičiavimais pademonstruota, jog pagrindinis sužadinimo gesinimo kanalas nėra labai efektyvus, jis nekonkuruoja su sužadinimo pagavimu atvirais reakciniais centrais, kaip buvo anksčiau manoma, bet konkuruoja su gesinimo sąlygomis, esant uždariems reakciniams centrams. Iš pavienių molekulių spektroskopijos duomenų analizės seka, jog šių konfigūracinių būsenų santykis yra jautrus aplinkos rūgštingumui, o būtent šviesos poveikio metu ir yra generuojamas transmembraninis protonų gradientas.

Palyginimo tikslams taip pat nagrinėjamos ir sudėtingos molekulės bei molekuliniai agregatai. Gauti rezultatai leidžia nustatyti aplinkos poveikio grįžtamojo ryšio principus bei mechanizmus.