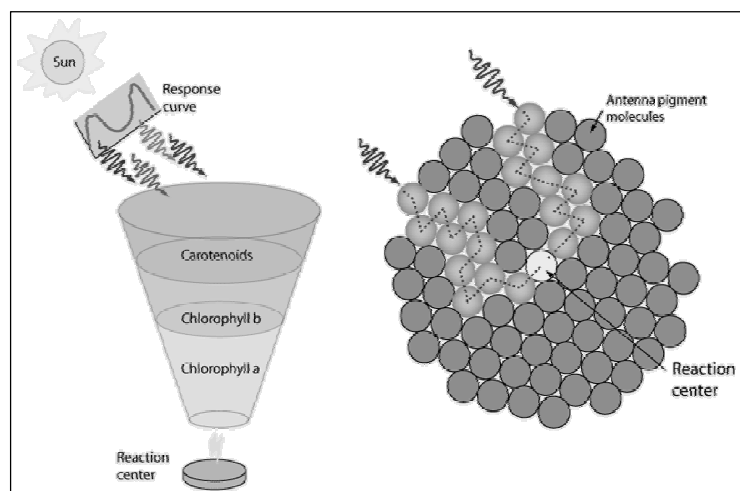


4 – Přenos energie ve FS

Petr Ilík
KBF a CRH, PřF UP

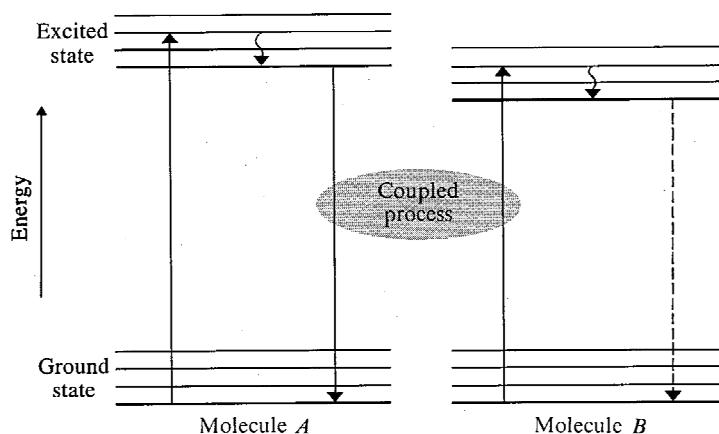
Přenos energie (excitace) do RC - 1

- 1 molekula chl je i při vysoké ozářenosti excitována max. 10x za sekundu – neefektivní pro RC
- Anténní systém s mnoha pigmenty - zvýšení účinnosti fungování RC



Přenos energie (excitace) do RC - 2

- typický přenos energie do RC: $S_1(A) \rightarrow S_1(B)$
- přenos energie po spádnicí: hladina $S_1(A)$ je výše než $S_1(B)$
- deexcitace molekuly A je spojena („coupled“) s excitací molekuly B



Mechanismus přenosu energie ve FS

- **Rezonanční přenos energie** – pohyb elektronů ve valenčních orbitalech pigmentu po absorpci (v excitovaném stavu) vede k periodické změně elektrického dipólového momentu excitované molekuly (oscilace), tyto oscilace ovlivňují pohyb elektronů ve valenčních orbitalech sousedního pigmentu – analogie absorpce světla (oscilující vektor E fotonu způsobí oscilace elektronů ve valenční sféře pigmentu) či přenos mechanických kmitů z oscilátoru na oscilátor přes pružinu

- odvození - kvantová fyzika (dipol – dipolová interakce molekul A a B) $\Rightarrow$ výsledek:

Induktivně rezonanční přenos (FRET, Förster (Fluorescence) Resonance ET)

- i na větší vzdálenosti mezi molekulami

- spin $A(B) = \text{spin } A^*(B^*) \Rightarrow S - S$ přenos

Př.: singlet-singletní přenos mezi chlorofyly dvou navazujících proteinů

Výměnně rezonanční přenos

- nutná blízkost molekul (překryv elektronových vlnových funkcí – analog chem. vazby)

- cca 10x rychlejší než Försterův přenos,

- spin $A^*(A) = \text{spin } B^*(B) \Rightarrow S - S \text{ i } T - T$ přenos

Př.: triplet-tripletní přenos energie z chl na karotenoidy uvnitř jednoho proteinu,

singlet-singletní přenos mezi chlorofyly uvnitř jednoho proteinu (např. LHC)

Försterův mechanismus přenosu energie - 1

- Rychlostní konstanta (k_T^{dd}) přenosu energie z molekuly A (donoru) na B (akceptor) (při uvažování dipól-dipólové interakce) je nepřímo úměrná 6. mocnině vzdálenosti mezi A a B (r) :

$$k_T^{dd} = k_D \left[\frac{R_0}{r} \right]^6 = \frac{1}{\tau_D^0} \left[\frac{R_0}{r} \right]^6$$

- τ_D^0 – doba života A^* bez účasti B
- R_0 – kritická (Försterova) vzdálenost (50 % pravděpodobnost přenosu energie, 50 % spontánní deaktivace A^*)

$$R_0^6 = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2\Phi_D^0}{128\pi^5 N_A n^4} \int_{\square} I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda$$

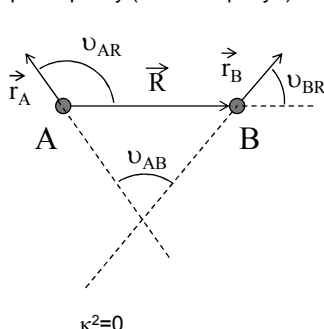
- κ - orientační faktor
- Φ_D^0 – výtěžek fluorescence A^* bez účasti B
- N_A – Avogadrova konstanta
- n – index lomu prostředí
- $I_D(\lambda)$ – normalizované emisní spektrum donoru A
- $\varepsilon_A(\lambda)$ – normalizované absorpční spektrum akceptoru B
- **nutnost překryvu $I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda)$!!!**

<http://www.mit.edu/~tokmakof/TDQMS/Notes/12.1.%20Forster.pdf>

Försterův mechanismus přenosu energie - 2

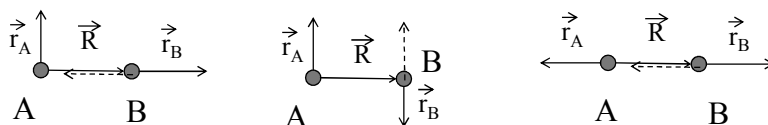
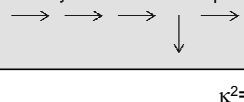
- κ - orientační faktor, κ^2 : (0,4)
- pro kapaliny (Brownův pohyb): $\kappa^2=2/3$

$$\kappa^2 = (\cos \vartheta_{AB} - 3 \cos \vartheta_{AR} \cos \vartheta_{BR})^2$$

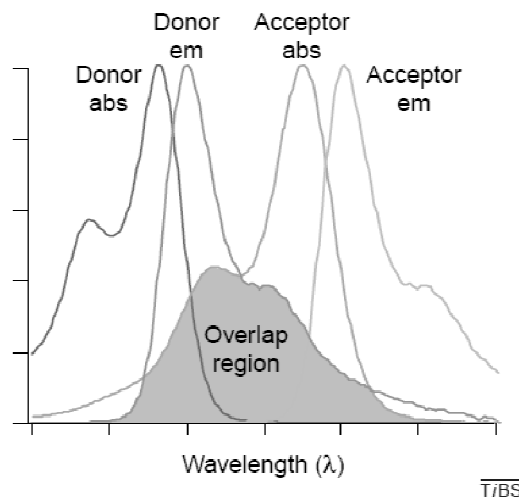


- r_A – přechodový dipólový moment molekuly A
- r_B – přechodový dipólový moment molekuly B
- R – polohový vektor B vůči A
- závislost na orientaci přechod. dip. momentů

Ventilový mechanismus přenosu:



Försterův mechanismus přenosu energie - 3



- R_0 pro org. molekuly
5 – 10 nm
- R_0 pro porfyriny:
4,5 nm (3x rozměr
porfyrinové hlavy)

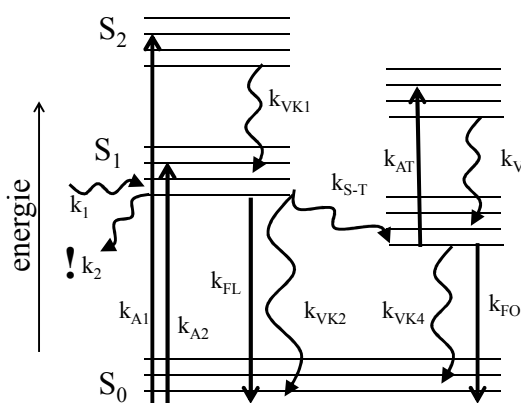
Přenos energie do RC

- přenos mezi sousedními molekulami chl *a* v anténě: $\sim 10^{-12}$ s
- deexcitace pomocí fluorescence: $\sim 10^{-8}$ s (doba života fluorescence - $\tau_F = 1.5 \cdot 10^{-8}$ s)
⇒ chl *a* může uskutečnit až 10 000 aktů přenosu excitace než se deexcituje fluorescencí

Doba nutná pro přenos excitace do RC?

- **zjednodušené schéma:** na 1 P680 (P700) připadá ~ 230 chl
⇒ jen několik set přenosů je třeba, aby se excitace dostala do RC, 100 přenosů $\sim 10^{-10}$ s
- experimentálně dokázáno, že 90 % excitací se dostane do RC za $< 10^{-9}$ s
- Pak v Jablonského schématu pro chl je rychl. konstantu k_1 (přítok en. na S_1 hladinu z chl v anténě) a k_2 (odtok en. z S_1 hladiny na chl v anténě) je 10^{10} s^{-1}
⇒ odhad kvantového výtěžku fluorescence chl *a in vivo* - $\Phi_F = k_F / (\sum k_i) \sim 0,01$ tj. 1%
- U chl v RC je však navíc nábojová separace $\sim 10^{-12}$ s (⇒ k_2 pro chl v RC – P680(700) - 10^{12} s^{-1}) ⇒ fluorescence P680(700) je zanedbatelná

Jablonského schéma en. hladin chlorofylu



chl *a* v rozp. : ~ 50% pravd. přechodu do T stavu

chl *a* *in vivo* (v proteinu) – pravd. min. ($k_2 \gg k_F, k_{S-T}$)

Efektivita červených a modrých fotonů pro FS je stejná.

Elektronové energetické hladiny:

S_0 – základní (singletní) stav

(VŠECHNY MOLEKULY KROMĚ O_2)

$S_{1(2)}$ – excitovaný (singletní) stav

$T_{1(2)}$ – excitovaný (tripletní) stav

Rychlostní konstanty pro chl *a* v org. rozpoštědle:

$k_{1(2)}$ – přenos excitace (energie) z (na) jiné molekuly ~ 0 [s^{-1}]

$k_{A1(2, T)}$ – absorpce fotonu ~ 10^{15} [s^{-1}]

k_F – fluorescence ~ $10^7 - 10^8$ [s^{-1}]

k_{VK1} – vnitřní konverze ~ 10^{13} [s^{-1}]

k_{VK2} – vnitřní konverze ~ 10^{13} [s^{-1}]

k_{FO} – fosforescence ~ 10^0 [s^{-1}]

k_{S-T} – intersystémová konv. ~ 10^8 [s^{-1}]

Přenos energie *in vivo*

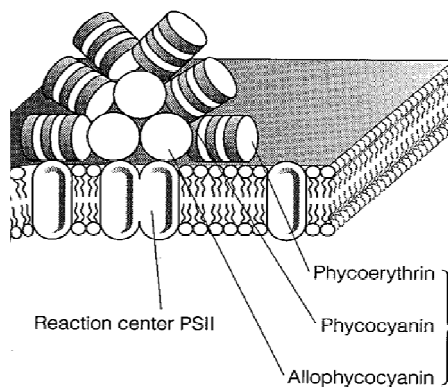
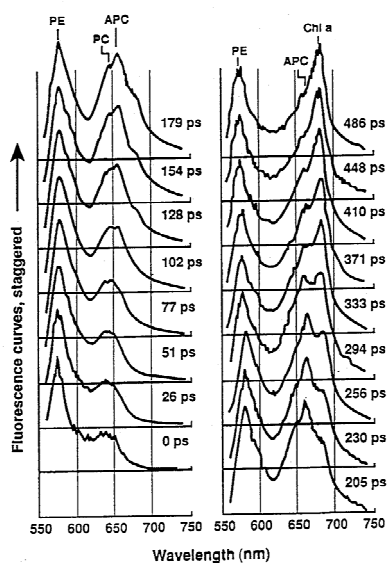


Fig. 10. Cascade of excitation energy transfer in picosecond time domain from PE (phycoerythrin) to PC (phycocyanin) to APC (allophycocyanin) to Chl *a* in the red alga *Porphyridium cruentum* after excitation with a 6 ps 540 nm flash. The vertical lines mark the maximum of fluorescence of various pigments. The time sequence starts at the bottom of the left, and, then again at the bottom of the right graph. Data from Yamazaki *et al.* (1984).