

FOTOINDUKUOTŲ VYKSMŲ SAVIREGULIACIJA IR VALDYMAS MOLEKULINIUISE NANODARINIUISE

Leonas Valkūnas

Molekuliųjų Darinių Fizikos Skyrius, Fizinių ir Technologijos Mokslų Centras,
Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius, Lithuania
leonas.valkunas@ftmc.lt

Šviesos poveikio metu organinėse medžiagose ir molekulinėse struktūrose yra generuojami eksitonai, kurie, esant tinkamoms sąlygoms, gali stimuliuoti tolimesnius šviesa vykšiai. 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 šviesos kvantą taip vadinamuose anteniniuose šviesą surenkančiuose (angl. light-harvesting) baltymuose, iš kurių elektroninis sužadimas 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 antrojoje 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 molekuliniu lygmeniu veikiančių grįžtamojo ryšio mechanizmų visuma, užtikrinanti sistemos adaptacijos galimybę. Sprendžiant šią problemą mūsų laboratorijoje buvo atliekami kryptingi eksperimentai bei vystomi atitinkami teoriniai modeliai. Naudojant kinetinės spektroskopijos, pavieniųjų 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 fotosintetinėse membranose, tiek ir atskiruose anteniniuose kompleksuose, išskirtuose iš natyviųjų 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 sužadavimo energija yra pernešama į karotenoidą – liuteiną.

Aplinkos poveikis sistemos ypatumams yra nagrinėjamas, siekiant aprašyti eksitoninių būsenų spektrus bei jų dinamiką. Nagrinėjamų sistemų spektrinės savybės yra sietinos su chlorofilais ir karotinoidais. Tad taip pat buvo vystomi modeliai, leidžiantys suprasti aplinkos poveikį karotinoidų spektriniam ypatumams.