

УДК 539.196

ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ОРГАНИЗАЦИИ СВЕТСОБИРАЮЩИХ УСТРОЙСТВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ И СКОРОСТЬ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ: ВЕРОЯТНОСТНЫЙ АНАЛИЗ

А.С. Белов, В.В. Еремин

(кафедра физической химии; e-mail: vadim@educ.chem.msu.ru)

Высокая эффективность природных фотоаккумулирующих систем основана на оптимальной организации отдельных фрагментов фотоантенн – каротиноидов и порфиринов. Для анализа скорости и эффективности переноса энергии внутри антенн, а также между фотоантеннами и реакционным центром использован вероятностный подход. Исследована зависимость эффективности и скорости переноса от пространственной организации антенны. Наиболее эффективными антеннами оказались те, в которых максимальное число светочувствительных элементов контактирует непосредственно с приемником, а взаимодействие с соседями сведено к минимуму. В порядке уменьшения эффективности рассмотренные типы антенн можно расположить в следующий ряд: параллельная, кольцевая, сферическая, кластерная, последовательная. Получены явные выражения для зависимости средней длины цепи переноса и доли достигшей реакционного центра энергии от числа светочувствительных элементов и эффективности элементарного акта переноса. При анализе учтены такие факторы, как пространственное расположение светочувствительных элементов и устойчивость фотоантенны к повреждению элементов и контактов между ними.

Фотосинтез является главным источником энергии в биосфере. Несмотря на разнообразие строения и функций фотоаккумулирующих систем, они обладают рядом общих свойств: большинство из них является мембранными белками, включающими набор фотоантенн, окружающих реакционный центр. Фотоантенны ответственны за поглощение света и перенос электронного возбуждения к специальной паре хлорофиллов в реакционном центре, где происходит разделение заряда, инициирующее дальнейшие окислительно-восстановительные реакции.

Динамика процессов переноса и преобразования энергии электронного возбуждения в природных фотосинтетических устройствах вызывает интерес исследователей на протяжении многих лет [1, 2]. С помощью рентгеноструктурных исследований удалось определить пространственную структуру фотоантенн ряда бактерий [3, 4]. В основе всех фотоантенн лежит сеть взаимодействующих между собой пигментов (порфиринов), которые соединены с другими пигментами (каротиноидами), увеличивающими спектральный диапазон поглощаемого света. Эта сеть обычно имеет кольцевое строение [5], однако число колец, их состав и взаимное расположение различаются у разных бактерий. В связи с этим возникает вопрос о влиянии строения фотоантенны на свойства светособирающего устройства – скорость и кванто-

вый выход переноса энергии от фотоантенны к реакционному центру.

В последнее время активно ведутся работы по созданию искусственных фотосинтетических устройств [6, 7], в том числе на основе иерархических молекулярных систем – дендримеров [8, 9]. Если разнообразие естественных фотосистем ограничено задачами, поставленными природой [10], то фантазия химиков-синтетиков не знает предела, поэтому искусственные устройства весьма многообразны [11–13].

Для анализа динамики переноса энергии в фотосинтетических устройствах используют разные подходы в зависимости от характерных времен процесса. Значения скорости переноса энергии между элементами фотосистемы существенно различаются. В то время как перенос энергии с каротиноида на порфирин протекает за времена, не превышающие нескольких сотен фемтосекунд, передача энергии между порфиринами длится несколько пикосекунд, а между двумя антеннами – несколько десятков пикосекунд [5, 14]. Это позволяет характеризовать перенос энергии с каротиноида на порфирин как когерентный. Перенос между антеннами некогерентен, что вкуче с чрезвычайной сложностью биологических систем оправдывает использование классических и полуклассических подходов к его описанию.

Первые попытки описать динамику переноса энергии в фотосистемах предпринимались на основе теории Ферстера [15], рассматривающей перенос энергии как некогерентный процесс. Применение теории Ферстера к переносу энергии в небольших системах дает результаты, хорошо согласующиеся с экспериментом, поэтому ее используют и для качественного, и для полуколичественного рассмотрения больших систем. Кинетический подход к анализу переноса энергии в фотосистемах основан на решении основного кинетического уравнения, структура которого определяется архитектурой фотосистемы, а константы скорости рассчитываются по теории Ферстера [16–18]. Аналогичный подход использован для модельных систем [11, 12] с той разницей, что в этих работах константы скорости используются как параметры модели.

Более совершенные способы описания переноса энергии в фотосистемах основаны на построении тем или иным способом эффективного гамильтониана системы порфиринов [13, 19–24]. Его определяют либо эмпирически, согласуя матричные элементы со спектральными характеристиками, либо *ab initio*. Собственные значения этого гамильтониана определяют временные характеристики переноса энергии. В рамках такого подхода удается представить матричные элементы гамильтониана функциями геометрических параметров антенны, благодаря чему возможно проанализировать влияние строения антенны на характеристики процесса переноса энергии [5, 24]. Для учета диссипации энергии в белковое окружение применяют теорию матрицы плотности [19].

В данной работе мы используем предельно упрощенный подход, в котором перенос энергии рассматривается как случайное блуждание по цепи связанных между собой элементов [12, 25]. При кажущейся простоте этот подход позволяет найти однозначную связь между скоростью и эффективностью переноса энергии, с одной стороны, и наиболее общими свойствами структуры фотосистемы – с другой. Он позволяет также решить вопрос об оптимальной организации светочувствительных элементов в фотосистеме. Поскольку перенос энергии вдоль антенны происходит с диссипацией, тип организации антенны оказывает существенное влияние на то, какая доля энергии фотона достигнет приемника, т.е. на квантовый выход.

Описание модели

Энергетические характеристики элементов фотосистемы таковы, что перенос возбуждения между порфиринами в пределах одной антенны является обратимым, а с антенны на реакционный центр – необра-

тимым. По этой причине естественно называть реакционный центр приемником энергии. Антенные порфирины в дальнейшем будут именоваться светочувствительными элементами (СЧЭ). Порфирины будем называть соседними, если между ними возможен перенос энергии. Поскольку поглощение фотона возбуждает лишь один СЧЭ, то в начальный момент времени вся энергия возбуждения содержится лишь в нем. Будем говорить, что заселенность данного СЧЭ равна 1. Для учета диссипации энергии будем считать, что каждый акт переноса энергии между любыми соседними СЧЭ происходит мгновенно с эффективностью p , а доля энергии, равная $(1 - p)$, рассеивается. Перенос энергии с данного СЧЭ на все соседние происходит с равной вероятностью, поэтому можно записать, что заселенность Q данного СЧЭ после $(i + 1)$ -го акта переноса равна:

$$Q_{i+1} = p \sum_{\substack{\text{соседние} \\ \text{СЧЭ}}} \frac{q_i}{n_i} - Q_i, \quad (1)$$

где q_i – заселенности соседей данного элемента, n_i – число соседей у каждого из этих элементов. То, что энергия данного СЧЭ переносится равномерно на все соседние СЧЭ, эквивалентно суммированию по всем неразветвленным путям переноса энергии с учетом их статистического веса. Таким образом, весь процесс переноса энергии на приемник можно представить суммированием по всем ведущим к нему маршрутам переноса. Тогда доля энергии, дошедшая до приемника, будет равна

$$Q = \sum_{N=N_{\min}}^{\infty} p^N \sum_{j=1}^{j_{\max}} \left(\prod_{n=1}^N \theta_{j,n} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где N – длина маршрута, θ_n – число соседей у СЧЭ с номером n , встречающегося на данном маршруте, j – номер маршрута с длиной N . Величина Q определена только при указании первоначально возбужденного СЧЭ, поэтому необходимо определить также эффективность, усредненную по всей антенне. Возбуждение каждого СЧЭ в антенне равновероятно, поэтому средняя эффективность $\langle Q \rangle$ будет определяться выражением

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M Q_i, \quad (2)$$

где Q_i – эффективность при возбуждении СЧЭ с номером i , M – общее число СЧЭ.

Кроме эффективности переноса энергии большое значение для характеристики фотосистемы имеет скорость этого процесса. Она зависит от двух основных факторов: пространственной организации антенны и скорости элементарного акта переноса между двумя СЧЭ. Второй фактор является отражением природы СЧЭ, поэтому далее он обсуждаться не будет. Для характеристики временной эффективности антенны с определенным строением введем два параметра: минимальную $L_{\text{мин}}$ и среднюю \bar{L} длину маршрута. Первую определим как минимальное количество элементарных актов переноса энергии, необходимых для того, чтобы хотя бы малая часть энергии попала в приемник. Средняя длина маршрута представляет собой сумму длин маршрутов, взятых с весами, пропорциональными энергиям, передающимся по этим маршрутам:

$$\bar{L} = \frac{\sum_{N=N_{\text{мин}}}^{\infty} p^N N \sum_{j=1}^j \left(\prod_{n=1}^N \theta_{j,n} \right)^{-1}}{\sum_{N=N_{\text{мин}}}^{\infty} p^N \sum_{j=1}^j \left(\prod_{n=1}^N \theta_{j,n} \right)^{-1}}. \quad (4)$$

Величины $L_{\text{мин}}$ и \bar{L} определены для конкретных первоначально возбужденных СЧЭ. Целесообразно ввести также соответствующие длины, усредненные по всей антенне ($\langle L_{\text{мин}} \rangle$ и $\langle \bar{L} \rangle$).

Из-за различия в природе СЧЭ и приемника возможна такая ситуация, что эффективности элементарных актов переноса энергии между двумя СЧЭ и между СЧЭ и приемником отличаются (в дальнейшем они будут обозначаться p и P соответственно). Это обстоятельство влияет на эффективность функционирования всей антенны в целом. Для анализа этого влияния можно применить вышеописанный подход. Заметим, что для любого маршрута перенос энергии между СЧЭ и приемником происходит один раз. Это значит, что в каждом слагаемом уравнения (2) множитель p^N заменится на $p^{N-1} P$. Таким образом, уточненная формула для определения эффективности антенны будет отличаться от уравнения (2) лишь наличием множителя P/p перед знаком суммы. Величи-

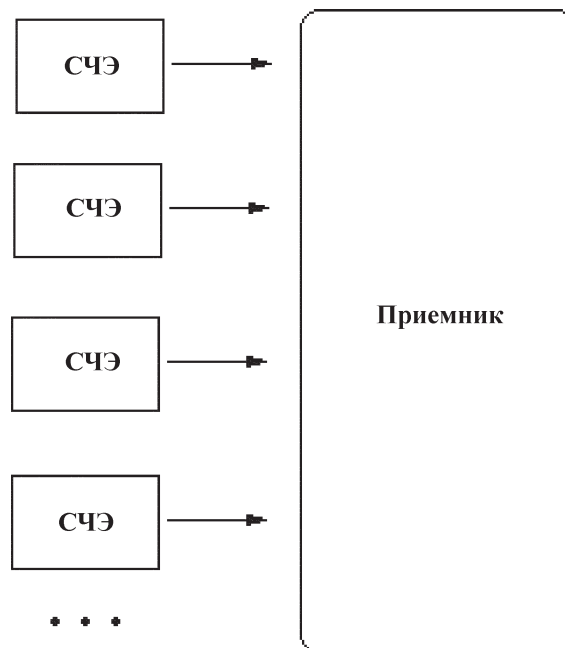


Рис. 1. Параллельная организация антенны

ны $L_{\text{мин}}$ и $\langle L_{\text{мин}} \rangle$ от величин p и P , очевидно, вообще не зависят, а определяются только строением антенны. Не зависят от этих параметров и величины \bar{L} и $\langle \bar{L} \rangle$, поскольку для их определения числитель и знаменатель в уравнении (4) должны быть умножены на одну и ту же величину P/p . Эти рассуждения позволяют упростить дальнейшие выкладки.

Различные типы организации антенн

Тип 1. Параллельная организация

При такой организации возбуждение любого СЧЭ приведет к одному и тому же результату: приемника достигнет доля энергии кванта света, равная P , а $(1 - P)$ рассеется. Средняя и минимальная длина маршрутов в этом случае равна единице (рис. 1).

$$\begin{aligned} Q_m &= \langle Q \rangle = P, \\ L_{\text{мин}} &= \bar{L} = \langle L_{\text{мин}} \rangle = \langle L \rangle = 1. \end{aligned} \quad (5)$$

Тип 2. Последовательная организация

Пусть цепь содержит бесконечное число СЧЭ (тогда каждый СЧЭ будет иметь по два соседа), а их нумерация начинается от приемника (рис. 2). Если

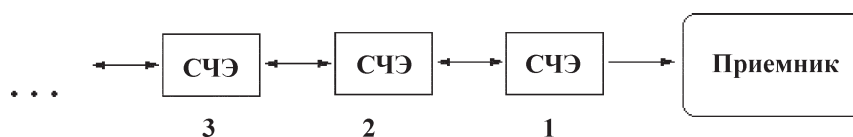


Рис. 2. Последовательная организация антенны

фотон вызывает возбуждение СЧЭ с номером m , то по формуле (2) конечная заселенность приемника окажется равной

$$Q_m = P \sum_{i=0}^{\infty} p^{m+2i-1} 2^{-m-2i} v(m, i), \quad (6)$$

где $v(m, i)$ – количество маршрутов с длиной $(m + 2i)$. Эта величина обладает следующими свойствами:

$$\begin{aligned} v(m, 0) &= 1, \\ v(m, 1) &= m, \\ v(m, i) &= v(m + 1, i - 1) + v(m - 1, i). \end{aligned} \quad (7)$$

С их помощью можно показать, что

$$v(m, i) = m \frac{(m + 2i - 1)!}{i!(m + i)!}. \quad (8)$$

Тогда конечная заселенность приемника в соответствии с формулой (6) составит

$$Q_m = \frac{P}{p} \left(\frac{p}{1 + \sqrt{1 - p^2}} \right)^m. \quad (9)$$

Если число СЧЭ в такой антенне конечно, то формула (9) перестает быть справедливой. К сожалению, авторам не удалось найти аналитическое выражение для Q_m в случае конечной антенны. Однако проведенные численные оценки позволяют утверждать, что значения эффективности Q_m для конечной и бесконечной антенн практически равны друг другу, если число элементов превышает 20, и первоначально возбужденный СЧЭ находится не ближе, чем через 5 СЧЭ от последнего элемента конечной антенны. По этой причине дальнейший анализ свойств последовательной антенны будет проводиться на основе выражения (9).

Средневзвешенная по всем СЧЭ эффективность антенны в соответствии с формулой (3) будет равна

$$\begin{aligned} \langle Q \rangle &= \frac{\sum_{i=1}^M Q_i}{M} = \frac{P}{p} \frac{\sum_{i=1}^M \left(\frac{p}{1 + \sqrt{1 - p^2}} \right)^i}{M} = \\ &= \frac{P}{M(1 + \sqrt{1 - p^2} - p)} \left(1 - \left(\frac{p}{1 + \sqrt{1 - p^2}} \right)^M \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Минимальная длина маршрута L_{\min} при возбуждении элемента с номером m равна, очевидно, m . Тогда

$$\langle L_{\min} \rangle = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M m = \frac{M + 1}{2}. \quad (11)$$

Средняя длина маршрута определяется формулой (4):

$$\begin{aligned} \bar{L} &= \frac{\sum_{i=0}^{\infty} p^{m+2i} 2^{-m-2i} m \frac{(m + 2i - 1)!}{i!(m + i)!} (m + 2i)}{\sum_{i=0}^{\infty} p^{m+2i} 2^{-m-2i} m \frac{(m + 2i - 1)!}{i!(m + i)!}} = \\ &= \frac{m}{\sqrt{1 - p^2}}. \end{aligned} \quad (12)$$

Это значит, что среднюю длину по всей антенне можно определить по формуле:

$$\langle \bar{L} \rangle = \frac{1}{M \sqrt{1 - p^2}} \sum_{m=1}^M m = \frac{M + 1}{2 \sqrt{1 - p^2}}. \quad (13)$$

Тип 3. Кластерная организация

Этот тип возможен только в искусственных фотосистемах, в природе он не реализуется из-за геометрических ограничений – размеры порфиринов слишком велики для организации кластера (рис. 3).

В кластере возможны переносы энергии как между любыми двумя СЧЭ, так и между любым СЧЭ и приемником. Предположим, что кластер содержит M элементов. Характерной особенностью данного типа организации является то, что возбуждение любого элемента приводит к одному и тому же конечному результату. Расчеты, аналогичные предыдущим, позволяют получить следующие результаты. При воз-

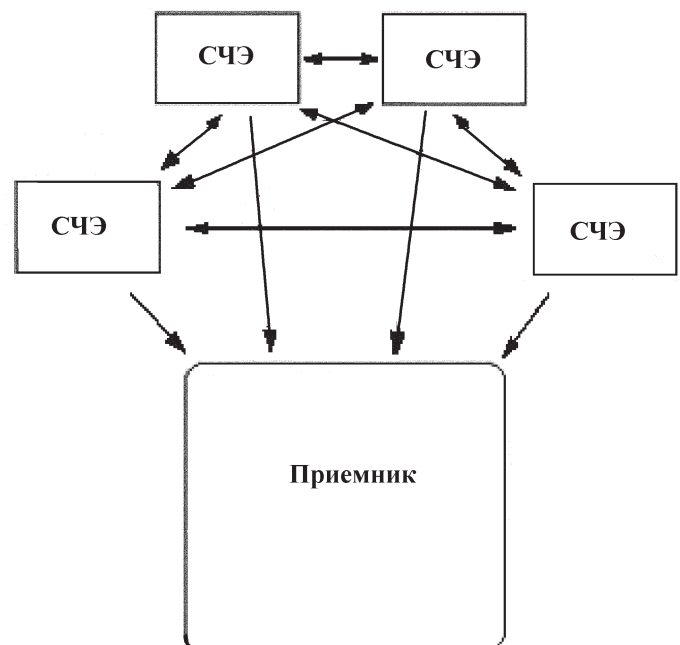


Рис. 3. Кластерная организация антенны

буждении одного СЧЭ (любого!) до приемника дойдет доля энергии, равная:

$$Q = P \sum_{i=0}^{\infty} p^i M^{-1-i} \mu(i), \quad (14)$$

где $\mu(i)$ – число маршрутов длины $(i+1)$, которое не зависит от номера m первоначально возбужденного СЧЭ. Из архитектуры антенны следует, что

$$\mu(i) = (M - 1)^i, \quad (15)$$

тогда

$$\begin{aligned} Q &= P \sum_{i=0}^{\infty} p^i M^{-1-i} \mu(i) = \\ &= P \sum_{i=0}^{\infty} p^i M^{-1-i} (M - 1)^i = \frac{P}{M} \frac{1}{1 - \frac{p(M - 1)}{M}} = \\ &= \frac{P}{M - pM + p}. \end{aligned} \quad (16)$$

Средняя эффективность антенны равна Q .

Как и в случае с параллельной организацией, минимальная длина маршрута равна 1:

$$L_{\min} = \langle L_{\min} \rangle = 1. \quad (17)$$

Средняя длина маршрута одинакова для всех СЧЭ и в соответствии с формулой (4) равна:

$$\begin{aligned} \bar{L} = \langle \bar{L} \rangle &= \frac{P \sum_{i=0}^{\infty} p^i M^{-1-i} (M - 1)^i (i + 1)}{P \sum_{i=0}^{\infty} p^i M^{-1-i} (M - 1)^i} = \\ &= \frac{M}{M(1 - p) + p}. \end{aligned} \quad (18)$$

Тип 4. Кольцевая организация

Этот тип антенн (рис. 4) наиболее характерен для природных фотосистем. Как и в случае кластера, в кольцевой антенне все СЧЭ равноправны. Выкладки, аналогичные приведенным выше, позволяют получить:

$$Q = P \sum_{i=0}^{\infty} p^i 3^{-1-i} \mu(i), \quad (19)$$

где $\mu(i)$ – число маршрутов длины $i+1$.

Для расчета $\mu(i)$ заметим, что $\mu(i) = 2\mu(i-1)$ и $\mu(0) = 1$. Отсюда следует, что

$$\mu(i) = 2^i, \quad (20)$$

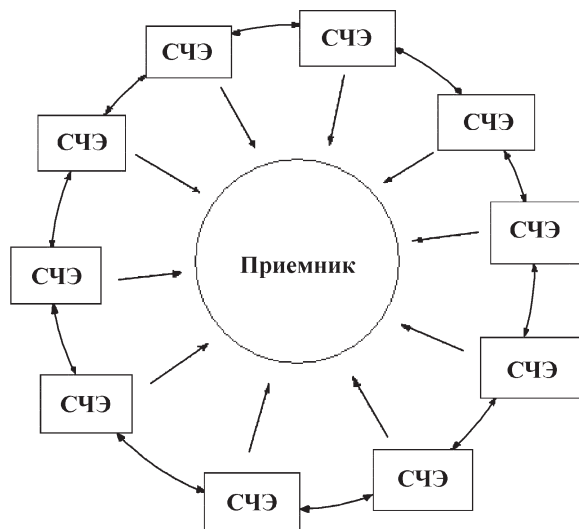


Рис. 4. Кольцевая организация антенны

$$Q = \langle Q \rangle = \frac{P}{3 - 2p}. \quad (21)$$

Как и в предыдущем случае,

$$L_{\min} = \langle L_{\min} \rangle = 1. \quad (22)$$

С помощью формулы (4) можно получить:

$$\bar{L} = \langle \bar{L} \rangle = \frac{P \sum_{i=0}^{\infty} p^i 3^{-1-i} 2^i (i + 1)}{P \sum_{i=0}^{\infty} p^i 3^{-1-i} 2^i} = \frac{3}{3 - 2p}. \quad (23)$$

Близким аналогом кольцевой организации является сферическая. Если расположение СЧЭ вокруг приемника аналогично расположению атомов углерода в фуллерене и каждый СЧЭ имеет по три соседа, то можно получить следующий результат:

$$Q = \langle Q \rangle = \frac{P}{4 - 3p},$$

$$L_{\min} = \langle L_{\min} \rangle = 1,$$

$$\bar{L} = \langle \bar{L} \rangle = \frac{4}{4 - 3p}. \quad (24)$$

Результаты и их обсуждение

Проведенный вероятностный анализ динамики переноса энергии в фотосистемах с разным строением позволяет охарактеризовать ее несколькими величинами, среди которых наибольшее значение имеют эф-

Сравнительные характеристики антенн с различной организацией

Тип организации антенны	Число СЧЭ	Средняя эффективность антенны $\langle Q \rangle$	Средняя длина цепи переноса $\langle \bar{L} \rangle$
Параллельная	M	P	1
Последовательная	M	$\frac{P}{M \left(1 + \sqrt{1-p^2} - p \right)} \left(1 - \left(\frac{p}{1 + \sqrt{1-p^2}} \right)^M \right)$	$\frac{M+1}{2\sqrt{1-p^2}}$
Кластерная	M	$\frac{P}{M(1-p)+p}$	$\frac{M}{M(1-p)+p}$
Кольцевая	M	$\frac{P}{3-2p}$	$\frac{3}{3-2p}$
Сферическая	M	$\frac{P}{4-3p}$	$\frac{4}{4-3p}$

эффективность и длина маршрута, усредненные по всей антенне – $\langle Q \rangle$ и $\langle \bar{L} \rangle$ соответственно. Для удобства результаты сведены в таблицу.

Вероятностный анализ переноса энергии показал, что пространственная организация антенны существенным образом влияет на его эффективность и скорость. В подтверждение интуитивным соображениям, наиболее эффективными антеннами оказались те в которых максимальное число СЧЭ непосредственно контактируют с приемником, а взаимодействие с соседями сведено к минимуму. В порядке уменьшения эффективности рассмотренные типы антенн можно расположить в следующий ряд: параллельная, кольцевая, сферическая, кластерная, последовательная. Недостаток последовательной организации, несвойственный другим типам, состоит еще и в том, что эффективность такой антенны резко падает при повреждении всего одного контакта между двумя СЧЭ и становится нулевой при разрушении связи между первым СЧЭ и приемником. Другие структуры более устойчивы к повреждениям. Так, разрушение даже трех любых контактов в сферической структуре не выключает ни один из СЧЭ из процесса аккумуляции энергии. Наиболее устойчивой к деструкции структурой является, очевидно, кластер.

Большое влияние на эффективность последовательной антенны оказывает еще и вероятность переноса

энергии между двумя СЧЭ. Действительно, при параметре p , достаточно близком к единице, разложение в ряд Тейлора вблизи $p = 1$ дает:

$$\langle Q \rangle = \frac{P}{M \left(1 + \sqrt{1-p^2} - p \right)} \left(1 - \left(\frac{p}{1 + \sqrt{1-p^2}} \right)^M \right) \approx \frac{P}{p} \left(1 - \frac{M+1}{\sqrt{2}} \sqrt{1-p} \right), \quad (25)$$

т.е. отклонение эффективности от максимальной пропорционально $\sqrt{1-p}$, в то время как для остальных типов антенн оно пропорционально $(1-p)$. Таким образом, при конструировании антенны предпочтение следует отдать параллельному способу организации СЧЭ. Однако стоит учитывать тот факт, что параллельное расположение большого числа СЧЭ вокруг одного приемника неизбежно приведет к их взаимодействию и изменению типа организации структуры. Однако использование большого числа СЧЭ необходимо для эффективного поглощения и преобразования света. Чтобы разрешить это противоречие, нужно либо уменьшить размер приемников, либо использовать сферический тип организации СЧЭ, несколько проиграв в эффективности переноса, но при этом значительно выиграв в эффек-

тивности поглощения за счет большой элементности сферической поверхности.

Природные фотоантенны имеют в основном организацию кольцевого типа. Так, антенна LH1 фотожелезки пурпурных бактерий имеет вид кольца, состоящего из 32 порфириновых фрагментов [5]. Антенна фотосинтезирующего комплекса цианобактерий по своей структуре занимает некоторое промежуточное положение между кластером и кольцом и состоит из 96 порфириновых колец [24]. Общее же число порфи-

риновых фрагментов, приходящихся на один реакционный центр, колеблется от 50 до нескольких сотен. Несмотря на большие размеры фотосинтезирующих комплексов, суммарный квантовый выход фотопроцесса колеблется от 80 до 95% [5]. Этот факт говорит о чрезвычайно высокой эффективности элементарного акта переноса энергии в биологических системах. Так, чтобы антенна LH I [5] имела эффективность 80% в соответствии с выражением (21) должно быть $P = p = 0,923$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-32921) и Федерального агентства по науке и инновациям (проект № 02.442.11.7415).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Duysens L.N.M.* // Nature. 1951. **8**. P. 548.
2. *Pearlstein R.M.* // Photosynth. Res. 2002. **73**. P. 119.
3. *McDermott G., Prince S.M., Freer A.A., Hawthornthwaite-Lawless A.M., Papiz M.Z., Cogdell R.J., Isaacs N.W.* // Nature. 1995. **374**. P. 517.
4. *Koepke J., Hu X., Muenke C., Schulten K., Michel H.* // Structure. 1996. **4**. P. 581.
5. *Ritz T., Park S., Schulten K.* // J. Phys. Chem. B. 2001. **105**. P. 8259.
6. *Guldi D.M.* // Chem. Soc. Rev. 2002. **31**. P. 22.
7. *Campagna S., Di Pietro C., Loiseau F., Maubert B., McClenaghan N., Passalacqua R., Puntoriero F., Ricevuto V., Serroni S.* // Coord. Chem. Rev. 2002. **229**. P. 67.
8. *Bosman A.W., Janssen H.M., Meijer E.W.* // Chem. Rev. 1999. **99**. P. 1665.
9. *Grayson S.M., Frechet J.M.J.* // Chem. Rev. 2001. **101**. P. 3819.
10. *Law C.J., Cogdell R.J., Trissl H.-W.* // Photosynth. Res. 1997. **52**. P. 157.
11. *Holcomb C.T., Knox R.S.* // Photosynth. Res. 1996. **50**. P. 117.
12. *Bentz J.L., Hosseini F.N., Kozak J.J.* // Chem. Phys. Lett. 2003. **370**. P. 319.
13. *Harigaya K.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. **1**. P. 1687.
14. *Holt N.E., Kennis J.T.M., Dall'Osto L., Bassi R., Fleming G.R.* // Chem. Phys. Lett. 2003. **379**. P. 305.
15. *Forster T.* // Naturwissenschaften. 1946. **33**. P. 166.
16. *Pullerits T., Freiberg A.* // Biophys. J. 1992. **63**. P. 879.
17. *Pearlstein R.* // J. Lumin. 1992. **51**. P. 139.
18. *Borisov A.Y., Sidorin Y.M.* // Bioelectrochemistry. 2003. **59**. P. 113.
19. *Sundstrom V., Pullerits T.* // J. Phys. Chem. B. 1999. **103**. P. 2327.
20. *Hu X., Ritz T., Damjanovic A., Schulten K.* // J. Phys. Chem. B. 1997. **101**. P. 3854.
21. *Hu X., Schulten K.* // J. Phys. Chem. B. 1998. **102**. P. 7640.
22. *Sumi H.* // J. Phys. Chem. B. 1999. **103**. P. 252.
23. *Mukai K., Abe S., Sumi H.* // J. Phys. Chem. B. 1999. **103**. P. 6096.
24. *Sener M.K., Lu D., Ritz T., Park S., Fromme P., Schulten K.* // J. Phys. Chem. B. 2002. **106**. P. 7948.
25. *Argyarakis P., Kopelman R.* // Chem. Phys. 2000. **261**. P. 391.

Поступила в редакцию 29.11.07

THE INFLUENCE OF ARCHITECTURE OF THE LIGHT-HARVESTING ANTENNAS ON THE EFFICIENCY AND RATE OF ENERGY TRANSFER: THE PROBABILITY ANALYSIS

A.S. Belov, V.V. Eryomin

(Division of Physical Chemistry)

The high efficiency of natural light-harvesting systems is based on the optimal organization of various parts of photosynthetic antenna – carotenoids and porphyrins. The rate and efficiency of energy transfer inside the antenna and between antenna and reaction center were studied using probability analysis. The dependence of rate and efficiency on antenna architecture was displayed. In the most effective antennas the maximum possible number of photosensitive elements directly contact to the reaction center, and the interaction between the elements is small. The efficiency of various types of antennas reduces in the following order: parallel, ring, spherical, cluster, sequential. The closed-form expressions for the average length of transfer route and the fraction of energy received by reaction center were derived for all considered types of antennas. The spatial arrangement photosensitive elements and the resistance of antenna to damage of individual elements were taken into account.