

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ОТ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК К ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИМ РЕАКЦИОННЫМ ЦЕНТРАМ *Rhodobacter sphaeroides* В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 100–310 К

© 2018 г. П.М. Красильников, Е.П. Лукашев, П.П. Нокс,
Н.Х. Сейфуллина, А.Б. Рубин

*Биологический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1/12*

E-mail: krasilnikov@biophys.msu.ru

Поступила в редакцию 26.06.18 г.

Экспериментально исследована температурная зависимость эффективности миграции энергии от квантовых точек CdSe/CdS/ZnS с полимерным покрытием, содержащим терминальные карбоксильные группы, на реакционные центры пурпурных бактерий *Rb. sphaeroides*. Установлено, что эта эффективность остается практически постоянной при повышении температуры от 100 до ~230 К, однако при дальнейшем росте температуры до 310 К она снижается в два–три раза. Предложен возможный механизм такой температурной зависимости, основанный на общих представлениях об активационном характере интенсификации молекулярного движения. В рамках этих представлений проведен анализ зависимости от температуры величин параметров, влияющих по теории Фёрстера на эффективность переноса энергии. Показано, что основной вклад в наблюдаемую экспериментальную зависимость вносит изменение величины квантового выхода флуоресценции квантовых точек, а дополнительный вклад могут внести диффузионные процессы и эффекты структурных изменений.

Ключевые слова: фотосинтетический реакционный центр, квантовые точки, миграция энергии, квантовый выход, температурная зависимость.

DOI: 10.1134/S000630291806008X

Флуоресцентные полупроводниковые квантовые точки (КТ) обладают рядом важных оптических характеристик с точки зрения использования их в качестве эффективного акцептора световой энергии: очень высокий коэффициент экстинкции, большое сечение поглощения, широкий спектр поглощения, узкая полоса флуоресценции. Такие уникальные физические свойства КТ и возможность конъюгирования с другими молекулами позволяет рассматривать их в качестве важного элемента современных биомедицинских и нанотехнологических устройств [1–3]. Одним из направлений является создание прототипов новых эффективных фотопреобразователей, использующих в качестве конструктивных компонентов КТ и природные макромолекулярные фоточувствительные комплексы, в частности, фотосинтетические реакционные центры (РЦ) растений и бактерий. При этом одним из актуальных вопросов,

встающих при проектировании таких гибридных систем, является вопрос стабильности и эффективности их функционирования в различных условиях эксплуатации. Такая стабильность может быть повышена, в частности, созданием активных высушенных пленочных образцов, включением гибридных фотопреобразующих комплексов в различные органические матрицы (поливиниловый спирт, трегалоза и т.п.), липосомальные препараты [4,5]. Одним из широко варьируемых факторов внешней среды при эксплуатации искусственных фотопреобразующих устройств является температура. Сами по себе квантовые точки – это высокостабильные структуры. Фотосинтетические РЦ также сохраняют на 100% квантовую эффективность фоторазделения зарядов в диапазоне от комнатных до криогенных температур [6]. Вместе с тем эффективность переноса энергии от КТ к РЦ в таком широком температурном диапазоне ранее не исследовалась. Это и явилось предметом изучения данной работы.

Сокращения: КТ – квантовые точки, РЦ – фотосинтетический реакционный центр, FRET – фёрстеровский (резонансный) механизм переноса энергии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Клетки пурпурных бактерий *Rhodobacter (Rb.) sphaeroides* разрушали с помощью ультразвукового дезинтегратора. Отделяемые центрифугированием хроматофоры инкубировали в течение 30 мин при 4°C в 0,01 М натрий-фосфатном буфере, pH 7,0, содержащем 0,5% цвиттерионного детергента лаурилдиметиламинооксида. Затем их центрифугировали при 144000 g в течение 90 мин при 4°C. Фракцию РЦ, содержащуюся в надосадочной жидкости, отделяли хроматографией на колонке с оксиапатитом, как описано в работе [7]. Концентрация получаемых РЦ, ресуспендированных в 0,01 М натрий-фосфатном буфере, pH 7,0, содержащем 0,05% лаурилдиметиламинооксида, составляла ≈ 45 мкМ.

В качестве КТ использовали нанокристаллы CdSe/CdS/ZnS, функционализированные гидрофильным полимерным покрытием с терминальными карбоксильными COOH-группами, несущими отрицательный заряд (PT-типе, «Руснаотех», Дубна). КТ имели максимум люминесценции при 580 нм.

Спектры поглощения регистрировали с помощью модифицированного спектрофотометра Hitachi-557 (Япония) с криостатом, позволяющим плавно изменять температуру образца в интервале от комнатной до температуры жидкого азота.

Флуоресцентные измерения проводили на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (HORIBA Jobin Yvon Inc., Франция). Время жизни флуоресценции регистрировали с помощью приставки TCSPC (Time Correlated Single Photon Counting) при возбуждении импульсным светодиодом NanoLED (HORIBA Scientific, Япония) с длиной волны излучения 390 нм и полушириной импульса 0,8 нс. Образцы, помещаемые в кюветное отделение сконструированного в лаборатории криостата, замораживали с помощью жидкого азота в темноте до 100 К. Затем температуру повышали с шагом 10°C и в каждой температурной точке проводили измерение спектра флуоресценции и времени жизни флуоресценции КТ. Анализ кинетики флуоресценции проводили с помощью программы DAS-6 (Fluorescence Decay Analysis Software, HORIBA Scientific, Япония). Кинетические кривые наилучшим образом аппроксимировались в виде суммы трех экспонент. Среднее время жизни вычисляли по формуле:

$$\tau_{cp} = \sum_{i=1}^3 A_i \tau_i^2 \left(\sum_{i=1}^3 A_i \tau_i \right)^{-1},$$

где τ_i и A_i – характерное время и амплитуда каждого компонента соответственно.

При изучении взаимодействия между КТ и РЦ в зависимости от температуры исследовали 66%-ю глицериновую суспензию КТ в концентрации 1 мкМ и РЦ в концентрации 10 мкМ, а также воздушно сухие пленки с соотношением РЦ : КТ = 3 : 1. В качестве контрольных образцов были использованы глицериновые и пленочные препараты чистых КТ, в которые вместо РЦ было добавлено необходимое количество дистиллированной воды. Фактически в одном эксперименте нами были получены температурные зависимости изменения интенсивности флуоресценции и времени жизни КТ в гибридных структурах (КТ + РЦ), а в другом – аналогичные параметры для чистых КТ в той же концентрации. Все измерения повторяли трижды, а в качестве иллюстраций были выбраны наиболее репрезентативные из них.

Для оценки изменения эффективности фёрстеровского переноса энергии (FRET) от донора (КТ) к акцептору (РЦ) вычисляли относительное изменение интенсивности флуоресценции и времени жизни КТ в образце «КТ + РЦ» по сравнению с контрольным образцом. Были использованы стандартные формулы вычисления $K = 1 - F/F_0$ и $K = 1 - \tau/\tau_0$, где F и τ – интеграл под кривой флуоресценции и время жизни для КТ + РЦ, а F_0 и τ_0 – аналогичные параметры для КТ. Поскольку условия измерения в двух препаратах не отличались, то мы считаем температурную зависимость $1 - F/F_0$ и $1 - \tau/\tau_0$ вполне адекватным показателем изменения эффективности переноса энергии.

Следует отметить, что температурные зависимости, полученные для препаратов в виде водно-глицериновой суспензии и в виде сухой пленки, имели похожий вид. Однако при измерении спектров флуоресценции в водно-глицериновой среде не всегда удается получить одинаковую прозрачность образца во всем температурном диапазоне из-за появления трещин при температуре ниже температуры стеклования (для 66% глицерина ≈ 230 К). Это приводит к искажению истинной интенсивности флуоресценции, хотя для определения времени жизни это не так критично. Тем не менее для точных количественных оценок результаты измерений на пленочных препаратах являются предпочтительными, и поэтому основные иллюстрации в настоящей работе приведены для них.

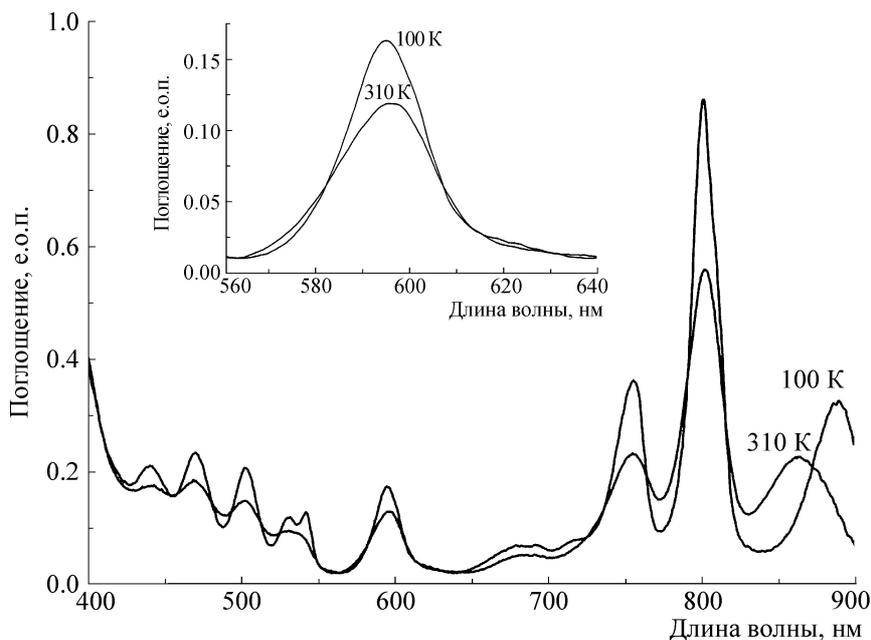


Рис. 1. Спектры поглощения водно-глицериновой суспензии РЦ при температуре 310 и 100 К. На вставке показаны в более крупном масштабе изменения спектра в области Q_x -полосы поглощения бактериохлорофилла.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Экспериментальная часть. Поскольку эффективность миграции энергии по механизму Фёрстера зависит от перекрывания полос флуоресценции донора и поглощения акцептора (в нашем случае это КТ с люминесценцией при 580 нм и РЦ с поглощением в Q_x -полосе при 595 нм при температуре порядка 295 К), мы предварительно исследовали поведение этих параметров при понижении температуры. Было обнаружено, что если спектральное положение максимума Q_y -полосы поглощения димера бактериохлорофилла в инфракрасной области спектра при понижении температуры от 310 до 100 К линейно сдвигалось в длинноволновую область от 865 нм до 890 нм, то положение Q_x -полосы в видимой области в этих условиях практически не изменялось (рис. 1).

Это происходит как в водно-глицериновой суспензии, так и в пленке РЦ на стекле. Некоторое сужение полосы вызывало увеличение экстинкции при 595 нм. Коэффициент молярной экстинкции изменялся от значения 68000 до 96000 $M^{-1}cm^{-1}$.

На рис. 2 показаны температурные зависимости спектральных флуоресцентных параметров пленки чистых КТ. Приведены спектры флуоресценции, изменение интегральной интенсивности флуоресценции, а также длины волны ее максимума.

Было обнаружено, что максимум спектра флуоресценции КТ при понижении температуры до 100 К сдвигается на ~ 16 нм (от 588 до 572 нм) в коротковолновую сторону, т.е. отделяется от полосы поглощения бактериохлорофилла, которая, напомним, остается при 595 нм. Величина сдвига при этом практически линейно зависит от температуры (рис. 2в). Интенсивность флуоресценции КТ при понижении температуры возрастает нелинейно, проходя через максимум при 160–180 К (рис. 2а,б). Можно сказать, что квантовый выход флуоресценции КТ при понижении температуры от 310 до 100 К возрастает в два–три раза. Таким образом, наблюдаются два разнонаправленных явления. С одной стороны, при криогенных температурах происходит ухудшение перекрывания полос люминесценции донора (КТ) и поглощения акцептора (РЦ), что должно приводить к уменьшению FRET. Но с другой стороны, при понижении температуры увеличиваются параметры других переменных, положительно влияющих по механизму Фёрстера на эффективность переноса энергии – происходит увеличение квантового выхода излучения КТ и молярной экстинкции Q_x -полосы РЦ. Как мы обнаружили в настоящей работе, совокупность всех факторов приводит к низкотемпературному увеличению FRET, а не к его уменьшению.

На рис. 3 представлены температурные зависимости флуоресцентных параметров для КТ в гибридной пленке.

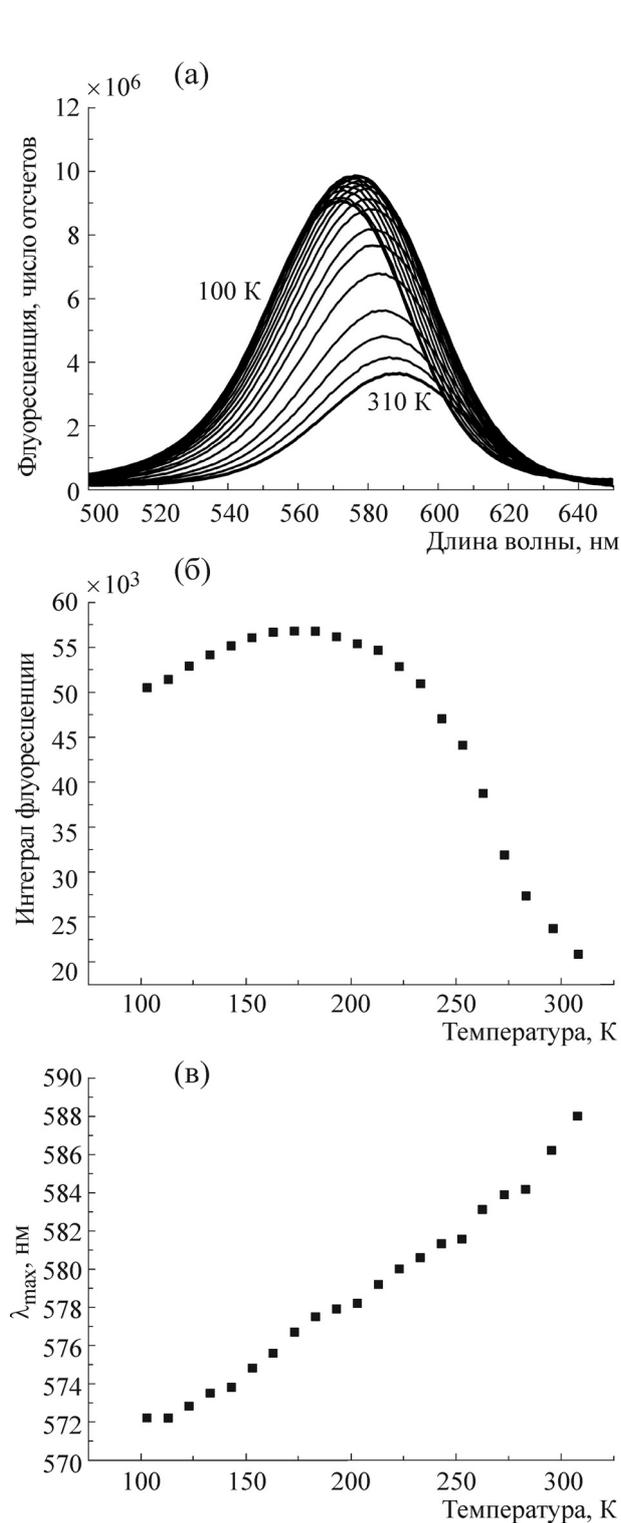


Рис. 2. Спектры флуоресценции пленки чистых КТ (а), интеграла (б) и максимума (в) их флуоресценции в интервале температур от 100 до 310 К. Образец в темноте был заморожен до 100 К, а затем размораживался с шагом 10 К. На рисунке (а) более интенсивными кривыми показаны спектры флуоресценции в начале эксперимента при 100 К и в конце эксперимента при 310 К.

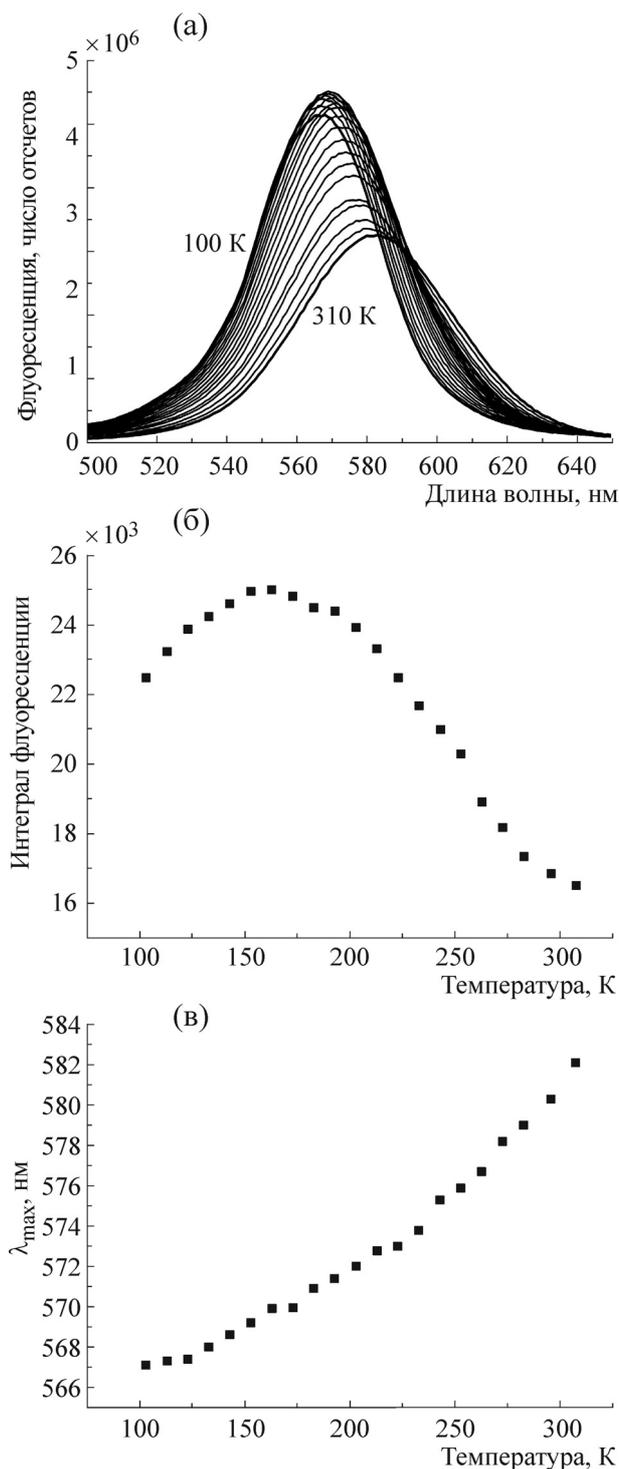


Рис. 3. Спектры флуоресценции пленки из смеси РЦ и КТ (а), интеграла флуоресценции (б) и максимума флуоресценции (в) в интервале температур от 100 до 310 К. Остальные условия, как в подписи к рис. 2.

Как и в случае чистых пленочных препаратов КТ, в гибридах «КТ + РЦ» при криогенных температурах также наблюдается увеличение интенсивности флуоресценции кванто-

вых точек и коротковолновый сдвиг максимума. Однако полного совпадения нет, что, с нашей точки зрения, может быть следствием происходящего температурного изменения эффективности тушения за счет переноса энергии между КТ и РЦ. Чтобы выявить это, мы проанализировали поведение показателя тушения флуоресценции КТ в этих двух образцах, т.е. параметра $K = 1 - F/F_0$, где F и F_0 – интегралы под кривой флуоресценции для смеси «КТ + РЦ» и чистых КТ, которые приведены соответственно на рис. 2 и 3. Полученная зависимость изменения эффективности миграции энергии от температуры показана на рис. 4.

Помимо температурных измерений спектров флуоресценции КТ в пленках чистых квантовых точек и смеси из КТ и РЦ, мы провели также измерение времени затухания флуоресценции КТ. Согласно теории Фёрстера при безызлучательном переносе энергии время жизни флуоресценции молекулы донора уменьшается, и чем больше эффективность миграции энергии, тем больше изменение времени. Мы установили, что если при комнатной температуре время жизни в пленке чистых КТ составляет 10,7 нс, а в гибридной пленке 9,1 нс, то при 100 К время жизни возрастало в обоих препаратах, однако разность во временах существенно увеличивалась, достигая 17,3 и 10,7 нс для КТ и «КТ + РЦ» соответственно. Это является прямым указанием на более эффективный перенос энергии от донора (КТ) на акцептор (РЦ) в условиях низких температур. Соответствующая температурная зависимость изменения среднего времени жизни флуоресценции ($1 - \tau_{\text{cp}}/\tau_{\text{cp}}^0$) в исследуемых условиях тоже представлена на рис. 4 (τ_{cp}^0 – среднее время жизни флуоресценции в пленках чистых КТ, τ_{cp} – в пленке «КТ + РЦ»). Как можно видеть, она имеет сходный характер с температурной зависимостью показателя тушения флуоресценции $1 - F/F_0$.

Мы не ставили перед собой задачу подробного исследования изменения собственных люминесцентных свойств квантовых точек при изменении температуры. В настоящее время в литературе существует множество экспериментальных и теоретических работ, в которых детально анализируется эффект так называемого температурного тушения – падения выхода и уменьшения времени жизни люминесценции КТ при повышении температуры [8–10]. Наблюдаемые в некоторых случаях отклонения, проявляющиеся в увеличении интенсивности флуоресценции и времени жизни при повышении температуры от 250 до 315 К, было приписано влиянию поверхностных лигандов конкретных

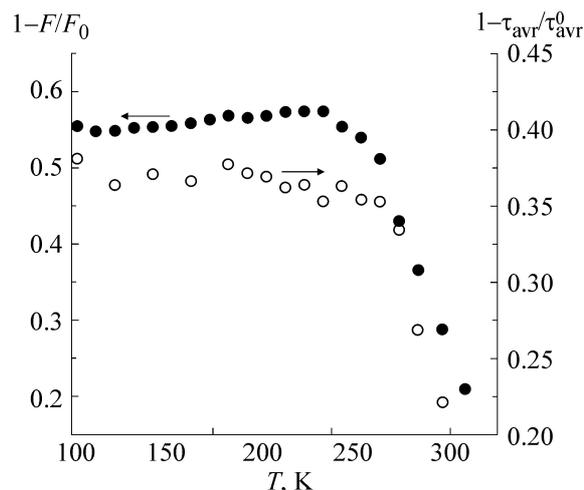


Рис. 4. Зависимости от температуры эффективности миграции энергии от КТ580 на РЦ в гибридной пленке, измеренная по изменению интенсивности флуоресценции (темные кружки, шкала справа) и времени жизни КТ (светлые кружки, шкала слева). Для каждой температурной точки величина F и τ_{avr} – это интеграл под кривой флуоресценции и время жизни КТ в гибридной пленке, а F_0 и τ_{avr}^0 – аналогичные параметры в пленке чистых КТ при этой же температуре.

КТ [11,12]. Можно утверждать, что все разнообразие температурных зависимостей определяется составом ядра, покрытия оболочки и окружающего матрикса. Нас же интересовало физическое взаимодействие в паре КТ–РЦ при варьировании температуры, которое могло приводить к изменению эффективности безызлучательного транспорта энергии. Ранее мы использовали такой подход при исследовании влияния влажности на пленки КТ и «КТ + РЦ» и обнаружили, что иммобилизация молекул донора и акцептора при дегидратации приводит к росту эффективности FRET [13].

На рис. 4 отчетливо разделяются два температурных интервала – сильное увеличение тушения флуоресценции от 20 до 55% в интервале от 310 К до ≈ 230 К и последующее почти постоянное значение данного параметра при более низких температурах вплоть до 100 К. Возможно, определенную роль в таком ходе температурной зависимости играет иммобилизация донорно-акцепторной пары, как и в случае уменьшения влажности пленки, хотя очевидно, что ни о каких выраженных изменениях взаимной ориентации КТ и РЦ или расстояний между ними для пленочных образцов при температурах ниже 273 К говорить не приходится. Вместе с тем интересно, что отмеченный температурный диапазон выше ~ 230 К характерен

для резкого возрастания гибкости белка из-за сильной интенсификации крупномасштабной (со значительными амплитудами) диффузионной динамики белка. Это область так называемого динамического перехода – от гармонических движений в белке по типу твердого тела к негармоническим диффузионным движениям, как в жидкости [14]. Для белка РЦ в этом же температурном диапазоне параллельно с увеличением конформационной подвижности резко растет эффективность прямого фотопереноса электрона между хинонными акцепторами Q_A и Q_B , ингибированная при температурах ниже 230 К [15,16].

Очевидно, что корректное описание изменения переноса энергии между КТ и РЦ требует учета изменения всех температурно-зависимых параметров, влияющих по теории Фёрстера на эффективность миграции энергии. Это не только изменение спектра флуоресценции, квантового выхода КТ и коэффициента молярной экстинкции для Q_x -полосы РЦ, но также общий фактор теплового молекулярного движения, обуславливающий интенсификацию как броуновской динамики частиц, так и тепловое расширение среды с ростом температуры. В связи с этим отметим важный момент – температурный ход экспериментальных точек на рис. 4 свидетельствует, что характер температурной зависимости эффективности миграции энергии обуславливается некими активационными процессами. Основываясь на этом, можно предположить, что основная причина, вызывающая изменение влияющих на миграцию энергии параметров, имеет единую природу, связанную с активацией молекулярного движения. Наблюдаемая же экспериментальная зависимость, по-видимому, является результатом совместного влияния ряда факторов.

Теоретическая часть. В теории Ферстера константа скорости k_m миграции энергии электронного возбуждения между молекулами донора и акцептора, как известно [17], может быть представлена в виде $k_m = \tau_D^{-1}(R_F/R)^6$, где τ_D – собственное (радиационное) время жизни возбужденного состояния изолированной молекулы донора, R_F – радиус Ферстера, R – расстояние между центрами дипольных моментов перехода $\vec{\mu}_D$ и $\vec{\mu}_A$ соответственно молекул донора и акцептора. Отсюда следует, что температурная зависимость величины k_m может обуславливаться зависимостью от температуры как одного из параметров τ_D , R_F или R , так и их совместным изменением. Величина R_F в основном определяется интегралом перекрывания спектров поглощения донора и флуоресценции

акцептора, величиной квантового выхода флуоресценции донора ϕ , а также величиной так называемого форм-фактора χ^2 , значение которого зависит от взаимной ориентацией векторов $\vec{\mu}_D$ и $\vec{\mu}_A$, причем $R_F^6 \propto \phi \chi^2$ [18]. Кроме этого, величина интеграла перекрывания спектров зависит от молярного коэффициента экстинкции ϵ , величина которого также может изменяться с температурой. Проанализируем далее возможные причины температурной зависимости отдельно для каждого параметра, но прежде модифицируем выражение k_m так, чтобы корректно учитывать вклад в константу скорости от вариации параметров.

Примем в качестве начальных условий значения параметров, которые были получены в эксперименте при температуре 100 К: радиус Фёрстера $R_{F_0} = 52 \text{ \AA}$, рассчитанный при $\chi^2 = 2/3$, радиационное время жизни $\tau_{D0} = 10^{-8} \text{ с}$, квантовый выход флуоресценции КТ $\phi_0 = 0,5$, молярный коэффициент экстинкции $\epsilon_0 = 9,6 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$. Обозначим расстояние между дипольными моментами перехода при этой температуре как R_C . Тогда при $R_C = 50 \text{ \AA}$ константа скорости будет иметь значение $k_{m0} \approx 1,27 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ при 100 К. Сосредоточим основное внимание на выяснении возможного влияния на величину k_m температурной зависимости следующих параметров: квантовый выход $\phi(T)$, форм-фактор $\chi^2(T)$, расстояние между дипольными моментами перехода $R(T)$, а возможное влияние изменения параметров τ_D и ϵ обсудим в заключении. Тогда, с учетом начальных условий, выражение для функции $k_m(T)$ можно представить в следующем виде:

$$k_m(T) = \frac{3}{2} \chi^2(T) \frac{\phi(T)}{\phi_0} \left(\frac{R_C}{R(T)} \right)^6 k_{m0}. \quad (1)$$

Квантовый выход. Согласно определению, квантовый выход флуоресценции ϕ рассчитывается по формуле $\phi = \frac{k_D}{k_D + k_S}$, где k_D – константа скорости собственной флуоресценции, определяющая так называемое радиационное время жизни возбужденного состояния молекулы $\tau_D = k_D^{-1}$, k_S – константа скорости, определяющая эффективность всех возможных безызлучательных переходов молекулы из возбужденного в основное электронное состояние. Поделив числитель и знаменатель на k_D , выражение для ϕ представим в виде:

$$\phi = (1 + k_S \tau_D)^{-1}. \quad (2)$$

Возможный механизм температурной зависимости квантового выхода флуоресценции может заключаться в следующем. Известно, что при повышении температуры вероятность безызлучательных переходов увеличивается и, как следствие, уменьшается интенсивность флуоресценции. Отсюда можно заключить, что вероятность безызлучательных переходов, помимо прочего, зависит от интенсивности теплового молекулярного движения. Следовательно, те или иные механизмы, обуславливающие безызлучательные переходы, могут иметь активационный характер. Например, активационный характер имеет реорганизация ядерной подсистемы молекулы, вызываемая изменением ее электронного состояния. Эта реорганизация определяет эффективность перераспределения энергии безызлучательного перехода по колебательным степеням свободы молекулярной системы, а вероятность ее реализации определяется так называемым фактором Франка–Кондона [19]. Основываясь на этом, константу скорости k_S представим в виде суммы $k_S = k_{SN} + k_{ST}$, где константа скорости k_{SN} определяется механизмами тушения флуоресценции, не зависящими (или слабо зависящими) от температуры, а k_{ST} определяется активационными механизмами тушения, и, следовательно, она имеет вид $k_{ST} = k_{ST}^0 e^{-\frac{U_a}{k_B T}}$, где U_a – энергия активации, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, k_{ST}^0 – константа скорости при бесконечно высоких температурах. С учетом этого формула (2) примет следующий вид:

$$\varphi(T) = \left(1 + k_{SN}\tau_D + k_{ST}^0\tau_D e^{-\frac{U_a}{k_B T}} \right)^{-1} \quad (3)$$

Очевидно, что характер изменения функции $\varphi(T)$ должен соответствовать, хотя бы приблизительно, характеру температурного хода экспериментальных точек, представленных на рис. 4 темными символами. Используя формулу (3), можно подобрать значения параметров, которые обеспечат не только требуемый ход температурной зависимости, но и изменение величины φ в два–три раза в заданном температурном интервале.

Анализ показал, что варьирование параметра U_a в пределах 0,30–0,33 эВ, а произведения $k_{ST}^0\tau_D$ – соответственно в диапазоне 10^4 – 10^5 позволяет получить температурный ход кривой $\varphi(T)/\varphi_0$, качественно соответствующий ходу показателя тушения флуоресценции $K = 1 - F/F_0$ на рис. 4. При этом необходимо положить произведение $k_{SN}\tau_D = 1$, чтобы обеспечить кван-

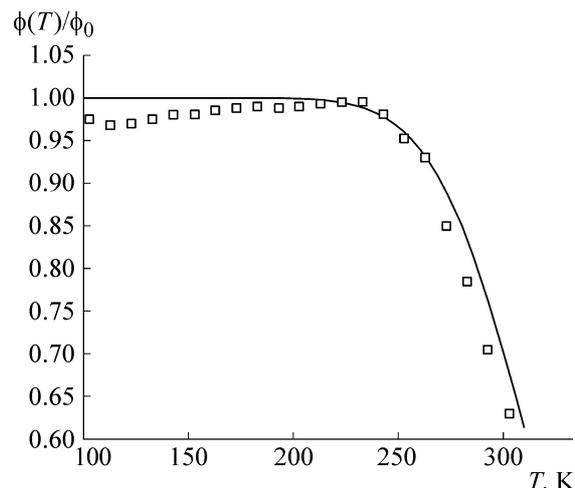


Рис. 5. Величина квантового выхода флуоресценции квантовой точки как функция температуры $\varphi(T)/\varphi_0$, рассчитанная по формуле (3) при следующих значениях параметров: $k_{SN}\tau_D = 1$, $k_{ST}^0\tau_D = 2 \cdot 10^5$ и $E_a = 0,32$ эВ. Для сравнения температурного хода кривой $\varphi(T)/\varphi_0$ она совмещена с экспериментальными точками показателя тушения флуоресценции K ($K = 1 - F/F_0$) на рис. 4.

товый выход равным 0,5 при низких температурах. Пример такой кривой $\varphi(T)/\varphi_0$ при $E_a = 0,32$ эВ и $k_{ST}^0\tau_D = 2 \cdot 10^5$ представлен на рис. 5, из которого видно вполне удовлетворительное совпадение хода теоретической и экспериментальной кривых, что оправдывает использование активационной модели. Отметим также, что при значении $\tau_D \approx 10^{-8}$ с величина $k_{ST}^0 \approx 10^{13}$ с $^{-1}$, что соответствует частотам внутримолекулярных колебаний.

Параметр χ^2 и вращательная диффузия. Любые частицы испытывают как трансляционную, так и вращательную диффузию в процессе теплового движения. В результате такого броуновского движения может существенно измениться как положение частицы, так и ее ориентация относительно начального состояния.

Рассмотрим сначала влияние вращательной диффузии на величину форм-фактора χ^2 . Введем сферическую систему координат, полярную ось которой направим вдоль вектора \vec{R} , соединяющего центры дипольных моментов перехода. Тогда выражение для форм-фактора χ^2 можно представить в следующем виде [18]:

$$\chi^2 = (2\cos\vartheta_D \cos\vartheta_A - \sin\vartheta_D \sin\vartheta_A \cos(\varphi_D - \varphi_A))^2, \quad (4)$$

где ϑ_D и ϑ_A – полярные углы между вектором \vec{R} и соответственно векторами $\vec{\mu}_D$ и $\vec{\mu}_A$, φ_D и φ_A – азимутальные углы, образуемые проекция-

ми векторов $\vec{\mu}_D$ и $\vec{\mu}_A$ с некоторым фиксированным направлением на плоскости, перпендикулярной вектору R^z . Для дальнейшего анализа важно отметить, что угловые координаты ϑ и ϕ являются независимыми переменными, следовательно, вероятность иметь определенные углы ориентации определяется произведением вероятностей по каждой переменной.

Экспериментально исследованный образец представляет собой сухую пленку, содержащую квантовые точки, на поверхности которых адсорбированы реакционные центры. В силу структурной жесткости квантовых точек положим, что связанные с ними дипольные моменты перехода $\vec{\mu}_D$ (донор), являются фиксированными в пространстве при любой температуре.

$$\overline{\chi^2} = 4\cos^2\vartheta_D \overline{\cos^2\vartheta_A} - 2\cos 2\vartheta_D \overline{\cos\vartheta_A \sin\vartheta_A \cos(\varphi_D - \varphi_A)} + \sin^2\vartheta_D \overline{\sin^2\vartheta_A \cos^2(\varphi_D - \varphi_A)}. \quad (5)$$

В рамках общей теории вращательного броуновского движения (Леонтович, 1983) [11] можно показать, что в сферической системе координат (ϑ, ϕ) функция распределения (плотность вероятности) $w(\vartheta, t)$ по углу ϑ определяет вероятность $dp = w(\vartheta, t) \sin\vartheta d\vartheta$ ориентации молекулы в интервале $[\vartheta, \vartheta + d\vartheta]$ и удовлетворяет уравнению диффузии:

$$\sin\vartheta \frac{\partial w}{\partial t} = D_\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial w}{\partial \vartheta} \right). \quad (6)$$

Здесь коэффициент вращательной диффузии имеет следующий вид:

$$D_\vartheta = \frac{k_B T}{8\pi\eta a^3}, \quad (7)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость среды, a – характерный радиус молекулы. Стационарная функция распределения $w(\vartheta)$ удовлетворяет условию нормировки:

$$2\pi \int_0^\pi w(\vartheta) \sin\vartheta d\vartheta = 1. \quad (8)$$

При этом функция распределения $w(\phi)$ по азимутальному углу ϕ является постоянной величиной, $w(\phi) = (2\pi)^{-1}$ – равномерное распределение. Это означает, что вероятность отклонения на угол $d\vartheta$ от первоначального направления в результате случайного воздействия одинакова для любого направления азимута.

Тогда анализ температурной зависимости величины χ^2 будем основывать на предположении, что только комплексы реакционных центров обладают некоторой подвижностью – могут совершать броуновское вращательное движение, в результате которого может измениться взаимная ориентация дипольных моментов перехода. Таким образом, рассмотрение вращательной диффузии будем проводить при условии $R = \text{const}$, $\vartheta_D = \text{const}$ и $\phi_D = \text{const}$.

Ориентация дипольного момента $\vec{\mu}_A$, определяемая углами ϑ_A и ϕ_A , может изменяться благодаря вращательной диффузии акцептора. Основная задача состоит в оценке средней величины форм-фактора $\overline{\chi^2}$, выражение для которого с учетом сказанного имеет вид:

Используя уравнение (6), можно определить средний квадрат синуса угла смещения молекулы: $\overline{\sin^2(\vartheta)} = 2\pi \int_0^\pi w(\vartheta) \sin^3\vartheta d\vartheta$, не решая самого

уравнения. Умножая обе части уравнения (6) на $\sin^2\vartheta$ и интегрируя по углу ϑ в пределах от 0 до π с учетом условия (8), получим дифференциальное уравнение $\frac{d}{dt} \overline{\sin^2(\vartheta)} = 4D_\vartheta - 6D_\vartheta \overline{\sin^2(\vartheta)}$, решение которого при начальном условии $\overline{\sin^2(\vartheta)}|_{t=0} = \sin^2\vartheta_0$ имеет следующий вид:

$$\overline{\sin^2(\vartheta)} = \frac{2}{3}(1 - \exp(-6D_\vartheta t)) + \sin^2\vartheta_0 \exp(-6D_\vartheta t). \quad (9)$$

Используя определение среднего, легко показать, что будет справедливо равенство

$$\overline{\cos^2\vartheta} = 1 - \overline{\sin^2\vartheta}. \quad (10)$$

В силу независимости переменных ϑ и ϕ для азимутального угла справедливы соотношения:

$$\overline{\cos\phi} = \overline{\sin\phi} = 0 \text{ и } \overline{\cos^2\phi} = \frac{1}{2}. \quad (11)$$

С учетом соотношений (9)–(11) для среднего значения форм-фактора $\overline{\chi^2}$ получим выражение

$$\overline{\chi^2} = C_1 + C_2 \overline{\sin^2\vartheta_A}, \quad (12)$$

где постоянные коэффициенты C_1 и C_2 выражаются следующим образом:

$$C_1 = 4\cos^2\vartheta_D^0, \quad C_2 = \frac{1}{2}\sin^2\vartheta_D^0 - 4\cos^2\vartheta_D^0.$$

Нас интересует зависимость величины $\overline{\chi^2}$ от температуры, которая, согласно выражениям (7) и (9), является параметрической и определяется температурной зависимостью коэффициента вращательной диффузии D_ϑ . Из выражения (9) следует, что величина

$$\tau_\vartheta = (6D_\vartheta)^{-1} \quad (13)$$

соответствует характерному времени вращательной корреляции (времени, в течение которого молекула теряет корреляцию с исходной ориентацией). Подставив выражение (7) в (13) и воспользовавшись формулой Андраде $\eta = \eta_\infty e^{\frac{E_a}{k_B T}}$ [20], отражающей активационный характер вязкости среды, представим τ_ϑ в виде

$$\tau_\vartheta = \frac{4\pi}{3} a^3 \eta_\infty e^{\frac{E_a}{k_B T}}, \quad (14)$$

где η_∞ – вязкость при «бесконечно высокой» температуре, E_a – энергия активации. Параметр τ_ϑ является основным в теории температурной зависимости скорости миграции энергии от донора к акцептору. Существенным моментом является соотношение между временем τ_ϑ и характерным временем переноса энергии $\tau_m = k_m^{-1}$, которое в рассматриваемой нами системе составляет $\tau_m \approx 10^{-8}$ с. Если выполнено неравенство $\tau_\vartheta \gg \tau_m$, то диффузия практически не влияет на эффективность миграции энергии, так как в этом случае молекулы остаются практически неподвижными в течение времени, когда происходит перенос энергии. В обратном случае, когда выполнено неравенство $\tau_\vartheta \ll \tau_m$, система благодаря диффузии успевает достаточно быстро достичь равновесного состояния, в котором происходит эффективное усреднение, а величина $\overline{\chi^2} = \frac{2}{3}$. Для цели нашего рассмотрения наибольший интерес представляет ситуация, когда эти времена сравнимы.

В качестве иллюстрации возможной роли вращательной диффузии в процессе миграции энергии на рис. 6 представлен результат расчета зависимости $\overline{\chi^2}$ от температуры, вычисляемой по формуле (12), с учетом выражений (9), (10) и (14). Расчет произведен при следующих зна-

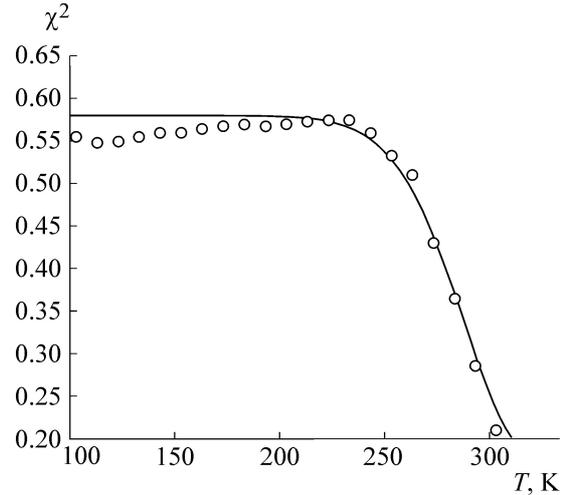


Рис. 6. Зависимость от температуры величины $\overline{\chi^2}$ (сплошная кривая), вычисленная по формуле (12) с учетом формул (9) и (14) (значения параметров см. в тексте). Для сравнения эта кривая совмещена с экспериментальными точками показателя тушения флуоресценции K ($K = 1 - F/F_0$), представленными на рис. 4, которые отражают характер температурной зависимости скорости миграции энергии от КТ к РЦ.

чениях параметров: углы начальной ориентации $\vartheta_D^0 = \frac{\pi}{3}$, $\vartheta_A^0 = 0$, энергия активации вращательного движения $E_a = 0,32$ эВ, вязкость при высокой температуре $\eta_\infty = 10^{-5}$ П, радиус молекулы-акцептора $a = 3$ Å, время протекания процесса вращательной диффузии $t = \tau_m = 10^{-8}$ с.

Из рис. 6 видно, что при данных значениях параметров характер температурной зависимости величины $\overline{\chi^2}$ вполне удовлетворительно соответствует наблюдаемому характеру температурной зависимости скорости миграции энергии от КТ к РЦ. Из этого соответствия можно заключить, что вращательная диффузия молекул акцептора, в результате которой изменяется взаимная ориентация дипольных моментов перехода донора и акцептора, в принципе может служить фактором, влияющим на эффективность миграции энергии. Этот вывод находится в качественном соответствии с результатами, полученными в работе [21], где было установлено, что быстрая вращательная диффузия молекул донора и акцептора может приводить к замедлению процесса миграции энергии.

Вместе с тем результат расчета, представленный на рис. 6, не может быть использован для интерпретации наших экспериментальных данных. Это обусловлено следующими причинами. Во-первых, выбранный радиус (3 Å) мо-

лекулы-акцептора очень мал по сравнению с реальными размерами молекулы акцептора в нашем случае. Если же взять радиус акцептора порядка 30–40 Å (РЦ в целом), то не удастся получить удовлетворительного соответствия при разумных значениях остальных параметров. Во-вторых, значение $\eta_\infty = 10^{-5}$ П хотя и является возможным (такая вязкость характерна для газов), но не для сухой пленки. В-третьих, изменение среднего угла ориентации акцептора в области высоких температур должно достигать почти 50°. Подобное существенное изменение ориентации является необходимым условием для получения температурного хода кривой $\bar{\chi}^2$, согласующегося с экспериментальными данными, причем такое изменение величины среднего угла взаимной ориентации диполей необходимо для любого значения радиуса акцептора. Очевидно, такое интенсивное «вращение» больших и прочно связанных в структуре молекул, тем более макромолекулярных комплексов, совершаемое за 10 нс, представляется весьма маловероятным. Отсюда можно сделать вывод, что вращательная диффузия в нашей системе безусловно может вносить определенный вклад в изменение скорости миграции энергии, но этот вклад не является основным. Заметим также, что в зависимости от начального угла ориентации дипольных моментов величина фактора $\bar{\chi}^2$ может не только уменьшаться с ростом температуры, но и, наоборот, увеличиваться. Вместе с тем подчеркнем, что данный результат хотя и не может непосредственно быть использован для интерпретации данного эксперимента, но может косвенно свидетельствовать в пользу активационной модели для интерпретации температурной зависимости эффективности миграции энергии от КТ к РЦ.

Параметр R и трансляционная диффузия. Маловероятно также ожидать заметной трансляционной диффузии макромолекулярных комплексов в сухих пленках. Тем не менее мы рассмотрим простейшую модель такого смещения. Принимая во внимание, что РЦ адсорбированы на поверхности квантовой точки, положим, что в результате диффузии РЦ как целое может в среднем только удаляться от ее поверхности, а вдоль поверхности среднее смещение можно принять равным нулю, так как смещения в любом направлении вдоль поверхности являются равновероятными. Кроме этого, учитывая малую величину времени диффузии, равную τ_D , в грубом приближении можно принять, что диффузионное смещение происходит преимущественно вдоль вектора \bar{R} , соединяющего центры дипольных моментов перехода.

Тогда увеличение расстояния ΔR можно представить в виде

$$\Delta R = R - R_C = (2D_R \tau_D)^{\frac{1}{2}}, \quad (15)$$

где R_C – начальное расстояние между дипольными моментами перехода при низкой температуре, D_R – трансляционный коэффициент диффузии, равный

$$D_R = \frac{k_B T}{6\pi\eta_\infty a} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (16)$$

в котором величина энергии активации вязкости для трансляционной диффузии (E_A) в общем случае может отличаться от таковой (E_a) для вращательной диффузии, остальные параметры имеют тот же смысл, что и выше. Отметим, что используя зависимость (15), также можно получить температурную кривую для величины $(R_C/R)^6$, входящей в выражение (1), ход которой будет удовлетворительно отвечать экспериментальным наблюдениям, однако для этого потребуется ввести маловероятные значения параметров. В связи с этим мы не будем приводить здесь соответствующую иллюстрацию, но еще раз отметим, что, как и в случае вращательной диффузии, это может косвенно свидетельствовать в пользу активационной модели.

Совместное действие факторов. Обратимся к формуле (1) и вычислим функцию $k_m(t)$ с учетом выражений (3), (12), (14)–(16) при следующих значениях постоянных параметров: энергия активации для всех факторов одинакова $U_a = E_a = E_A = 0,32$ эВ, $\eta_\infty \approx 0,1$ П, средний радиус РЦ $a = 35$ Å, произведения, как и прежде, составляют $k_{SN}\tau_D = 1$, $k_{ST}^0\tau_D = 2 \cdot 10^5$. Результат расчета представлен на рис. 7 (кривая 1). Из этого рисунка видно, что функция $k_m(T)$ (кривая 1) сохраняет постоянное значение в температурном интервале 100–230 К, а затем резко уменьшается, повторяя ход экспериментальной кривой (квадратные символы). На этом рисунке также представлена кривая 2, которая получена при дополнительном предположении о зависимости величины расстояния R от температуры, о чем будет сказано ниже при обсуждении результатов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенный анализ показывает, что для получения удовлетворительного соответствия расчетных и опытных данных температурной зависимости процессов переноса энергии между КТ и РЦ можно основываться на активацион-

ной модели молекулярного движения, причем необходимо ограничить диапазон значений энергии активации интервалом 0,3–0,35 эВ. При меньших значениях резкий спад кривой начинается при более низкой температуре, нежели в эксперименте, а при больших значениях, наоборот, при более высокой температуре. Значение η_∞ для энергии активации в этом диапазоне должно составлять примерно 0,1 П. При таких значениях параметров максимальное трансляционное диффузионное смещение РЦ в целом (радиус 30–40 Å) за время 10 нс не превышает 0,03 Å, а угловое смещение составляет всего несколько угловых секунд. Следовательно, основной вклад в температурную зависимость эффективности миграции энергии от КТ к РЦ вносит изменение квантового выхода флуоресценции КТ. Другие рассмотренные факторы вносят незначительный, но, подчеркнем, ненулевой вклад в общий ход кривой 1, представленной на рис. 7.

Вместе с тем обращает на себя внимание деталь, касающаяся величины расстояния R между дипольными моментами перехода. Отметим, что для получения числовых значений k_m , представленных на рис. 4, необходимо принять начальное значение этого расстояния равным $R_C = 53,5$ Å. Максимальное увеличение этого расстояния при высокой температуре в результате трансляционной диффузии, как было отмечено выше, составит всего 0,03 Å, что внесет минорные коррективы в температурный ход кривой константы скорости при высоких температурах. В области низких температур значение R_C остается практически постоянным.

Известно, однако, что тела при нагревании расширяются, что также можно учесть в температурном изменении величины R_C . Коэффициент линейного расширения белковых структур $\alpha \approx 1,9 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹ [22]. Тогда величина R_C будет увеличиваться по закону $R_C = R_{C0}(1 + \alpha T)$. Но если учесть такое изменение R_C , то температурный ход кривой k_m невозможно будет согласовать с опытными данными, так как величина k_m сразу начнет линейно уменьшаться в области низких температур (100–230 К), а в эксперименте (рис. 4) она, наоборот, возрастает.

Если, однако, предположить, что это расстояние может линейно уменьшаться с ростом температуры по закону $R_C = R_{C0}(1 - \beta T)$, где коэффициент β можно назвать по аналогии коэффициентом теплового сжатия, то учет этой зависимости приведет к изменению хода кривой константы скорости – она будет линейно возрастать при низких температурах. На рис. 7 представлена кривая 2, полученная при учете

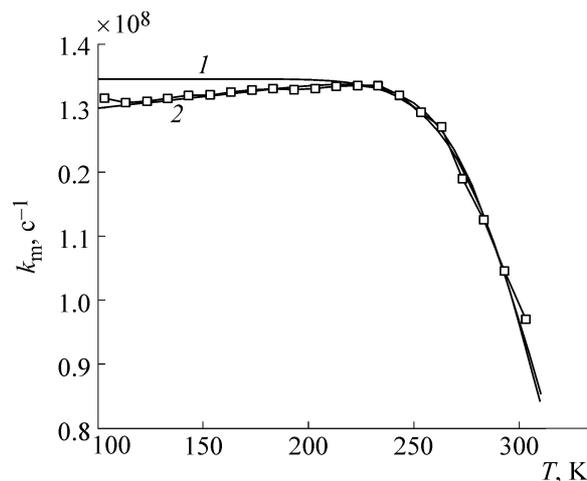


Рис. 7. Температурная зависимость константы скорости миграции энергии от квантовых точек к фотосинтетическим реакционным центрам. Расчет по формуле (1) с учетом формул (3), (12), (14)–(16) при следующих значениях постоянных параметров (кривая 1): $U_a = E_a = E_A = 0,32$ эВ, $\eta_\infty \approx 0,1$ П, $a = 35$ Å, $k_{SN}\tau_D = 1$, $k_{ST}^0\tau_D = 2 \cdot 10^5$. Кривая 2 получена при дополнительном предположении относительно зависимости величины расстояния R от температуры (см. текст). Квадратные символы – экспериментальные точки показателя тушения флуоресценции K ($K = 1 - F/F_0$) из рис. 4.

как теплового расширения $\alpha \approx 1,9 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹, так и теплового сжатия $\beta \approx 2,1 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹ исследуемого объекта (остальные расчетные параметры те же, что и при расчете кривой 1). Как видно из рис. 7, кривая 2 почти точно ложится на экспериментальные точки. Заметим, что в результате теплового расширения значимое увеличение величины R_C составит примерно 1,5 Å, а ее уменьшение в результате сжатия – примерно 1,7 Å. Отсюда следует, что действие этих факторов практически взаимно компенсируется, однако их небольшое расхождение оказывается достаточным для возникновения положительного наклона температурного хода кривой.

Если допустить, что такой эффект имеет место, то обсуждаемое сжатие с ростом температуры могло бы быть, например, результатом каких-то деформаций фрагментов структуры РЦ или более плотной упаковки РЦ, адсорбированных на поверхности квантовых точек. Не исключено, что одной из возможных причин этого может являться гидрофобный эффект, обусловленный уменьшением энтропии молекулярной системы «КТ + РЦ» при взаимодействии с водным окружением. Гидрофобное ядро КТ имеет полярную органическую оболочку. Около 2/3 поверхности изолированного из фотосинтетической мембраны гидрофобного комплекса РЦ окружено поясом детергента. Выступающие

из мембраны «концы» РЦ имеют в основном полярную поверхность. Пленочные препараты РЦ при комнатной влажности содержат ~20% по весу воды [23], что приблизительно соответствует количеству воды первичной гидратной оболочки биополимеров [24]. Наши пленки «РЦ + КТ», по-видимому, содержат сходное количество воды. Интенсификация молекулярной подвижности при росте температуры в определенном диапазоне может приводить к перестройкам структуры неоднородного в различных местах водного компонента, взаимодействующего с макромолекулярными поверхностями «РЦ + КТ». Это может, в свою очередь, повлиять на эффективность гидрофобных взаимодействий, меняя ее в каких-то частях системы «РЦ + КТ». Известно, что эффективность гидрофобных взаимодействий увеличивается с ростом температуры примерно по линейному закону [25]. Усиливающееся с ростом температуры действие гидрофобных сил может вызвать сдвиг или деформацию каких-то фрагментов структуры РЦ благодаря образованию более плотной упаковки полипептидной цепи. Это повлияет на расстояние между донором энергии и акцепторами (молекулами порфиринов вблизи поверхности РЦ). Кроме этого, расстояние R_C могло бы уменьшиться и в результате изменения ориентации РЦ в целом по отношению к КТ, более плотного прилегания к поверхности квантовых точек. При этом небольшие сдвиги (на 1–2 Å) молекулярных комплексов радиусом 30–40 Å вполне возможны.

В заключение отметим, что зависимость от температуры параметров ϵ и τ_D является достаточно сложной. Если полагать, что величина этих параметров линейно зависит от температуры, то это приведет к существенному расхождению хода расчетной и экспериментальной кривых. Можно предположить, что причина их температурной зависимости аналогична таковой для квантового выхода: иными словами, причина, вызывающая изменения параметров ϕ , ϵ и τ_D , имеет единую природу, связанную с активацией молекулярного движения, происходящей при достижении определенных значений температуры среды. В нашей системе эта температура лежит в области 230 К, где также интенсифицируется броуновское движение, что вносит дополнительный вклад в вариацию скорости процесса миграции энергии. В этой связи заметим, что похожая температурная зависимость для характерного времени флуоресценции τ регистрируется и в процессе миграции энергии от светособирающей антенны к коровым комплексам фотосистем I и II в хлоропластах высших растений [26]. В этом случае, однако, ос-

новной температурный диапазон уменьшения значений τ попадает в существенно более низкотемпературную область – между 100 и 200 К. Экспериментальные факты свидетельствуют, что в данном температурном диапазоне может активироваться микроконформационная динамика, связанная со смещениями протонов в системе водородных связей белка, вращениями его метильных групп. Об этом свидетельствуют, в частности, результаты, полученные с использованием метода некогерентного квазиупругого рассеяния нейтронов [15,27]. Можно предположить, что в тесных мембранных комплексах РЦ и в светособирающих антеннах высших растений реализуются аналогичные механизмы, влияющие на миграцию поглощаемой световой энергии, которые начинают работать при более низких температурах, чем в комплексах КТ и РЦ пурпурных бактерий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I. L. Medintz and H. Mattoussi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 17 (2009).
2. K. E. Sapsford, L. Berti, and I. L. Medintz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4562 (2006).
3. A. N. Generalova, S. V. Sizova, T. A. Zdobnova, et al., *Nanomedicine* **6**, 195 (2011)
4. E. P. Lukashov, P. P. Knox, V. V. Gorokhov, et al., *J. Photochem. Photobiol. B: Biology* **614**, 73 (2016).
5. E. P. Lukashov, I. P. Oleinikov, P. P. Knox, et al., *Biophysics* **62**, 722 (2017).
6. C. A. Wraight and R. K. Clayton, *Biochim. Biophys. Acta* **333**, 246 (1973).
7. Н. И. Захарова и И. Ю. Чурбанова, *Биохимия* **65**, 181 (2000).
8. H.-H. Fang, D. M. Balazs, L. Protesescu, et al., *J. Phys. Chem.* **119**, 17480 (2015).
9. Q. Le-Van, X. Le Roux, T. V. Teperik, et al., *Phys. Rev. B* **91**, 085412 (2015).
10. D. Valerini, A. Cretí, and M. Lomascolo, *Phys. Rev. B* **71**, 235409 (2005).
11. C. de Mello Donegá, M. Bode, and A. Meijerink, *Phys. Rev. B* **74**, 085320 (2006).
12. S. F. Wuister, A. van Houselt, C. de Mello Donegá, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 3029 (2004).
13. Е. П. Лукашев, П. П. Нокс, И. П. Олейников и др., *Биохимия* **81**, 135 (2016).
14. M. T. Douglas and J. Tobias, *Eur. Biophys. J.* **37**, 701 (2008).
15. J. Pieper, T. Hauss, A. Buchsteiner, et al., *Biochemistry* **46**, 11398 (2007).
16. А. А. Кононенко, П. П. Нокс, С. К. Чаморовский и др., *Хим. физика* **5**, 795 (1986).
17. В. М. Агранович и М. Д. Галанин, *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах* (Наука, М., 1978).

18. П. М. Красильников, Д. В. Зленко, и И. Н. Стадничук, Компьютерные исследования и моделирование **7**, 125 (2015).
19. М. А. Леонтович, *Введение в термодинамику. Статистическая физика* (Наука, М., 1983).
20. П. М. Красильников, П. П. Нокс и А.Б. Рубин, Биофизика **58**, 652 (2013).
21. G. Hummer and A. Szabo, J. Phys. Chem. B **121**, 3331 (2017).
22. F. Cordier and S. Grzesiek, J. Mol. Biol. **715**, 739 (2002).
23. П. П. Нокс, А. А. Кононенко и А. Б. Рубин, Био-орган. химия **5**, 879 (1979).
24. P. J. Steinbach and B. R. Brooks, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **90**, 9135 (1993).
25. R. L. Baldwin, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **83**, 8069 (1986).
26. В. З. Пашенко, В. Б. Тусов, Б. Н. Корватовский и др., Докл. АН СССР **260**, 489 (1981).
27. J. E. Curtis, M. Tarek, and D. J. Tobias, J. Am. Chem. Soc. **126**, 15928 (2004).

Efficiency of Energy Transfer from Quantum Dots to Photosynthetic Reaction Centers of *Rb. sphaeroides* in the 100–310 K Temperature Range

P.M. Krasilnikov, E.P. Lukashev, P.P. Knox, N.Kh. Seyfullina, and A.B. Rubin

Faculty of Biology, Lomonosov Moscow State University, Leninskye Gory 1/12, Moscow, 119991 Russia

The temperature dependence of the efficiency of energy migration from polymer coated CdSe/CdS/ZnS quantum dots bearing terminal carboxyl groups to the reaction centers of purple bacteria *Rb. sphaeroides* was investigated. It is shown that this efficiency remains almost constant with the change in temperature from 100 to approximately 230 K, but decreases 2–3 times when temperature rises to 310 K. The possible mechanism of such temperature dependence is proposed. It is assumed that the main cause inducing changes in energy transfer is associated with the activation character of molecular dynamics. The constant of energy migration rate was calculated within the framework of the Förster's theory and the temperature dependence of the various parameters was analyzed. It is shown the change in the quantum yield of quantum dots fluorescence is a key factor in the observed temperature dependence, but, however, the diffusion processes and the effects of structural changes may also contribute to this process.

Keywords: photosynthetic reaction center, quantum dots, energy migration, quantum yield, temperature dependence