Серденко Т. В.

КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТУ В РЕАКЦІЙНИХ ЦЕНТРАХ RHODOBACTER SPHAEROIDES

Методом вейвлет-перетворень досліджується кінетика релаксації фотомобілізованого електрона в реакційних центрах (РЦ) Rhodobacter sphaeroides у процесі внутрішньомолекулярного переносу електронів. Кінетика релаксації має S-подібний характер залежності від часу константи швидкості повернення електрона з акцептора після вимикання збуджуючого світла. Релаксаційні криві РЦ нестаціонарні. Розглянуто дворівневу модель електронного транспорту в РЦ. РЦ розглядаються як однакові та динамічні в часі. На основі вейвлет-аналізу зроблено припущення, що експоненти в релаксаційних кривих РЦ не діють одночасно, а включаються почергово.

Ключові слова: Фотомобілізований електрон, дворівнева модель, молекулярний комплекс.

Вступ

Фотосинтез – процес утворення органічної речовини з неорганічної. Процес фотосинтезу умовно може бути розділений на дві стадії. У первинній (світловій) стадії – енергія поглинутих квантів світла використовується для розриву хімічних зв'язків і для фотолізу води, а частина енергії запасається в нових хімічних зв'язках. У вторинній (темновій) стадії – запасання енергії використовується для відновлення вуглекислоти до цукрів [1]. У цих реакціях важливе місце відведене процесам поглинання квантів світла та наступному фотохімічному розділенню зарядів, які відбуваються в реакційних центрах (РЦ).

Молекулярний комплекс РЦ – трьохсубодинична М-, L-, N-глобула з кофакторами (чотири молекули бакретіохлорофілу БХЛ, дві молекули бактеріофеофетіну БФФ, атом заліза Fe).

Відомо, що при поглинанні кванту світла у РЦ відбувається фотоокиснення первинного донора електрона – димера бактеріохлорофілу (Р) [1-6]. Далі збуджений електрон через ряд проміжних переносників потрапляє на первинний (Q_n) хінонний акцептор (150 *nc*), а потім на кінцевий (Q_{L}) акцептор (10⁻⁴ c). Електрон між Р і (Q_{L}) переноситься на відстань близько 30 A^{0} . Визначальна роль у цьому процесі належить білковому оточенню. За фіксованого освітлення РЦ, електрон знаходиться в динамічній рівновазі. Параметри такої рівноваги залежать від інтенсивності та часу освітлення. Поглинання розчину РЦ ($\lambda = 865$ нм) зменшується. Після вимикання світла починається релаксація РЦ у темновий стан та відбувається повільне повернення електрона. Поглинання розчину РЦ ($\lambda = 865$ нм) відновлюється. Кінетика релаксації фотомобілізованого електрона РЦ має S-подібний характер залежності від часу константи швидкості повернення електрона з акцептора після вимикання збуджуючого світла.

Ймовірність p(t) фотозбудження РЦ наступним квантом світла залежить від інтенсивності збуджуючого світла та часу релаксації РЦ. За умови, коли час релаксації збудженого РЦ більший, ніж період надходження квантів світла, виникає ефект накопичення структурних змін РЦ.

Структура молекулярного комплексу РЦ та схема фотопереносу електрона представлені на рис. 1 (a, δ) [6].



Рис. 1. Структура молекулярного комплексу РЦ (a) та схема фотоперенесення електрона в РЦ (δ).

© Серденко Т. В., 2009

На даному етапі особливості електронного транспорту в РЦ досліджено недостатньо. Не вивчені типи молекулярних конформаційних переходів, супутних електронному транспорту.

Метою роботи є аналіз кінетики електронного транспорту за допомогою вейвлет-аналізу та побудова моделі фотоіндукованих конформаційних перетворень у РЦ, в якій РЦ розглядаються у вигляді ансамблю однакових та динамічних в часі РЦ.

Матеріали та методи

Для аналізу станів РЦ було використано кінетику вицвітання спектральних ліній ($\lambda = 865 \ hm$) електронного спектру поглинання РЦ при їх освітленні [7; 8]. Використовувались ізольовані білково-пігментні комплекси, що були виділені на кафедрі біофізики МДУ з фотосинтетичних мембран клітин Rhodobacter sphaeroides за допомогою детергента лаурилдиметиламіноксида (ЛДАО). Для забезпечення довготривалої стабільності параметрів РЦ використовувався водний розчин 0,01 М натрій-фосфатного буфера з рН 7.2 та додаванням 0,05 % детергента. Вимірювальна кювета мала розміри 3 × 5 × 2,5 см, маючи товщину кварцових стінок 1мм.

Розчин РЦ з концентрацією ~10⁻⁶ М витримувався у темноті при кімнатній температурі не менше 12 годин (темноадаптований стан). Світлоадаптований стан формувався при освітленні розчину РЦ імпульсами світла різної тривалості та інтенсивності. Відносна кількість центрів поглинання та швидкість переходу РЦ з одного стану в інший визначались за кінетикою вицвітання лінії ($\lambda = 865 \ нm$) спектра оптичного поглинання РЦ.

Описуючи процеси, характерні часи релаксації яких суттєво перевищують час життя фотоелектрона (10-4 с), використовують дворівневу схему [9: 10]. Відповідно до такої моделі РЦ знаходяться в основному стані (0), коли електрон локалізований на донорі Р. При поглинанні кванта світла, РЦ переходить у збуджений стан, а електрон переміщується на акцептор Q_{h} – стан (1). Кінетика процесу в такій моделі задається швидкостями прямого (k_{01}) та оберненого (k_{10}) переходів. Дослідження цих характеристик дає інформацію про електронно-конформаційні процеси в РЦ. Вони показали, що швидкість переходу електрона з донора на акцептор (k_{01}) пропорційна інтенсивності збуджуючого світла І₀ і, відповідно, справедливим є твердження:

$$k_{01} = I_o \cdot \alpha \,, \tag{1}$$

де α – коефіцієнт екстинкції, що не залежить від часу.

Особливості кінетики РЦ описуються за допомогою моделювання швидкості (k_{10}) оберненого переходу. Передбачається, що ця швидкість залежить від часу. Кінетика процесів, що відбуваються в РЦ під дією світла, може бути описана рівнянням:

$$\frac{dp(t)}{dt} = I_0 \cdot \alpha \cdot p(t) + k_{10} \left(t \right) \cdot \left(1 - p(t) \right).$$
(2)

У якості початкової умови використовується:

$$P(0) = 1 \tag{3}$$

Ця умова відповідає тому, що до моменту включення світла усі електрони знаходились на донорі. Процеси, що відбуваються в комплексі РЦ, при виключенні освітлення описуються рівнянням, аналогічним (2):

$$\frac{dq(t)}{dt} = -k_{10}^{T}\left(t\right) \cdot q(t), \quad \text{i} \quad q(0) = q_0, \qquad (4)$$

де параметр $k_{10}^{T}(t)$ характеризує швидкість переходу електронів з акцептора (Q_b) на донор (P)при вимкненому освітленні; q(t) – ймовірність відсутності електрона на донорі РЦ; q_0 – описує відсутність електронів на донорі у момент вимикання збуджуючого світла і залежить від параметрів збуджуючого світла та температури зразка.

Співвідношення, аналогічне (4) може бути записане і для поглинання A(t) розчину РЦ, яке вимірюється експериментально:

$$k_{10}^{T}(t) = \frac{\frac{dA(t)}{dt}}{\left(A(0) - A(t)\right)}.$$
 (5)

У функціонуванні макромолекул дуже важливу роль відіграє геометрія системи, еволюцію якої можна прослідкувати за кінетикою повернення РЦ в темноадаптований стан. Розглянемо повільні конформаційні рухи, що виникають при перерозподілі електронної щільності. Для пояснення вказаних особливостей поведінки k_{10}^{T} була запропонована модель (рис. 2), відповідно до якої, електрон може знаходитися на донорові (стан 1) або на акцепторі (стан 2). Під дією світла електрона в первинне положення описується переходом 2 \rightarrow 1.

Коли електрон знаходиться в стані 1, він локалізований в околі точки y_1 . Надалі в цю точку помістимо початок координат $y_1 = 0$. Зміну потенціальної енергії електрона при його відхиленні від положення рівноваги опишемо в лінійному наближенні за допомогою потенціальної енергії $U_1(y)$, яку виберемо в параболічній формі:

$$U_1(y) = \frac{a}{2} \cdot y^2 \,. \tag{6}$$

Тут a – параметр, що визначає крутизну гілок потенціалу $U_1(y)$.

У разі переходу електрона в стан 2, центр його рівноважного стану зміщується у точку y_2 . Зрозуміло, що при такому переході оточення електрона змінюється і, відповідно, повинна змінюватися взаємодія з ним. Форма потенціальної енергії електрона в стані 2 в лінійному наближенні буде мати вигляд:

$$U_2(y) = \frac{b}{2} \cdot (y - y_2)^2 + E_2.$$
 (7)

Де b – параметр, що визначає крутизну гілок потенціалу $U_2(y)$. Величина E_2 задає мінімальне значення потенціальної енергії електрона, що знаходиться в стані 2. Припускаємо, що положення сусідів електрона в стані 2 не є жорстко закріпленим і при попаданні електрона в стан 2, за рахунок його взаємодії з оточенням, відбувається поляризація зони його локалізації, що змінюється в часі. Це призводить до того, що величини b, y_2, E_2 повинні залежати від часу. Пояснюючи особливості кінетики $k_{10}^{T}(t)$, зупинимося на дослідженні особливостей переходу $2 \rightarrow 1$. На рис. 2 наведена схема електронних переходів у дворівневій системі. Відзначимо, що величина k_{10}^{T} визначалася характеристиками бар'єру, що розділяє просідання 2 і 1 за допомогою співвідношення:

$$k_{10}^{T}(t) = \mathbf{v} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta(t)}{k_{B} \cdot T^{0}K}\right). \tag{8}$$

Тут v – частота підходу електрона до бар'єру $\Delta(t), k_{B}$ – постійна Больцмана, $T^{0}K$ – температура зразка.



Рис. 2. Схема електронних переходів у дворівневій системі.

Положення функції $U_2(y)$ залежить від часу. З рис. 2 видно, що висота потенціального бар'єру Δ , що заважає переходу 2 \rightarrow 1 також залежить від часу, так як вона визначається точкою перетину графіків $U_1(y)$ та $U_2(y)$. Зрозуміло, що при «просіданні» функції U_2 , величина бар'єру Δ зменшується – $\Delta(t_1) > \Delta(t_2)$. З цього можна зробити висновок, що процес повернення електрона із стану 2 в стан 1 буде легший, якщо сильніше «просіла» U_2 , що може відбуватися за рахунок поляризаційних процесів. Визначимо залежність $\Delta(t)$ від величини $E_2(t)$, що є мінімально можливим значенням $U_2(y)$ у момент часу t. Відзначимо, що просідання $E_2(t)$ відносно рівноважного темноадаптованого стану буде $E_2^0 - E_2(t)$. Визначимо точку перетину y_n графіків $U = U_1(y)$ та $U = U_2(y)$ з рівняння $U_1(y_n) = U_2(y_n)$. Використовуючи формули (7) та (8), отримаємо вираз для y_n :

$$y_{1} = \frac{-b \cdot y_{2}(t) + \sqrt{2 \cdot (a-b) \cdot E_{2}(t) + a \cdot b \cdot y_{2}^{2}(t)}}{a-b}, (9)$$

цей вираз набуває особливо простого вигляду у випадку a = b:

$$y_{1}(t) = \frac{a \cdot y_{2}^{2}(t) + 2 \cdot E_{2}(t)}{2 \cdot a \cdot y_{2}(t)}.$$
 (10)

Відносно можливої залежності $y_2(t)$ зробимо припущення, що зміщення ($y_2^0 - y_2(t)$) пропорційне величині «просідання» $E_2^0 - E_2(t)$. Тут y_2^0 – координата центру рівня 2 у рівноважному темноадаптованому стані. Отже, має місце співвідношення:

$$y_2^{\ 0} - y_2(t) = \alpha \cdot (E_2^0 - E_2(t)),$$
 (11)

де α – розмірний коефіцієнт пропорційності. Використовуючи вирази (10) і (11) величину енергетичного бар'єру $\Delta(t)$ можна представити таким чином:

$$\Delta(t) = \frac{a}{8} [y_2^0 - \alpha \cdot (E_2^0 - E_2(t))^2] + \frac{E_2^2(t)}{2 \cdot a \cdot [y_2^0 - \alpha \cdot (E_2^0 - E_2(t))^2]} - \frac{E_2(t)}{2}.$$
 (12)

З останнього співвідношення видно, що в рамках вибраної моделі величина бар'єру, що визначає особливості переходу електрона $2 \rightarrow 1$ повністю задається кінетикою $E_2(t)$ і $y_2(t)$. Окремим завданням є розробка моделі, що визначає особливості переміщення рівня 2. Припустимо, що оточення рівня 2 характеризується в'язкістю і пружністю [11; 12]. У такому випадку, при попаданні електрона на рівень 2 (ймовірність перебування електрона на ньому – q) під дією його електричного поля відбувається поляризація оточення. Рівень 2 опускається. Припускаємо, що швидкість зменшення потенціальної енергії електрона пропорційна ймовірності знаходження його на рівні 2 (позначимо µ відповідний коефіцієнт пропорційності). Після відходу електрона з рівня 2 починається релаксація рівня до первинного положення. Припускаємо, що швидкість цього процесу більшає, чим сильніше відхилення рівня від первинного положення $(E_2^0 - E_2(t))$, а характерний час релаксації (т) не залежить від цієї величини. У такому разі рівняння, що описує динаміку рівня 2, матиме такий вигляд:

$$\frac{dE_2(t)}{dt} = -\mu \cdot q(t) + \frac{E_2^0 - E_2(t)}{\tau}.$$
 (13)

Природною початковою умовою, що доповнює рівняння (13), є вимога

$$E_2(t=0) = E_{20}, \qquad (14)$$

де $E_{2,0}$ – значення енергії рівня 2 у момент виключення збуджуючого світла. Розв'язок задач (13), (14) має такий вигляд:

$$E_{2}(t) = E_{2}^{0} - (E_{2}^{0} - E_{2,0}) \cdot \exp(-\frac{t}{\tau}) - \mu \cdot \int_{0}^{t} q(t^{*}) \cdot \exp(-\frac{t-t^{*}}{\tau}) dt^{*}.$$
(15)

Зрозуміло, що має виконуватись умова:

$$(E_2^{0} - E_{2,0}) \ge 0. \tag{16}$$

Таким чином, система рівнянь, що описує процес повернення електрона в початкове положення на донор РЦ матиме такий вигляд:

$$\frac{dq(t)}{dt} = -k_{10}^{T}(t) \cdot q(t), \quad k_{10}^{T}(t) = v \cdot \exp(-\frac{\Delta(t)}{k_{B} \cdot T}),$$

$$\Delta(t) = \frac{a}{8} [y_{2}^{0} - \alpha \cdot (E_{2}^{0} - E_{2}(t))^{2}] + \frac{E_{2}^{2}(t)}{2 \cdot a \cdot [y_{2}^{0} - \alpha \cdot (E_{2}^{0} - E_{2}(t))^{2}]} - \frac{E_{2}(t)}{2}, \quad (17)$$

$$E_{2}(t) = E_{2}^{0} - (E_{2}^{0} - E_{2,0}) \cdot \exp(-\frac{t}{\tau}) - \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau} \int_{0}^{t} q(t^{*}) \cdot \exp(-\frac{t - t^{*}}{\tau}) dt^{*},$$

$$E_{2}(t = 0) = E_{2,0}, \quad q(t = 0) = q_{0}.$$

Константа швидкості релаксації електрона (відновлення донора) суттєво залежить від ймовірності відсутності електрона на донорові, що робить задачу самоузгодженою. Збільшення деформації пропорційне величині «просідання» рівня 2.

Експериментальні дані

Були проведені експериментальні дослідження зміни показника поглинання водного розчину РЦ при різних режимах освітлення. На рис. З показано результуючі швидкості зміни показника поглинання (K(t)) після вимикання світла. Інтенсивність світла 1, 3, 7 мВт/см².

Швидкість релаксації структурних змін РЦ після вимикання світла має S-подібний характер. Швидкості релаксації РЦ у початковий та кінцевий момент відрізняються у десятки разів. Таким чином, структурні зміни РЦ відбуваються за рахунок електростатичного поля, що виникає в результаті збільшення енергетичної щілини між Q_a і Q_b . Процес переносу електрона циклічний. Чим довше електрон перебуває на акцепторі, тим сильніше проявляються деформації.

$$K(t) = \frac{A'(t)}{A(t)} = \left| -k'(t) \cdot t - k(t) \right|, \qquad (18)$$

де K(t) – деркмент, $A(t) = v \cdot \exp(-k(t) \cdot t)$ – коефіцієнт поглинання. Різним значенням k відповідає різний ступінь структурних змін.

K(t), [c⁻¹] $I = 1 \text{ MBT/cm}^2$ 0,1 Texp = 1 c0.01 Texp = 600 c0.01 0.1 10 100 1000 K(t), [c⁻¹] $I = 3 \text{ MBT/cm}^2$ 0,1 Texp =1 c 0.01 1E-3 Texp = 600 c 0.01 10 100 10000 100000 1E-3 0.1 1000 $K(t), [c^{-1}]$ $I = 7 \text{ MBT/cm}^2$ Texp = 1 c0,1 0.01 Texp = 600 c 0,01 0,1 1E-3 100

Рис. 3. Залежність зміни поглинання водного розчину комплексів РЦ, після виключення (t = 0) збуджуючого світла при різних значеннях часу експозиції (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 300,600 секунд) та різних значеннях інтенсивності збуджуючого світла I = 1 (a), 3 (δ), 7 (ϵ) мВт/см².

Наступним кроком нашого дослідження був вейвлет-аналіз експериментальних кривих. Застосування вейвлет-аналізу зумовлене недоліками фітування та аналізу за допомогою Фур'є-перетворень. При фітуванні кривої експоненціальними функціями, одну й ту саму криву можна описати різними наборами параметрів k та v, що призводить до неоднозначності розкладу, тобто така задача некоректна. Релаксаційні криві РЦ нестаціонарні. При аналізі нестаціонарних сигналів необхідна часова локалізація, так як кожна конкретна частота може бути присутньою в них не глобально, а локально, лише на деякому проміжку. Аналіз Фур'є не дозволяє отримати частотно-часове зображення сигналу. Вейвлетаналіз дозволяє знайти певні особливості Sподібних кривих, такі як критичні точки, тобто точки, в яких відбуваються зміни частотних складових сигналу.

Вейвлет-аналіз

Вейвлет-перетворення сигналів є узагальненням спектрального аналізу. Вейвлети – узагальнена назва сімейств математичних функцій певної форми, локальних в часі і за частотою, в яких усі функції отримані з однієї базисної, шляхом її зсуву і розтягів по часовій осі [13-21].

Вейвлети мають вигляд коротких хвильових пакетів з інтегральним нульовим значенням, локалізованих по осі аргументів (незалежних змінних), інваріантних відносно зсуву та лінійних по відношенню до операцій масштабування (стиснення, розтяг).

Вейвлети - локалізовані функції, які конструюються з одного материнського вейвлету $\psi(t)$ шляхом операції зсуву по часу (b) та зміни часового масштабу (а): 1.

$$\psi_{ab}(t) = \frac{1}{\sqrt{|a|}} \psi\left(\frac{(t-b)}{a}\right),$$

$$(a,b) \in R, \quad \psi(t) \in L^{2}(R), \quad (19)$$

де множник $\frac{1}{\sqrt{|a|}}$ забезпечує незалежність нор-

ми функції від масштабуючого числа 'а'.

Неперервне (інтегральне) вейвлет-перетворення сигналу $s(t) \in L^2(R)$, яке застосовується для якісного частотно-часового аналізу, за змістом відповідає перетворенню Фур'є з заміною гармонічного базису $\exp(-j\omega t)$ на вейвлетний ((t-h))

$$\Psi\left(\frac{(t-b)}{a}\right):$$

$$W(a,b) = \left\langle s(t), \Psi_{ab}(t) \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{|a|}} \int_{-\infty}^{\infty} s(t) \Psi\left(\frac{(t-b)}{a}\right) dt,$$

$$(a,b) \in R, \ a \neq 0.$$
(20)

Вейвлетний масштабно-часовий спектр W(a,b), на відміну від Фур'є-спектру, є функцією двох аргументів: частотного масштабу вейвлета 'а' (в одиницях, обернених частоті), та часовому зміщенню вейвлета за сигналом 'b' (в одиницях часу), при цьому параметри 'a' та 'b' можуть приймати будь-які значення у межах зони визначення.

Приклади простих неортогональних вейвлетів парного (Mhat) та непарного (Wave) типів [20; 21]:

$$\Psi_{Mhat}(t,a,b) = \frac{1,031}{\sqrt{2}} \times \left\{ \exp\left[-\left(\frac{t-b}{a}\right)^2 \right] - 2\left(\frac{t-b}{a}\right)^2 \cdot \exp\left[-\left(\frac{t-b}{a}\right)^2 \right] \right\},$$
(21)
$$\Psi_{wave}(t,a,b) = \frac{-1,786}{\sqrt{2}} \cdot \frac{t-b}{a} \cdot \exp\left[-\left(\frac{t-b}{a}\right)^2 \right].$$
(22)

Властивості вейвлетів, принципово важливі для реалізації вейвлетних перетворень [17]:

Локалізація. Вейвлет повинен бути неперервним, інтегровним, мати компактний носій та бути локалізованим як в часі (в просторі), так і по частоті. Якщо вейвлет у просторі звужується, то його «середня» (домінуюча) частота підвищується, спектр вейвлета переміщується в область більш високих частот і розширюється. Цей процес має бути лінійним – звуження вейвлета вдвічі повинно підвищувати його домінуючу частоту і ширину спектра також вдвічі.

Вейвлетну функцію можна вважати достатньо локалізованою, якщо виконується умова:

$$\Psi(t) \leq \frac{C}{\left(1+|t|\right)^{1+\varepsilon}}, \Psi(f) \leq \frac{C}{\left(1+|t|\right)^{1+\varepsilon}}, \quad (23)$$
при $\varepsilon > 0.$

Нульове середнє значення, тобто виконання умови для нульового моменту: $\int \psi(t) dt = 0$, що забезпечує виділення локальних особливостей сигналів, нульове підсилення постій-

ної складової сигналу з нульовим значенням частотного спектра вейвлета при $\omega = 0$, та локалізацію вейвлета у вигляді смугового фільтра з центром на певній (домінуючій) частоті ω_0 вейвлетної функції.

Обмеженість. Необхідна і достатня умова:

$$\left\|\Psi(t)\right\|^{2} = \int_{-\infty} \left|\Psi(t)\right|^{2} dt < \infty$$

Оцінка хорошої обмеженості та локалізації може здійснюватись за допомогою виразів:

$$\left|\Psi(t)\right| < \frac{1}{\left(1+\left|t\right|^{n}\right)}$$
, also $\left|\Psi(\omega)\right| < \frac{1}{\left(1+\left|\omega_{0}\right|^{n}\right)}$, (24)

де ω_0 – середня частота вейвлета. Число *n* повинно бути якнайбільшим.

Автомодельність базису або самоподібність. Форма усіх базисних вейвлетів ψ_{ab}(t) повинна бути подібна до материнського вейвлету ψ(t), тобто повинна залишатись такою ж при зсувах та масштабуванні, мати одне й те ж число осциляцій.

Вейвлетні перетворення дозволяють отримати не лише загальну частотну характеристику сигналу, а й відомості про певні локальні координати, на яких проявляються ті чи інші групи частотних складових, або на яких відбуваються швидкі зміни частотних складових сигналу.

Вейвлет-аналіз одномірних сигналів забезпечує двовимірну розгортку, при цьому частота та координата розглядаються як незалежні змінні, що дає можливість аналізувати сигнал відразу у двох просторах.

Одна з головних ідей вейвлетного перетворення сигналів на різних рівнях декомпозиції (розкладу) полягає у розділенні функцій наближення до сигналу на дві групи: апроксимуючу – грубу, з повільною часовою динамікою змін, та деталізуючу – з локальною та швидкою динамікою змін на фоні плавної динаміки, з подальшим їх дробленням та деталізацією на інших рівнях декомпозиції сигналів.

В основі вейвлет-перетворень лежить використання двох неперервних, взаємозалежних та інтегровних по незалежній змінній функцій [17]:

- Вейвлет-функції ψ(t), як psi-функції часу з нульовим значенням інтегралу та частотним Фур'є-образом Ψ(ω). Ця функція, яка зазвичай і називається вейвлетом, виділяє деталі сигналу і її локальні особливості. У якості аналізуючих вейвлетів зазвичай вибираються функції, добре локалізовані і в часовій, і в частотній області.
- Масштабуючої функції ф(t), як часової скейлінг-функції phi з одиничним значенням інтегралу, за допомогою якої виконується грубе наближення (апроксимація) сигналу. Phi-функції притаманні не усім, а, як правило, тільки ортогональним вейвлетам.

Розглянемо неперервне вейвлет-перетворення (НВП). Припустимо, що ми маємо функції s(t) конечної енергії у просторі $L^2(R)$, визначені на всій дійсній осі $R(-\infty,\infty)$. Неперервним вейвлет-перетворенням (або вейвлетним образом) функції $s(t) \in L^2(R)$ називають функцію двох змінних:

$$C(a,b) = \langle s(t), \psi(a,b,t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} s(t) \psi(a,b,t) dt,$$

$$a,b \in R, a \neq 0.$$
 (25)

де вейвлети $\psi(a,b,t) \equiv \psi_{ab}(t)$ – масштабовані та зсунуті копії породжуючого вейвлета

 $\psi(t) \in L^{2}(R)$, сукупність яких створює новий базис простору $L^{2}(R)$.

Вейвлетний базис функціонального простору утворюється шляхом масштабних перетворень та зсувів породжуючого вейвлету $\psi(t)$:

$$\psi(a,b,t) = |a|^{-\frac{1}{2}} \psi\left[\frac{(t-b)}{a}\right],$$

$$a,b \in R, \ a \neq 0, \ \psi(t) \in L^2(R).$$
(26)

Вейвлет-перетворення дає сімейства спектрів масштабних коефіцієнтів *а* стиснення, розтягнення:

$$C(a,b) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{s}(\mathbf{t}) |a|^{-\frac{1}{2}} \Psi_0 \left[\frac{(t-b)}{a} \right] dt . \quad (27)$$

За рахунок зміни масштабу, вейвлети здатні виявляти відмінності на різних частотах, а за рахунок зсуву (b) – проаналізувати властивості сигналу в різних точках на всьому досліджуваному часовому інтервалі.

Спектр C(a, b) одномірного сигналу є поверхнею в тривимірному просторі. Способи візуалізації спектру можуть бути різними. Найбільш поширений спосіб – проекція на площину *ab* з ізолініями (ізорівнями), що дозволяє прослідкувати зміни коефіцієнтів на різних масштабах за часом, а також виявити картину локальних екстремумів цих поверхонь, так званий «скелет» структури процесу, що аналізується. При широкому діапазоні масштабів застосовуються логарифмічні координати (log *a*,*b*). На рис. 4 наведено приклад вейвлетного спектра простого сигналу (розклад вейвлетом Mhat).



Рис. 4. Сигнал, вейвлетний спектр (Mhat) і масштабні перетини спектру.

Вибір конкретного виду та типу вейвлетів залежить від сигналу, що аналізується, і задач аналізу, тобто визначається тим, яку інформацію необхідно одержати з сигналу. Для отримання оптимальних алгоритмів перетворення розроблено певні критерії, але їх не можна вважати кінцевими, так як вони є внутрішніми по відношенню до алгоритмів перетворення і, як правило, не враховують зовнішніх критеріїв, пов'язаних з сигналами та цілями перетворення. Тому, при практичному використанні вейвлетів, необхідно приділяти значну увагу перевірці їх придатності й ефективності для поставлених цілей та порівнювати з відомими методами обробки й аналізу. Вибіртипувейвлетавносить певнусуб'єктивність дослідника в методику дослідження сигналів, але в той же час дає нові можливості при пошуку найбільш ефективних та оптимальних методів обробки сигналів та отримання з них необхідної інформації. З урахуванням характерних особливостей різних вейвлетів у часовому та частотному просторі, в сигналах, що аналізуються, можна виявити ті чи інші властивості й особливості, які непомітні в сигналах, особливо в присутності сильних шумів. Результати досліджень [21] на вибраних сигналах показали, що для аналізу сигналів краще використати вейвлети, які своєю формою найбільш нагадують сигнал, що досліджується. Тому, для вибору оптимального вейвлету, необхідно провести тестування різних типів вейвлетів на кривих з різними особливостями.

Результати та обговорення

Було протестовано три види вейвлетів: wave, Mhat та комплексний вейвлет Морле (Morlet). За допомогою аналізу тестових кривих можна визначити, до яких особливостей кривих чутливий кожен з розглянутих вейвлетів.

Для дослідження експериментальних кривих релаксації РЦ найбільше підходить комплексний вейвлет Морле:

$$\psi_{Mortet}(t,a,b) = \frac{1}{\pi\sqrt{a}} \times \left[\exp\left(-i\varepsilon\left(\frac{t-b}{a}\right)\right) - \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2}\right) \cdot \exp\left(-\left(\frac{t-b}{a}\right)^2 \cdot \varepsilon\right) \right].$$
(28)

На рис. 5 наведено декременти $(FTest_i(t_i))$ тестових кривих та їх вейвлетні спектри $(M \arg_b(dTb))$.

Ми можемо бачити, що якщо закон декремента кривої не змінюється в часі (тестові криві *а-в* на рис. 5), то вейвлетний спектр такої кривої не має виражених особливостей (крім граничних умов). У випадку гіперболічної залежності кривої (тестова крива 2 на рис. 5), маємо куполоподібний вейвлетний спектр. Цей випадок вимагає подальшого вивчення та тестування за допомогою інших типів вейвлетів. Тестова крива ∂ на рис. 5 має декілька «сходинок», що відповідають змінам закону декремента цієї кривої. Вейвлетний спектр у місцях зміни закону кривої має чітко виражені піки.



Рис. 5. Декременти тестових кривих та їх вейвлетні спектри (Morlet) (початок).



Рис. 5. Декременти тестових кривих та їх вейвлетні спектри (Morlet) (закінчення).

Нами було проаналізовано декілька серій експериментальних кривих за різної інтенсивності збуджуючого світла (інтенсивність 100, 300, 700 одиниць, що відповідає 1, 3, 7 мВт/см² відповідно) та для різних значень часу експозиції (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 300, 600 с).

На рис. 6 наведено вейвлет-спектри релаксаційних кривих РЦ при інтенсивності світла 1, 3, 7 мВт/см² та часу експозиції 1, 5, 50, 600 с, параметр вейвлет-перетворення a = 3.

Аналіз експериментальних кривих показує, що існує певна часова залежність декремента K(t), так як вейвлетні спектри релаксаційних кривих мають виражені особливості. Проаналізуємо вигляд вейвлетних спектрів тестових кривих та проведемо аналогію зі спектрами експериментальних кривих релаксації. Перший пік на вейвлетних спектрах релаксаційних кривих можна співставити з піками на вейвлетному спектрі тестової кривої г (рис. 5). Припускаємо, що спочатку, після виключення світла, існує швидкий канал релаксації, але він швидко вигорає (протягом першої секунди). Перший пік є закінченням дії швидкого каналу релаксації. Далі вмикається повільний канал релаксації. Другий пік не виражений, розмитий, має куполоподібний вигляд, аналогічно до спектру тестової кривої д (рис. 5). Цю особливість можна пов'язати з набором зсувів експонент – почерговим їх включенням, або релаксаційні криві на цьому проміжку проявляють таку ж функціональну залежність, яку має тестова крива г (рис. 5). Для різних інтенсивностей та часу експозиції другий пік має різний вигляд, тоді як перший пік однаковий. Якісні відмінності вейвлетних спектрів релаксаційних кривих, залежно від часу експозиції, свідчать про якісні зміни стану фотоцентрів.



Рис. 6. Вейвлет-спектри релаксаційних кривих РЦ. Інтенсивність світла 1, 3, 7 мВт/см², час експозиції 1, 5, 50, 600 с, *a* = 3.

Висновки

- Швидкість релаксації структурних змін в РЦ після 10 с мало змінюється в часі та залежить від інтенсивності збуджуючого світла та часу експозиції.
- Кінетика релаксації РЦ має S-подібний характер і не залежить від інтенсивності збуджуючого світла та часу експозиції.
- Вейвлет-аналіз дозволяє виявити особливості релаксаційних кривих, які залежать від інтен-
- Рубин А. Б. Биофизика в 2 томах / А. Б. Рубин. М. : Изд. Університет, 2000. – 468 с.
- Шувалов В. А., Климов В. А. Биофизика / В. А. Шувалов, В. А. Климов. – 1987. – Т. 32, Вып. 5. – С. 814–829.
- Olson J.M., Thornber J.P. // Membrane Proteins in Energy Transduction / Eds. by R. A. Capaldi. – New.York : Marcel Dekker, 1979. – P. 279–340.
- Gensch T., Viappiani C. and Braslavsky S.E. / Journal of the American Chemical Society. Vol. 121: 10573–10582 (1999).
- Комаревська Т. В., Кшнякіна С. І., Заболотний М. А. Структурні зміни макромолекул фотосинтетичних реакційних центрів Rb. Spharoides / Т. В. Комаревська, С. І. Кшнякіна, М. А. Заболотний // Наукові записки. Фізико-математичні науки. – 2007. – Т. 61. – С. 54–57.

сивності збуджуючого світла та часу експозиції. Процес відновлення поглинання розчинів РЦ є нестаціонарним. Тобто можемо зробити припущення, що експоненти в релаксаційних кривих не діють одночасно, а включаються почергово.

- З вигляду вейвлетних спектрів припускаємо, що існують швидкий та повільний канали релаксації, тобто РЦ динамічні у часі, при цьому усі РЦ однакові.
- Тринкунас Г., Валкунас Л. Физические явления в фотосинтезе / Г. Тринкунас, Л. Валкунас. – Вильнюс : О-во Знание ЛитССР. – 1986. – 17 с.
- Барабаш Ю. М., Заболотный М. А., Соколов Н. И., Харкянен В. Н. Исследование медленных фотоиндуцированных изменений в реакционных центрах Phodobacter sphacroides R-26, методон голографической интерферометрии / Ю. М. Барабаш, М. А. Заболотний, Н. И. Соколов, В. Н. Харкянен // Биофизика. 2002. Т. 47. № 6. С. 970–976.
- Барабаш Ю. М., Заболотний М. А., Куліш М. П., Гуляс О. В., Дмитренко О. П., Комаревська Т. В., Мартинчук Е. Л. Повільні фотоіндуковані зміни об'єму комплексів бактеріальних реакційних центрів / Ю. М. Барабаш, М. А. Заболотний, М. П. Куліш, О. В. Гуляс, О. П. Дмитренко,

Т. В. Комаревська, Е. Л. Мартинчук // Вісник Київського університету. Фізико-математичні науки. – 2007.– № 4. – С. 290–295. (Стаття надійшла до редакції 21.01.08).

- Барабаш Ю. М., Березецкая Н. М., Капустина М. Т., Харкянен В. Н. Исследование медленной кинетики фотовозбуждения и релаксации реакционных центров фотосинтетических бактерий / Ю. М. Барабаш, Н. М. Березецкая, М. Т. Капустина, В. Н. Харкянен // Біофізичний вісник. 2000. Т. 488. Вип. 6 (1). С. 96–102.
- Барабаш Ю. М., Заболотный М. А., Соколов Н.И., Харкянен В. Н. Исследование медленных фотоиндуцированных изменений в реакционных центрах Rb. Sphaeroides R-26 методом голографической интерферометрии / Ю. М. Барабаш, М. А.Заболотный, Н. И.Соколов, В. Н. Харкянен // Биофизика. – 2002. – № 6. – С. 152–160.
- Шайтан К.В. Каким образом электрон движется по белку / К. В. Шайтан // Соровский образовательный журнал. – 1999. – № 3. – С. 55–62.
- Шайтан К. В. Конформационная подвижность белка с точки зрения физики / К. В. Шайтан. // Соровский образовательный журнал. – 1999. – № 5. – С. 5–13.
- 13. Чуи К. Введение в вэйвлеты / Чуи К. М. : Мир, 2001. 412 с.

Serdenko T. V.

- Астафьева Н. М. Вейвлет-анализ: Основы теории и примеры применения / Н. М. Астафьева // Успехи физических наук. – 1996. – Т. 166, № 11. – С. 1145–1170.
- Штарк Г.-Г. Применение вейвлетов для ЦОС / Г.-Г. Штарк. М.: Техносфера, 2007. – 192 с.
- Воробьев В. И., Грибунин В. Г. Теория и практика вейвлетпреобразования / В. И. Воробьев, В. Г. Грибунин– СПб. – ВУС. – 1999. – 204 с.
- Дьяконов В. П. Вейвлеты. От теории к практике / В. П. Дьяконов. – Изд. 2-е перераб. и доп. – М. : СОЛОН- Пресс, 2004. – 400 с.
- Дремин И., Иванов О., Нечитайло В. Вейвлеты и их использование / И. Дремин, О. Иванов, В. Нечитайло // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171, № 5. – С. 465–501.
- Мала С. Вэйвлеты в обработке сигналов / С. Мала : Пер. с англ. – М. : Мир, 2005. – 671 с.
- Переберин А. В. О систематизации вейвлет-преобразований / А. В. Переберин // Вычислительные методы и программирование. 2001. Т. 2, № 2. С. 133–158.
- Ситніков В. С., Біленко А. О. Класифікація вейвлет-функцій / В. С. Ситніков, А. О. Біленко // Труды Одесского политехнического университета. 2007. № 2(28). С. 71–75.

KINETICS OF ELECTRON TRANSPORT IN REACTION CENTERS OF RHODOBACTER SPHAROIDES

The present paper studies kinetics of photomobilized electron relaxation in reaction centers of Rhodobacter spharoides by wavelet analysis. Relaxation kinetics has S-shaped character of the dependence on time of a constant of speed of electron return from an acceptor after turning off stimulating light. RC relaxation curves have S-shaped character of the speed constant's dependence on time of electron return from an acceptor after turning off stimulating light). Relaxation curves of RC are nonstationary (time-dependent). Two-level model of electron transport is considered. Reaction centers are regarded as dynamic in time and identical with each other. Wavelet analysis relaxation kinetics allows us to assume that exponents of relaxation curves do not operate simultaneously, but switch on in turn.

Keywords: photomobilized electron, two-level model, molecular complex.