

Transfer energii

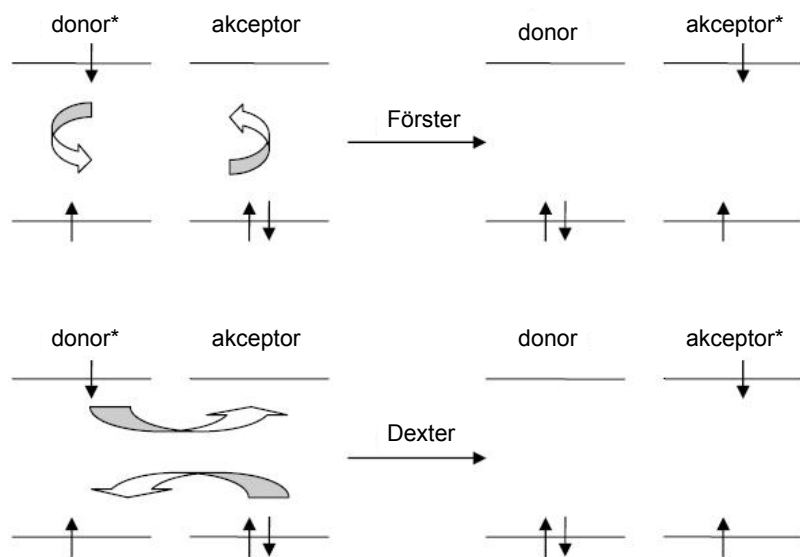
1. Teoria Dexter

2. Teoria Förstera.

Transfer energii (teoria Dexter i Förstera)

Dwa procesy bezpromienistego przekazu energii pomiędzy dwoma różnymi cząsteczkami:

1. Wymiana elektronu (mechanizm Dexter)
2. Wymiana wzbudzenia poprzez emisję i absorpcję w warunkach sprzężenia oddziałujących cząsteczek (mechanizm Förstera, zwany też FRET-fluorescence resonance energy transfer)



Złota reguła Fermiego

fundamentalne prawo mechaniki kwantowej

Związek teoretyczny pomiędzy szybkością reakcji k_{if} a elementami macierzy przejścia opisujących reakcję V_{DA} i gęstością końcowych stanów $\rho(E_f)$.

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{DA}|^2 \rho(E_f)$$

gdzie $V_{DA} = \langle \phi_i | H | \phi_f \rangle$

Stan początkowy opisujący donor D

Stan końcowy opisujący akceptor A

W modelu Dexter i Förstera k_{if} opisuje szybkość transferu energii.

Transfer energii w modelu Förstera

- brak realnej wymiany fotonu,
- transfer energii w wyniku oddziaływania indukowanych dipoli,
- rozpatruje się dwie fluoryzujące cząsteczki: emitująca – donor, absorbująca – akceptor spełniające następujące warunki:
 - donor i akceptor będąc w stanach wzbudzonych wibracyjnych, indukują momenty dipolowe (oddziaływania dipol – dipol) i pozostają w rezonansie (dopasowanie energetyczne)
 - widmo emisyjne donoru musi przekrywać się z widmem absorpcyjnym akceptora
 - odległość oddziałujących cząsteczek $1 \text{ nm} < d < 10 \text{ nm}$ (poza tym zasięgiem oddziaływania dipol – dipol zanikają)

Siły Van der Waalsa (dipole indukowane) należą do sił spoistości

- energie $\sim 1 \text{ kJ/mol}$
- zawsze obecne

Siły przyciągania wynikające z oddziaływania pomiędzy oscylującymi dipolami.

Potencjał Van der Waalsa:

$$V_{12} = -\frac{1}{24(\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \sum_{n,k} \frac{|\langle n|\vec{m}|0\rangle_1|^2 |\langle k|\vec{m}|0\rangle_2|^2}{(E_1^n - E_1^0) + (E_2^k - E_2^0)} \equiv -\frac{A_{12}}{r^6}$$

$\langle n|\vec{m}|0\rangle_1$ – moment dipolowy przejścia ze stanu n do 0

E_1^n, E_2^k – skwantowane energie stanów n i k dla cząsteczki 1 i 2

r – odległość między cząsteczką 1 i 2

A_{12} – stała Hamakera

Siły Van der Waalsa istotne na odległościach $0.1 \text{ nm} < d < 10 \text{ nm}$.

Mogą być przyciągające i odpychające.

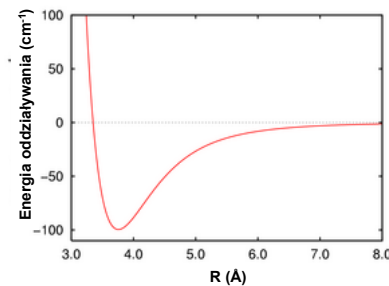
Nie są addytywne.

Symulacje dynamiki molekularnej pokazują, że Oddziaływania między biomolekułami dobrze opisuje Potencjał Lennarda-Jones'a :

$$E(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

r_0 – odległość równowagi separacji

ϵ – charakterystyczna stała energii



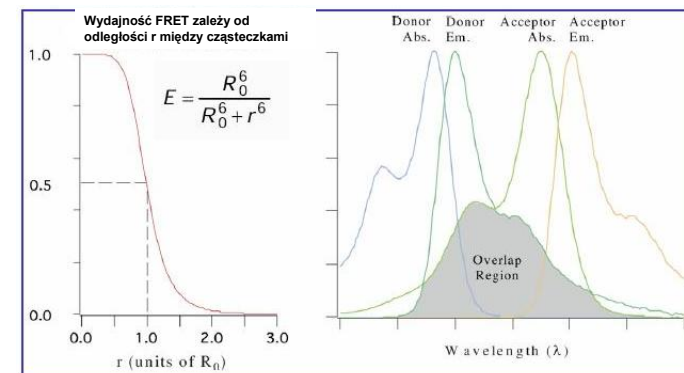
W optyce są to siły dyspersji (np. μm cząsteczki koloidalne w roztworze).

Korzystając ze złotej reguły Fermiego i wprowadzając funkcje fluorescencji donoru $F_D(\lambda)$ oraz współczynnik wzbudzenia akceptora $E_A(\lambda)$ można wyznaczyć szybkość przekazu energii w oparciu o wyrażenie:

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{DA}|^2 \int F_D(\lambda) E_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{DA}|^2 \cdot J$$

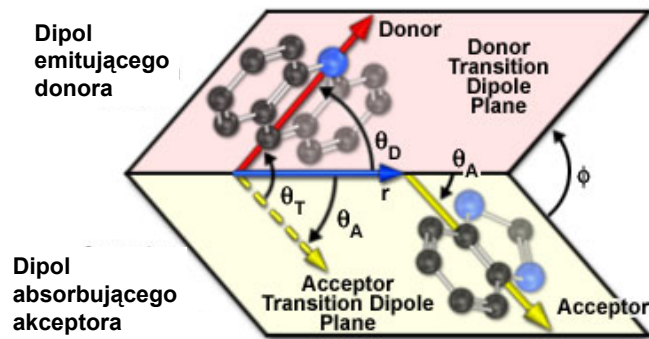
V_{DA} : element macierzy oddziaływania

J : stała sprzężenia (całka przekrywania się widma emisyjnego donoru i widma absorpcyjnego akceptora)



Wprowadza się czynnik orientacji dipoli: donora i akceptora κ :

$$\kappa = 2 \cos(\theta_D) \cos(\theta_A) - \sin(\theta_D) \sin(\theta_A) \cos(\varphi)$$



Szybkość transferu energii wyraża się w uproszczonej formie równaniem:

$$k_{if} = 8,8 \cdot 10^{23} \frac{1}{\tau_D r^6} \frac{\kappa^2 \Phi_D}{n^4} J$$

- n - współczynnik załamania ośrodka, w którym znajdują się oddziałujące cząsteczki
- τ_D - lifetime of the excited state
- Φ_D - quantum yield of fluorescence
- r - distance between the molecules

Wprowadzając promień Förstera

$$R_0 = \sqrt[6]{8,8 \cdot 10^{23} \frac{\kappa^2 \Phi_D J}{n^4}}$$

Szybkość transferu energii wyraża się poprzez:

$$k_{if} = \frac{1}{\tau_D} \frac{R_0^6}{r^6}$$

Definiując wydajność transferu energii:

$$E = \frac{k_{if}}{k_{if} + k_{Df}}$$

otrzymujemy:
$$E = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0}\right)^6}$$

R_0 – promień Förstera, to odległość, dla której wydajność transferu energii wynosi 50%

Transfer energii w modelu Dexter

- Bezpośrednia wymiana elektronów (elektron ze stanu wzbudzonego donora przechodzi do pustego stanu wzbudzonego akceptora, elektron z najwyższego okupowanego stanu akceptora zapełnia dziurę najwyższego stanu donora)
- Wynika z mechaniki kwantowej, całka wymiany oddziaływań
- Warunki, które muszą być spełnione:
 - przekrywanie się widma emisyjnego donora i widma absorpcyjnego akceptora
 - przekrywanie się funkcji elektronowych
 - odległości < 1nm

Szybkość tranferu energii w modelu Dexter'a:

$$k_{if} = JK^2 \exp\left(-\frac{2r}{L}\right)$$

J stała sprzężenia

K prawdopodobieństwo przekrywania się funkcji falowych elektronów

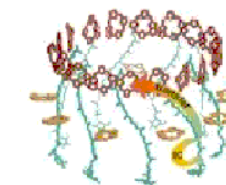
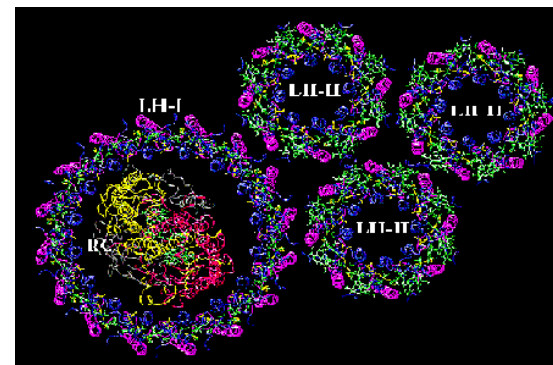
r odległość między cząsteczkami

Wymóg przekrywania się funkcji falowych elektronów w modelu Dexter'a wprowadza zależność eksponencjalną od odległości między molekułami.

Stąd ograniczenie oddziaływań typu Dexter'a do dystansów $< 1\text{nm}$.

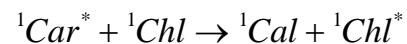
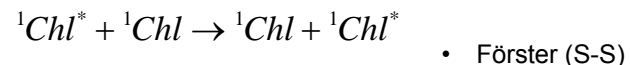
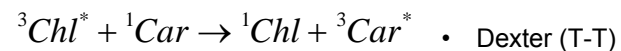
Transfery energii typu Dexter'a i Förstera występują powszechnie w układach biologicznych

Przykładem jest tranfer energii w układach fotosyntetycznych, a w szczególności kompleksach antenowych



Mechanizm Dexter'a odpowiedzialny jest za transfer energii pomiędzy karotenoidami a chlorofilami (odległość $< 1\text{nm}$).

Mechanizm Förstera odpowiedzialny jest za transfer energii pomiędzy karotenoidami a chlorofilami oraz pomiędzy różnymi chlorofilami.



T - stan trypletowy
S – stan singletowy

Wykorzystanie modelu Förstera i Dexter'a:

- Z szybkości reakcji transferu energii uzyskuje się informacje o zmianach na małych odległościach (rzędu nm) r^{-6}
- Znakowanie białek wybranymi parami donor – akceptor pozwala na obserwację zmian konformacyjnych tych układów (zmiana odległości, orientacji wpływa na szybkość transferu energii).
- Metodą znakowania mogą być monitorowane oddziaływania między cząsteczkami, np.: białko – białko, lub białko – DNA.