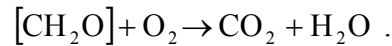
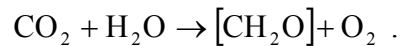


Biologische Energieumwandlung

Die biologische Energieumwandlung findet in Bakterien und in Zellorganellen (Mitochondrien und Chloroplasten) der Pflanzen und Tiere statt. Die Mitochondrien wandeln Kohlenhydrate unter Sauerstoffzufuhr in Kohlendioxid und Wasser um (Atmung):



In den Chloroplasten wird Kohlendioxid und Wasser mit Hilfe der Sonnenenergie in Kohlenhydrate und Sauerstoff umgesetzt (Photosynthese):



Obwohl die Atmung und die Photosynthese entgegengesetzte Richtungen der gleichen Reaktion darstellen, sind die ablaufenden Prozesse sehr ähnlich. Diese werden durch die **Chemiosmosis** (Mitchell, 1961) beschrieben. Sie ist der universelle Energieumwandlungsmechanismus, der den Elektronenfluss, den Protonengradienten und die ATP-Synthese verbindet. Die chemische Energie wird in einem pH-Gradienten oder einem elektrischen Potential über einer Membran gespeichert, in der die energieumwandelnden Proteine angeordnet sind:

$$\Delta\tilde{\mu}_{\text{H}^+} = F \cdot \Delta\psi - 2.3 RT \Delta\text{pH} .$$

Hier ist $\Delta\tilde{\mu}_{\text{H}^+}$ das elektrochemische Potential der Protonen, F die Faradaykonstante, $\Delta\psi$ die Potentialdifferenz und ΔpH die pH-Differenz über der Membran. Der erste Term spielt bei den Mitochondrien, der zweite bei den Chloroplasten die wesentliche Rolle.

Abb. 1 zeigt schematisch die chemiosmotische Kopplung. Die Sonnenenergie oder die Energie aus der Oxidation von Nährstoffen wird verwendet, um einen Protonengradienten entlang der Membran aufzubauen. Dieser Gradient treibt eine Vielfalt von Reaktionen in den Mitochondrien, Chloroplasten und Bakterien an. In Abb. 2 ist schematisch die strukturelle Organisation eines Chloroplasten, eines Bakteriums und eines Mitochondriums zu sehen.

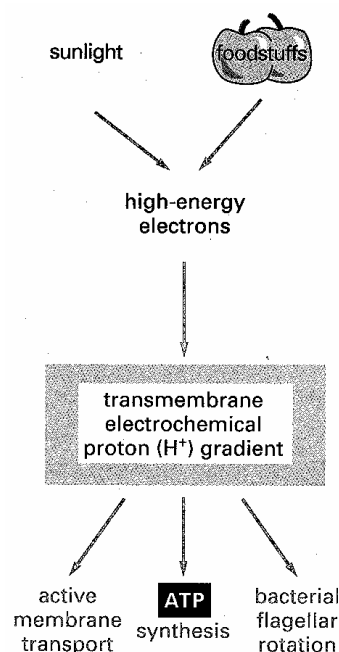


Abb. 1: Chemiosmotische Kopplung.

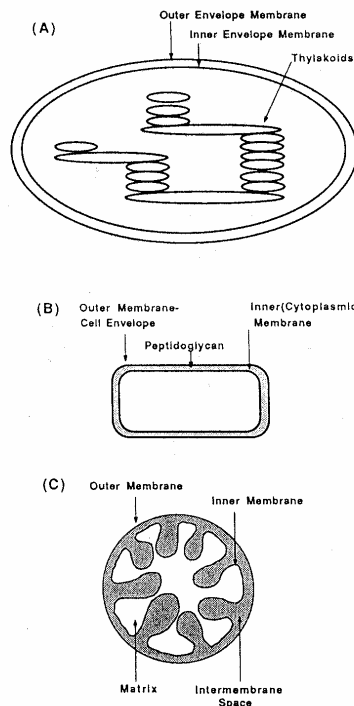


Abb. 2: Schematische Darstellung der strukturellen Organisation (A) eines Chloroplasten, (B) eines gramnegativen Bakteriums (z.B. *E. coli*), (C) eines Mitochondriums.

Beim Mitochondrium wird der Protonengradient an der inneren der beiden Membranen aufgebaut. Der Chloroplast besteht aus drei Membranen. An der sich im Innern des Chloroplasten (Stroma) befindenden Membran (Thylakoidmembran) wird der Protonengradient aufgebaut. Abb. 3 stellt schematisch die Energieumwandlung im Mitochondrium und im Chloroplasten dar.

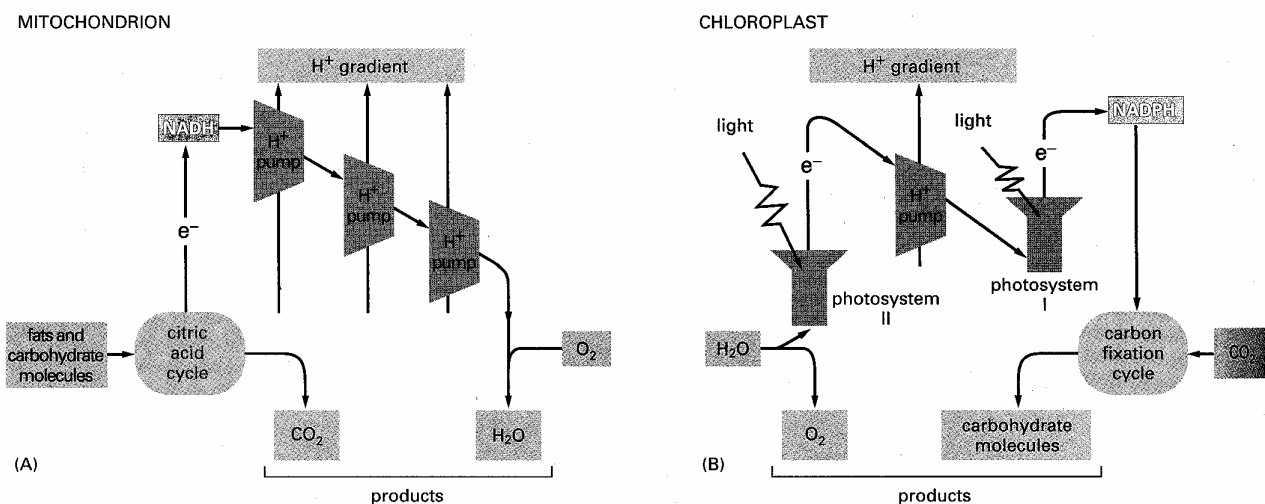


Abb. 3: Mitochondrien (A) und Chloroplasten (B) als elektrische Energieumwandler.

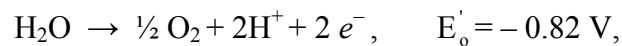
Im Mitochondrium werden energiereiche Elektronen, die aus Fetten und Kohlenhydrat-Molekülen im Verlaufe ihrer Umwandlung in Kohlendioxid erzeugt werden, sequentiell durch drei Proteinkomplexe (NADH Dehydrogenase, bc_1 -Komplex, Cytochrom c Oxidase) transportiert. Die freie Enthalpie, die durch den Weg des Elektrons vom Hochenergiezustand zu einem tiefer liegenden Zustand frei wird, wird verwendet, um Protonen durch die Membran des Mitochondriums zu pumpen. Die Elektronen werden dabei durch

diffundierende Moleküle transportiert. Eines der wichtigsten dieser Moleküle ist das NAD^+ , das zwei Elektronen und ein Proton aufnimmt, um NADH zu bilden. Das NADH bringt die Elektronen zur NADH-Dehydrogenase in der Mitochondrienmembran. Anschließend werden sie von weiteren Transportmolekülen zu den weiteren Protonenpumpen gebracht. Die dritte Protonenpumpe transferiert das Elektron schließlich zum Sauerstoff.

Im Chloroplasten wird Lichtenergie zur Separation von Ladungen verwendet. Der Elektronentransfer läuft dabei in entgegengesetzter Richtung von der bei den Mitochondrien: Die Elektronen werden dem Wasser entzogen; dabei wird Sauerstoff produziert. Sie werden via NADPH zur Synthese von Kohlenhydraten aus CO_2 weitergeleitet (siehe unten).

Photosynthese

Die Photosynthese in grünen Pflanzen kann in den photophysikalischen Primärprozess, die lichtinduzierte Ladungstrennung, und zwei darauf folgende biochemische Prozesse, Kohlendioxidfixierung und ATP-Synthese, eingeteilt werden. Die lichtinduzierte Ladungstrennung erfolgt in zwei Schritten. Der erste ist die photosynthetische Wasserspaltung:



der zweite der Elektronentransfer zu NADP^+ :



Die Ladungstrennung findet in großen, die Membran überspannenden Proteinkomplexen, den Reaktionszentren, statt. Diese sind so in der Membran orientiert, dass das Ergebnis des Primärprozesses der lichtinduzierte Transport von Elektronen vom Lumen (Bereich innerhalb der Thylakoidmembran) zum Stroma (Bereich außerhalb der Thylakoidmembran) im Chloroplasten und von Protonen in die andere Richtung ist. Die Energie wird in Form von NADPH gespeichert. Der pH-Wert ist ~ 5 innerhalb der Membran und außerhalb ~ 8 . Abb. 4 zeigt schematisch den Elektronen- und Protonentransfer über die Thylakoidmembran. Da die Thylakoidmembran für Mg^{2+} und Cl^- durchlässig ist, gleichen sich die Ladungen beiderseits der Membran aus, so dass die Potentialdifferenz über der Membran Null ist. In Mitochondrien ist sie dagegen signifikant, während dort hingegen ΔpH nur ~ 1 ist.

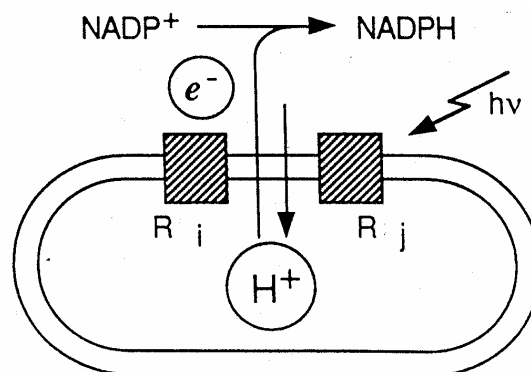
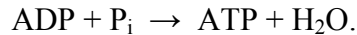


Abb. 4: Elektronen- und Protonentransfer über die Thylakoidmembran im Chloroplasten (R_i , R_j : Reaktionszentren).

Neben den beschriebenen, lichtinduzierten Reaktionen treten auch Dunkelreaktionen auf. Zum einen wird der Protonengradient verwendet, um aus ADP das reaktive ATP zu synthetisieren,



Hier stellt P_i ein Phosphat-Ion dar. Zum anderen kann NADPH, da es ein starkes Reduktionsmittel ist, zusammen mit ATP Kohlendioxid zu CH_2O umwandeln,



Abb. 5 a zeigt formal den Atom- und Ladungstransfer. Der erste Schritt in Pflanzen ist allerdings der in Abb. 5 b dargestellte. Hier wird CO_2 an Ribulose-1,5-bisphosphat durch das Enzym Ribulosebiphosphat-Carboxylase (Rubisco) im Stroma gekoppelt. Da dieses Enzym sehr ineffizient ist (3 s^{-1}), sind viele Kopien nötig, so dass es bis zu 50% des Proteingehalts der Chloroplasten ausmacht.

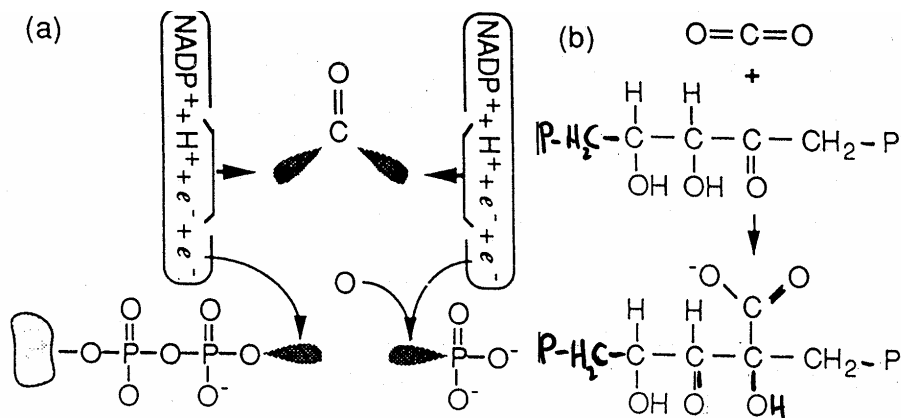


Abb. 5:(a) Darstellung der Ladungsverschiebung bei der CO_2 -Reduktion. Die CO_2 -Fixierung in Pflanzen erfolgt allerdings im ersten Schritt nach dem Schema (b), der durch ein Enzym katalysiert wird, welches CO_2 an die Verbindung Ribulose-1,5-Bisphosphat koppelt.

Chloroplasten haben die Fähigkeit, Wasser als Elektronendonator zu verwenden. Um NADPH (Redoxpotential $\sim -320 \text{ mV}$) aus Wasser (Redoxpotential $\sim +830 \text{ mV}$) zu generieren, werden zwei Photosysteme verwendet, das PS I (P700) und das PS II (P680). Das letztere ist das wasserspaltende Enzym. Klare Hinweise auf diese beiden Reaktionszentren wurden durch die Messung der Sauerstoffproduktion während der Photosynthese als Funktion der Wellenlänge erhalten (Abb. 6).

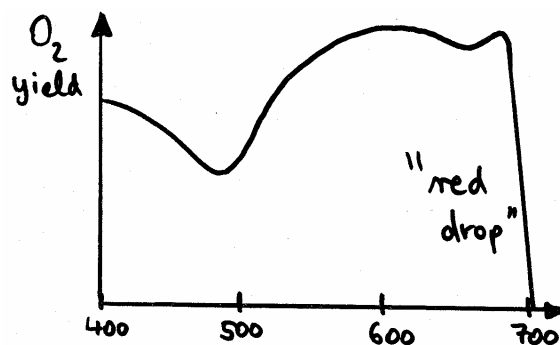


Abb. 6: Photosynthese-Sauerstoffproduktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Anregungslichts.

Die Anregung kann nur bis zu einer kritischen Wellenlänge erfolgen. Da für $690 \text{ nm} < \lambda < 705 \text{ nm}$ nur PS I angeregt werden kann, ist die Photosynthese ab diesem Bereich nicht möglich. Das PS II enthält ein 4Mn-Cluster, das Elektronen von Wasser extrahiert,



Abb. 7 (rechts) zeigt den Reaktionszyklus, durch den nach vier Lichtpulsen ein Sauerstoffmolekül freigesetzt wird. Darin werden die Reaktionsintermediate des Enzyms mit $S_0 - S_4$ bezeichnet.

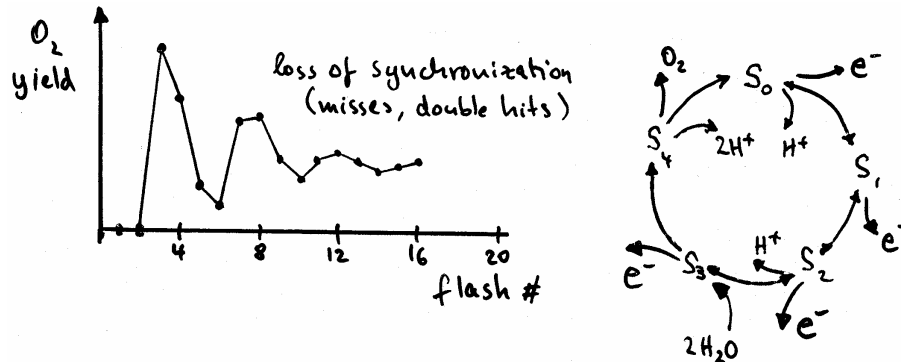


Abb. 7: Sauerstoffausbeute bei der Photosynthese von Chloroplasten in Abhängigkeit von der Blitzanzahl (links). Reaktionszyklus der Sauerstoffbildung (rechts).

Abb. 7 (links) zeigt die Oszillationen der Sauerstoffausbeute bei der Bestrahlung von Chloroplasten mit Lichtblitzen in Abhängigkeit von der Anzahl der Lichtblitze. Das Maximum nach 3 Lichtblitzen kommt daher, dass 75 % der Chloroplasten vor der Bestrahlung im S_1 -Zustand (25 % im S_0 -Zustand) vorliegen. Durch zweifache oder keine Reaktion während eines Lichtblitzes geht die Synchronisation mit zunehmender Anzahl der Blitze verloren.

Das Reaktionszentrum im Photosystem II produziert starke Elektronendonoren in der Form des Plastochinons. Diese geben die Elektronen zu einer Protonenpumpe ($\text{b}_6\text{-f}$ Komplex) weiter (Abb. 8). Dieser Komplex pumpt Protonen über die Thylakoidmembran. Die Elektronen werden mit Hilfe eines kleinen, kupferhaltigen Proteins, des Plastocyanins, zum Photosystem I transportiert.

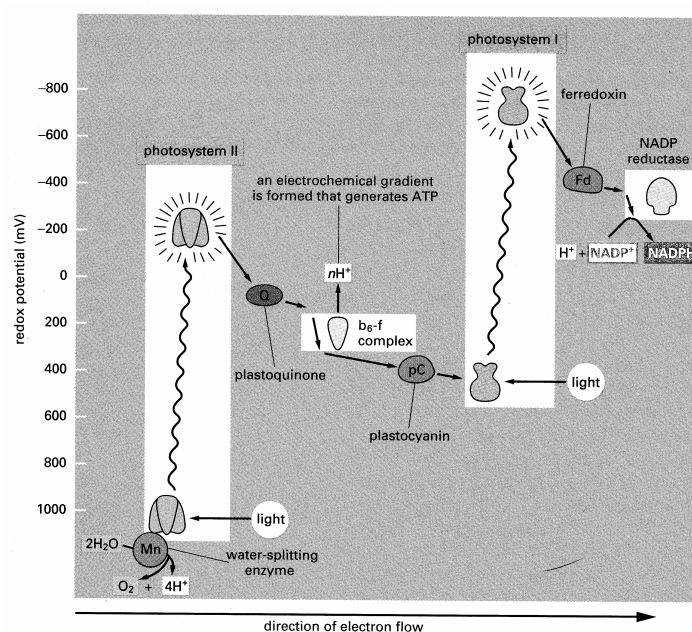
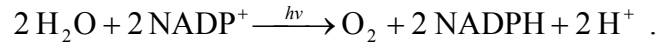
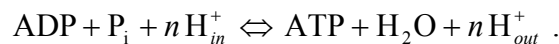


Abb. 8: Veränderung des Redoxpotentials während der Photosynthese.

Das Elektron rekombiniert hier mit dem Loch, das durch Lichtanregung im Chlorophyllmolekül in seinem Reaktionszentrum erzeugt wurde. Das Photosystem I erhöht das Energieniveau des Elektrons, so dass es in das Eisen-Schwefelzentrum des Ferredoxin und daraufhin zum NADP^+ gelangen kann, um dort NADPH zu erzeugen. Das Schema in Abb. 8 wird 'Z-Schema' genannt. Die Nettoreaktion ist also



Beim 'Z-Schema' sind zwei Photonen involviert, da die Energie eines einzelnen sichtbaren Photons nicht ausreicht, das Elektron vom 'Boden' des Photosystems II zur 'Spitze' des Photosystems I zu bringen. Außerdem steht mit zwei Photosystemen noch genügend Energie für das Protonenpumpen in der Thylakoidmembran zur Verfügung. Der resultierende elektrochemische Gradient treibt die Synthese von ATP durch die ATP-Synthase:



Das gesamte elektrochemische Potential des Protons ist

$$\Delta\mu_H = RT \ln \frac{[\text{H}_{out}^+]}{[\text{H}_{in}^+]} + F \Delta\psi .$$

Die Richtigkeit dieser chemiosmotischen Hypothese ist durch verschiedene Experimente verifiziert worden. Zum einen nimmt die ATP-Produktion stark mit der Differenz des pH-Werts zu. Andererseits nimmt diese Differenz schneller ab, falls die Konzentration von ADP zunimmt.

Für die ATP-Produktion ist eine freie Enthalpie von 0.35 eV nötig. Das chemische Potential der Protonen sollte also einen Schwellenwert haben, ehe die ATP-Synthese einsetzt. In Abb. 9 ist die relative ATP-Produktion (bezogen auf Chlorophyll a) als Funktion des chemischen Potentials der Protonen für 3 Werte des elektrischen Feldes aufgetragen. Die Zunahme des elektrischen Feldes führt nur zu einer Verschiebung der Kurven. Das bedeutet, dass der elektrische Potentialgradient und der Protonengradient äquivalent sind. Die ATP-Synthese setzt oberhalb einer Schwelle von ~140 mV ein. Daraus folgt, dass drei Protonen für die Synthese eines ATP-Moleküls (350 meV) benötigt werden.

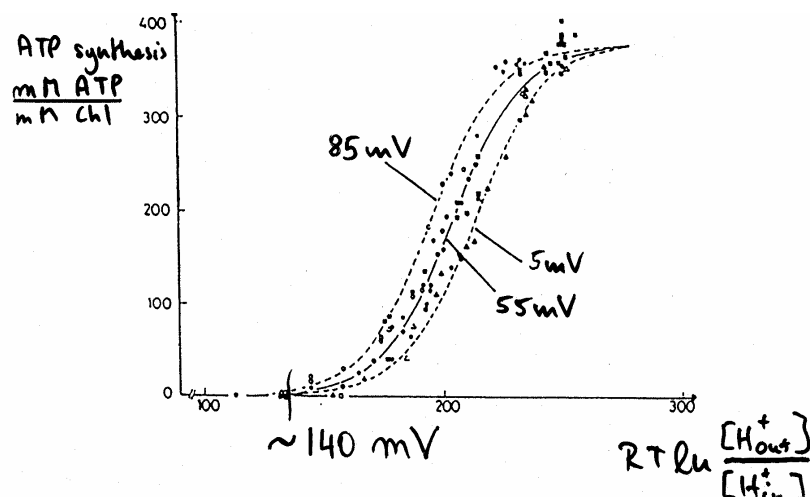


Abb. 9: Abhängigkeit der ATP-Synthese vom elektrochemischen Potential der Protonen.

Das chemiosmotische Prinzip wird auch durch folgendes Experiment bestätigt: Ein Vesikel befindet sich in einem Kondensator. Der Abfall des elektrischen Feldes erfolgt im Wesentlichen in der elektrisch isolierenden Membran (Abb. 10).

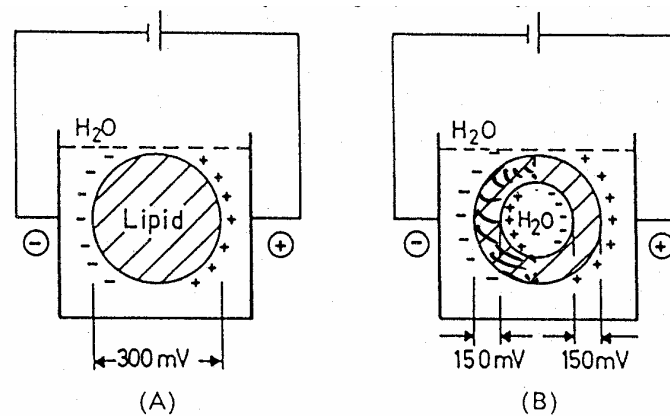


Abb. 10: Prinzip der Methode des externen elektrischen Feldes. Die zwei Elektroden sind 1 mm voneinander getrennt. Es werden 300 V angelegt, so dass die Feldstärke 3000 V/cm ist. Der Spannungsabfall entlang eines Mikrometers ist dann 300 mV (A). Die gegensätzliche Polarität entlang der Lipidmembran (B).

Die Äquivalenz von licht- und feldgetriebener ATP-Produktion ist in Abb. 11 zu sehen. Die ATP-Produktion nimmt linear mit der Zahl der elektrischen Impulse in derselben Weise wie mit Lichtimpulsen zu. Der Unterschied um den Faktor 2 bei der ATP-Produktion kommt daher, dass die Spannung nur für eine Hemisphäre des Vesikels die richtige Orientierung für die ATP-Synthese hat.

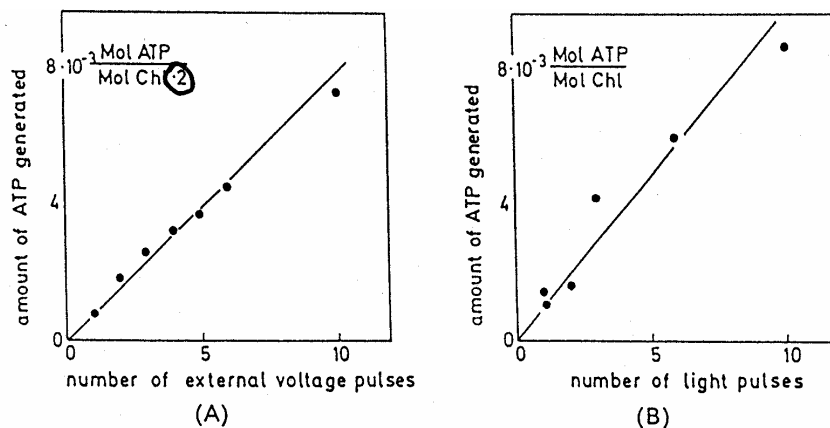


Abb. 11: ATP-Ausbeute, die durch eine externe Spannung im Dunkeln (A) und durch Lichtpulse (B) angetrieben wird.

Die Funktionen und Strukturen der Enzymkomplexe, die die Protonen im zentralen Abschnitt der mitochondrialen Atmungskette pumpen, ähneln denen des entsprechenden Abschnitts in der Elektronentransportkette von Bakterien und Chloroplasten (Abb. 12). Der Photosyntheseapparat der nicht schwefelhaltigen Purpurbakterien ist besonders einfach aufgebaut (Abb. 12 oben), und die beteiligten Proteine sind in ihrer atomaren Struktur bekannt. Daher ist dieser Photosyntheseapparat für detaillierte physikalische Untersuchungen besonders gut zugänglich. In den Purpurbakterien gibt es ein Reaktionszentrum, in dem lichtinduzierte Ladungstrennung erfolgt, worauf Chinon zu Chinol reduziert wird. Das Chinol wird zum Aufbau von NADH verwendet. Außerdem überträgt es Elektronen auf den bc₁-Komplex, der einen Protonengradienten aufbaut. Über ein wasserlösliches Cytochrom c₂ gelangen die Elektronen wie-

der zurück zum Reaktionszentrum. Im Folgenden werden die Energietransfer- und Elektronentransferprozesse diskutiert.

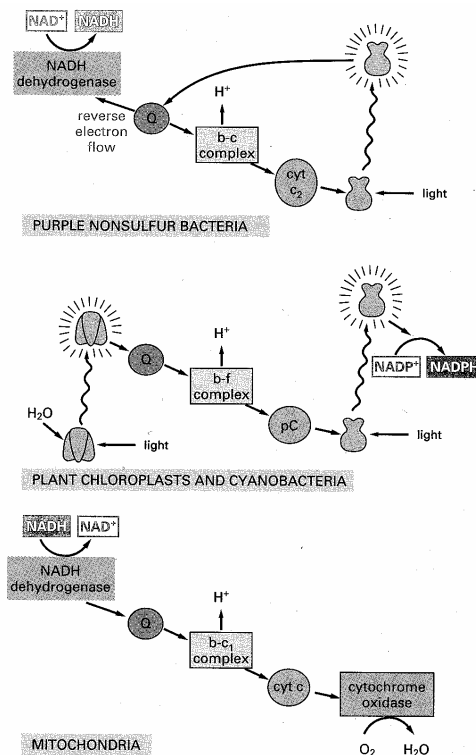


Abb. 12: Vergleich der Elektronentransportketten von Bakterien, Chloroplasten und Mitochondrien.

Bei der Photosynthese erfolgt die Lichtabsorption durch Photorezeptormoleküle. Der wichtigste Rezeptor in den Chloroplasten ist das Chlorophyll a, ein substituiertes Tetrapyrrol (Abb. 13).

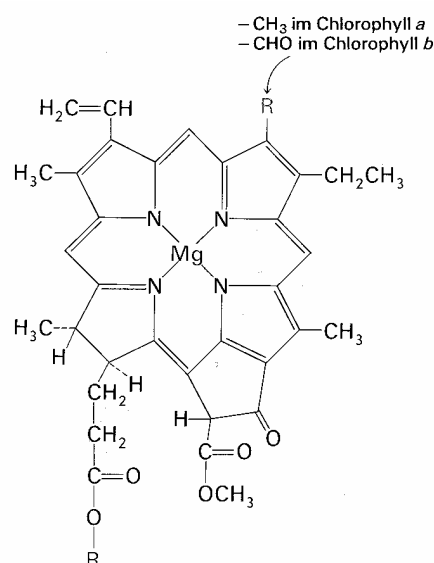


Abb. 13: Die Struktur der Chlorophylle a und b.

Die vier Stickstoffatome der Pyrrolringe sind mit einem Magnesiumion koordiniert. Das Chlorophyll ist also ein Magnesiumporphyrin. Das Chlorophyll b unterscheidet sich vom a-Typ dadurch, dass es eine Formylgruppe anstelle einer Methylgruppe in einem der Pyrrolringe besitzt. Die Absorptionsspektren der beiden Chlorophylle sind in Abb. 14 zu sehen.

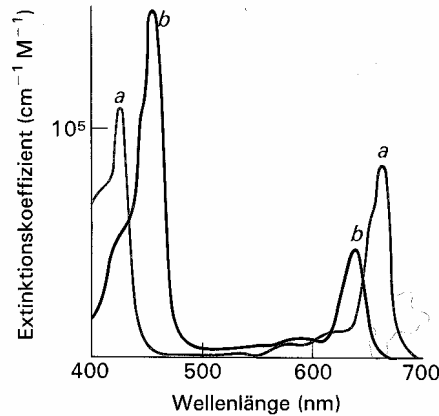


Abb. 14: Absorptionsspektren der Chlorophylle a und b.

Sie ergänzen sich bei der Absorption des einfallenden Sonnenlichts. Allerdings ist die Absorption im Bereich zwischen 500 und 600 nm relativ gering. Diese Wellenlängen werden von anderen Pigmenten absorbiert. Die bakteriellen Chlorophylle zeichnen sich durch starke Absorption im Bereich von 800 nm aus. Die Chlorophylle werden von den Carotinoiden bei der Lichtspeicherung unterstützt. In Abb. 15 ist der primäre photosynthetische Apparat der Membran des Purpurbakteriums zu sehen.

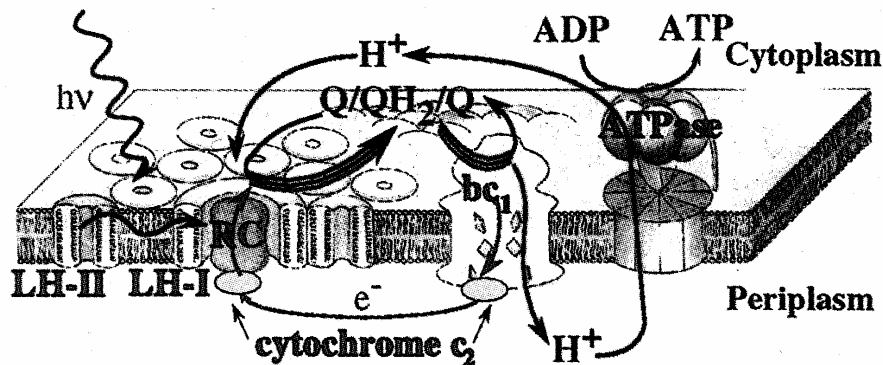


Abb. 15: Schematische Darstellung des photosynthetischen Apparates in der intrazytoplasmatischen Membran eines Purpurbakteriums.

Eine Ansammlung von lichtspeichernden Komplexen absorbiert das Licht und transferiert die gewonnene Energie zum Reaktionszentrum (RC). In den meisten Purpurbakterien besitzt die photosynthetische Membran zwei Typen von lichtsammelnden Komplexen, LH-I und LH-II. LH-I umgibt das RC, während LH-II nicht in direktem Kontakt zum RC steht, aber Energie über LH-I zum RC führt. Bei einigen Spezies existiert ein dritter lichtsammelnder Komplex, LH-III. Purpurbakterien absorbieren Licht hauptsächlich bei 500 nm durch Carotinoide und bei 800 nm durch Bakteriochlorophylle. Abb. 16 zeigt die Energieniveaus der wichtigsten elektronischen Anregungen.

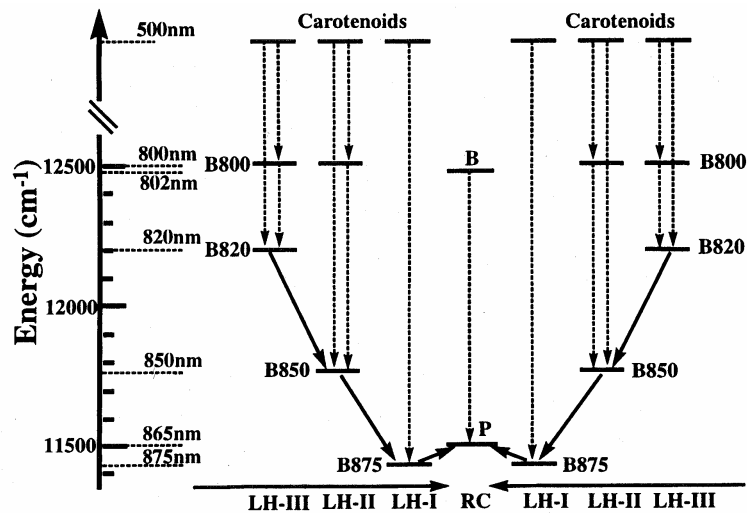


Abb. 16: Energieniveaus der elektronischen Anregungen in der photosynthetischen Einheit des Purpurbakteriums.

Das Diagramm illustriert das 'funneling' der Anregungsenergie zum photosynthetischen Zentrum. Die gestrichelten Linien repräsentieren Anregungen innerhalb, die durchgezogenen Linien Anregungen außerhalb eines Komplexes. In Abb. 17 ist eine Anordnung der LH-I- und LH-II-Komplexe um das Reaktionszentrum zu sehen. Die Struktur wurde mit Hilfe einer Computermodellierung erhalten. Lediglich die Strukturen des Reaktionszentrums und des LH-II-Komplexes sind bisher mit atomarer Auflösung bekannt. Die Struktur von LH-I wurde aus LH-II-Untereinheiten zusammengebaut und um das Reaktionszentrum herum angeordnet.

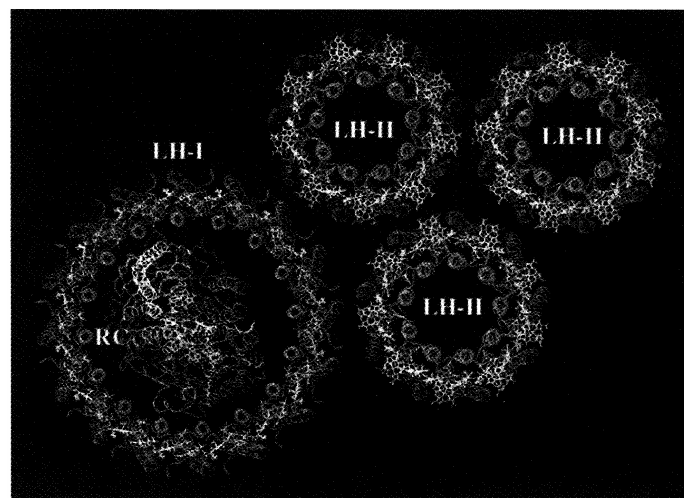


Abb. 17: Anordnung der LH-I und LH-II-Komplexe um ein RC.

Wird das Chlorophyll durch Lichtabsorption in einen angeregten elektronischen Zustand gebracht, so existieren verschiedene Möglichkeiten zur Rückkehr zum ursprünglichen, nicht angeregten Zustand (Abb. 18). a) Die Anregungsenergie kann in Wärme (molekulare Bewegungen) oder in eine Kombination von Wärme und Licht längerer Wellenlänge (Fluoreszenz) umgewandelt werden. b) Sie kann direkt auf ein benachbartes Chlorophyll-Molekül durch einen Prozess, der Resonanzenergietransfer (Förstertransfer) genannt wird, transferiert werden. Es gibt noch einen weiteren Mechanismus, den Dexter-Prozess, bei dem direkt Elektronen ausgetauscht werden. Dies tritt jedoch nur bei starker elektronischer Kopplung auf. c) Schließlich kann das angeregte Elektron an ein benachbartes Molekül (Elektronenakzeptor) gegeben werden. Durch die Aufnahme eines niederenergetischen Elektrons von einem ande-

ren Molekül (Elektronendonor) kehrt das ursprünglich angeregte Chlorophyll wieder in den Grundzustand zurück.

In Abb. 19 ist die Struktur von LH-II von *Rs. molischianum* gezeigt. Die α -helikalen Segmente sind als Zylinder dargestellt. Der Ring aus 16 Chlorophyll-Molekülen ist oben, der aus 8 Chlorophyll-Molekülen ist unterhalb zu sehen. Als Beispiel für ein photosynthetisches Reaktionszentrum ist in Abb. 20 das von *Blastochloris viridis* dargestellt.

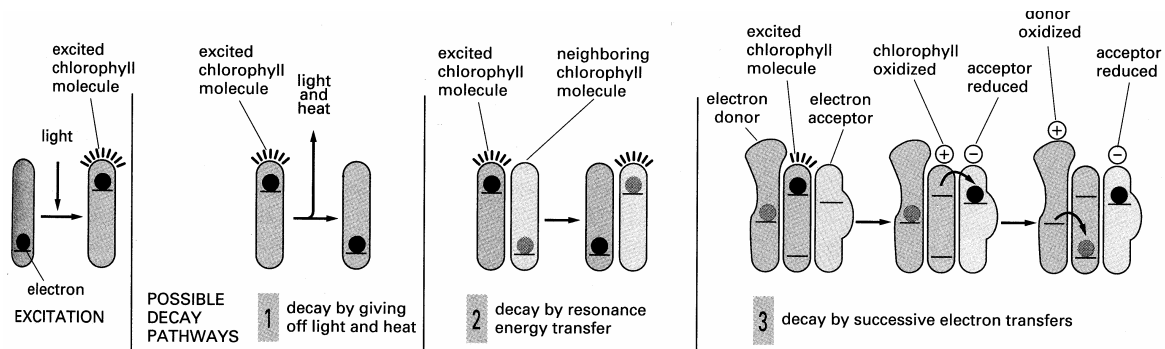


Abb. 18: Drei Möglichkeiten eines angeregten Chlorophyllmoleküls, nach Lichtanregung in den Grundzustand zurückzukehren.

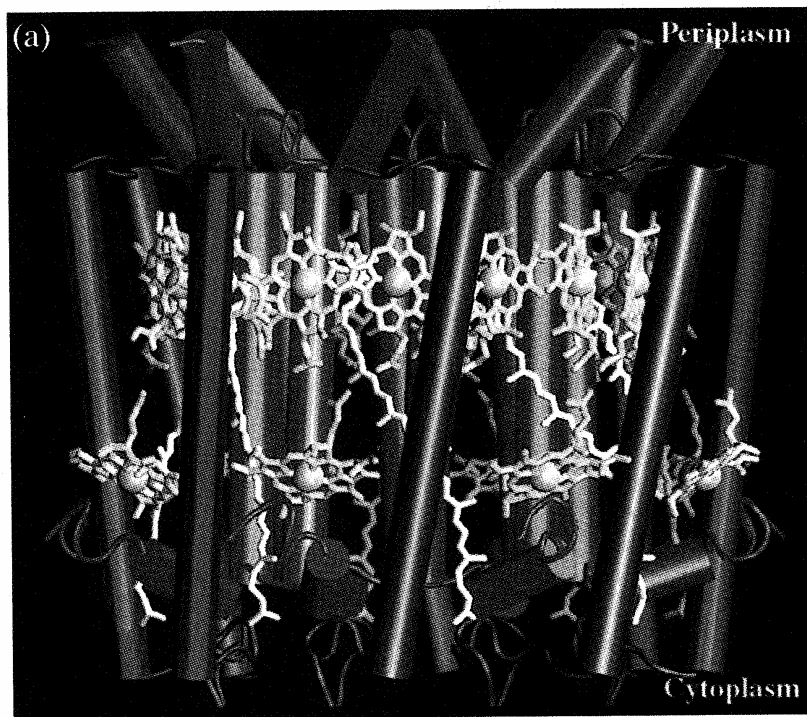


Abb. 19: LH-II-Komplex von *Rs. molischianum*.

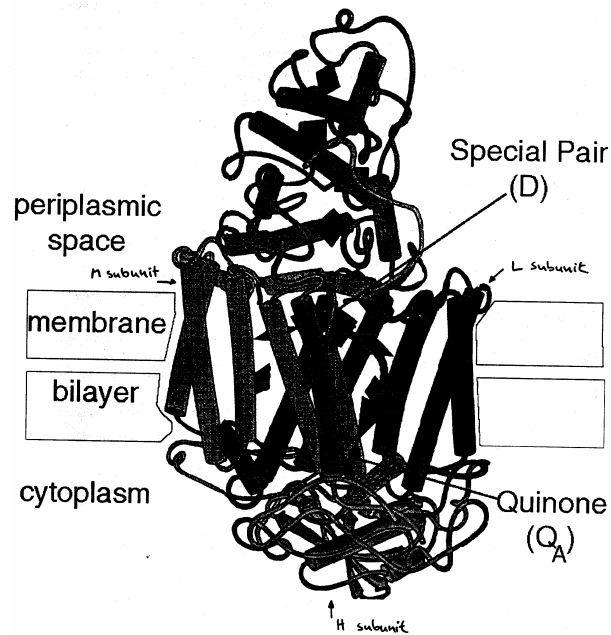


Abb. 20: Struktur des photosynthetischen Reaktionszentrums von *Blastochloris viridis*.

Das Reaktionszentrum besteht aus vier Polypeptiden, den Untereinheiten L, M, H und einem Cytochrom. Dieses liegt auf der einen Seite der Thylakoidmembran, der größte Teil der H-Untereinheit auf der anderen Seite. Die L- und M-Untereinheiten enthalten jeweils 5 Transmembranhelices. Vier Moleküle Bakteriochlorophyll b (BChl b) und zwei Chinone sind als Kofaktoren mit den L- und M-Untereinheiten assoziiert. Die Anregung des Reaktionszentrums führt zu einer Ladungstrennung. Im Reaktionszentrum wird ein Elektron über eine Reihe von Akzeptoren vom dimeren Bakteriochlorophyll ('special pair') zum Chinon übertragen (Abb. 21). Das Cytochrom liefert das Elektron nach und wird selbst von einem wasserlöslichen Cytochrom c₂ wieder reduziert.

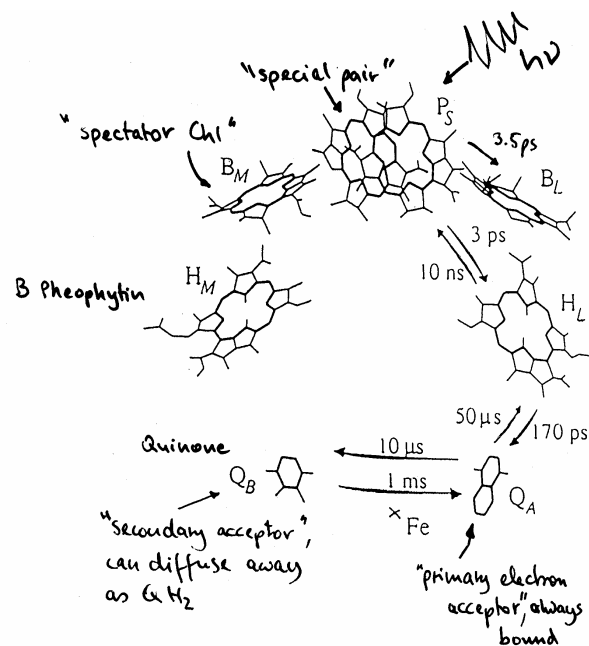


Abb. 21: Elektrontransfer im Reaktionszentrum.

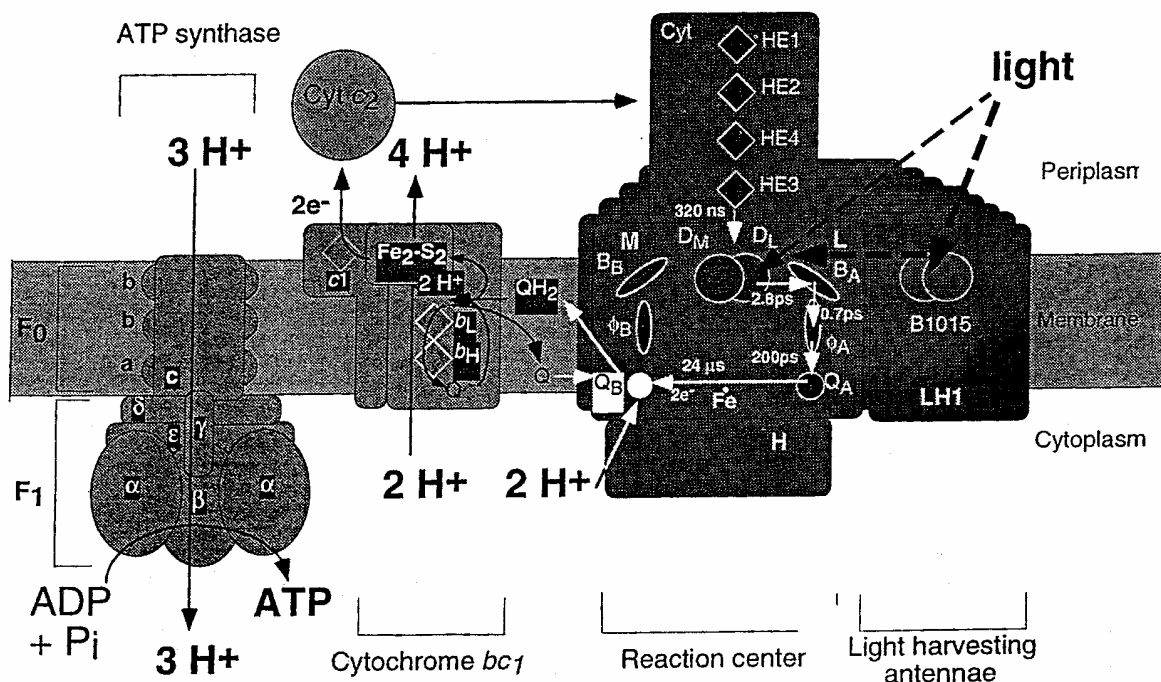
Energy level diagram for the photochemical reaction of bacteriorhodopsin:

- Ground state: $P B H Q$ (0 eV)
- Excited singlet state: $P^* B H Q$ (1.4 eV)
- Intermediate singlet state: $P^\dagger B H Q$ (1.13 eV, 3.5 ps lifetime)
- Intermediate triplet state: $P B H Q$ (1.13 eV, 0.9 ps lifetime)
- Intermediate state: $P B H Q$ (0.5 eV, 200 ps lifetime)
- Ground state: $P B H Q$ (0 eV)

Transitions and time scales:

- $P B H Q \xrightarrow{h\nu} P^* B H Q$
- $P^* B H Q \xrightarrow{3.5\text{ ps}} P^\dagger B H Q$
- $P^\dagger B H Q \xrightarrow{0.9\text{ ps}} P B H Q$
- $P B H Q \xrightarrow{200\text{ ps}} P B H Q$
- $P B H Q \xrightarrow{10\text{ ns}} P B H Q$
- $P B H Q \xrightarrow{100\text{ ms}} P B H Q$

Die Rückwärtsreaktionen sind 100 bis 1000 mal langsamer als die Vorwärtsreaktionen. Somit ist die Quanteneffizienz nahe eins. Allerdings gehen fast 2/3 der freien Energie verloren. In Abb. 23 ist ein Überblick über die Energieumwandlung in *Blastochloris viridis* zu sehen. Die Lichtanregung erfolgt über die Lichtsammelkomplexe oder auch direkt über die Chlorophylle im Reaktionszentrum. Dort wird das Elektron auf das Chinon Q_B übertragen. Das Chinon wird nach Aufnahme eines zweiten Elektrons als QH_2 (Chinol) freigesetzt und diffundiert zum Cytochrom bc_1 -Komplex, wo es wieder oxidiert wird. Die dabei entstehende Energie wird zum Aufbau eines Protonengradienten verwendet. Die Elektronen laufen über ein Cytochrom c_2 zum Reaktionszentrum zurück; das Chinon diffundiert in der Lipidschicht zum Reaktionszentrum zurück.



331

Energiespeicherung und Transfer bei der Photosynthese

Die Struktur von LH-II (LH-I) enthält einen Chlorophyllring, der sich aus 16 (32) Chlorophyllmolekülen zusammensetzt. Die Chromophore liegen so eng beieinander, dass die Anregungszustände nicht auf den einzelnen Chromophoren lokalisiert, sondern über den Ring delokalisiert sind. Die Struktur von LH II (*Rs. molischianum*) ist ein Oktamer von Dimeren; jeweils zwei Chlorophylle sind stärker aneinander gebunden als zu den übrigen Nachbarn. Durch diese starke Kopplung des Dimers und der schwächeren Kopplung des Oktamers von Dimeren kann das in Abb. 24 gezeigte Anregungsspektrum eines Doublets von Oktetts erwartet werden.

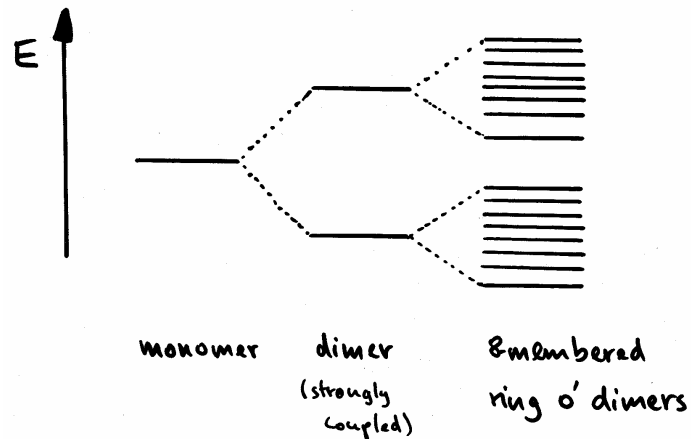


Abb. 24: Schematische Energieaufspaltung eines Oktetts von Dimeren.

Die Wechselwirkung von gekoppelten Monomeren in einem Dimer wurde bereits besprochen. Man erhält als Eigenfunktionen

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2) ,$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2) ,$$

wobei gilt

$$\psi_0 = \phi_{10} \phi_{20} ,$$

$$\psi_1 = \phi_{1a} \phi_{20} ,$$

$$\psi_2 = \phi_{10} \phi_{2a} .$$

Hier ist ϕ_{ij} die Wellenfunktion der Monomere, deren erster Index sich auf das Teilchen 1 oder 2 und deren zweiter Index sich auf den Grundzustand (0) oder den angeregten Zustand (a) bezieht. Das ψ_+ beschreibt die antiparallele Ausrichtung der Dipolübergänge, die mit einer positiven Energiewechselwirkung verbunden ist, und ψ_- die parallele Ausrichtung. Abb. 25 zeigt die Orientierung der Übergangsdipolmomente (Balkchen auf den Quadraten) in LH-II.

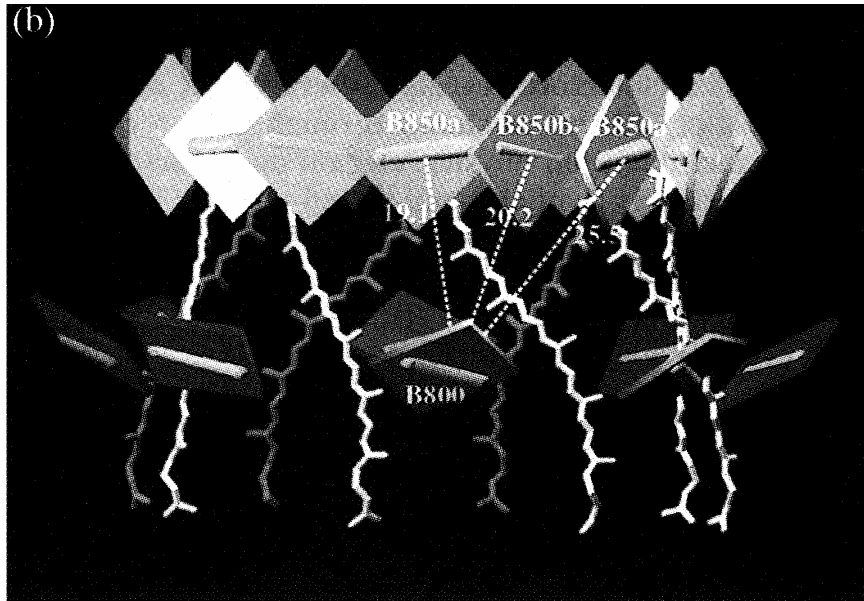


Abb. 25: Anordnung der Chromophore in LH-II.

Die Chlorophylle sind als Quadrate, die Carotinoide als längliche Strukturen dargestellt. Die 16 B850 Chlorophylle bilden einen kontinuierlichen Ring, während die 8 B800 Chlorophylle weiter auseinander liegen.

Im Folgenden soll auf die quantenmechanische Beschreibung dieser Energieaufspaltung eingegangen werden. Die relevanten elektronischen Anregungen werden mit den Anregungen einzelner Chlorophyllmoleküle Q_y beschrieben,

$$|\alpha\rangle = \psi_1(g)\psi_2(g)\dots\psi_{\alpha-1}(g)\psi_{\alpha}(Q_y)\psi_{\alpha+1}(g)\dots\psi_{2N}(g),$$

wobei $\langle \alpha | \alpha' \rangle = \delta_{\alpha, \alpha'}$ (Orthonormalität) gilt. Folgende Wechselwirkungen werden mittels quantenmechanischer Rechnung ermittelt,

$$W_{12} = W_{21} = W_{j,j+1} = W_{j+1,j} = v_1 \quad j = 1, 3, 5, 7, \dots,$$

$$W_{23} = W_{32} = W_{j,j+1} = W_{j+1,j} = v_2 \quad j = 2, 4, 6, 8, \dots,$$

$$W_{13} = W_{31} = W_{j,j+2} = W_{j+2,j} = v_3 \quad j = 1, 3, 5, 7, \dots,$$

Dies ist in Abb. 26 schematisch dargestellt.

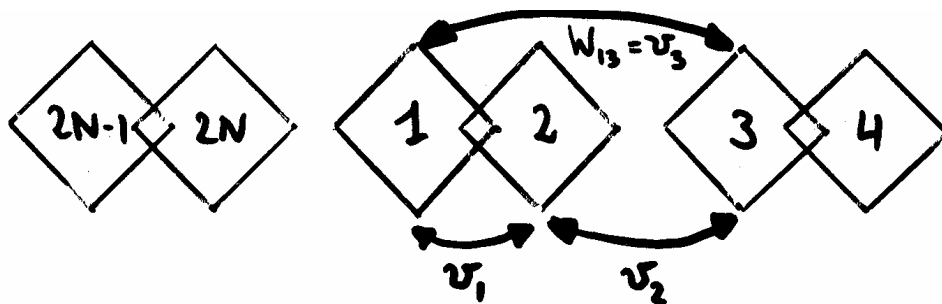


Abb. 26: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen v_1 , v_2 und v_3 .

Für die anderen Kopplungen wird eine elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkung angesetzt,

$$W_{jk} = C \left(\frac{\vec{d}_j \cdot \vec{d}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\vec{r}_{jk} \cdot \vec{d}_j)(\vec{r}_{jk} \cdot \vec{d}_k)}{r_{jk}^5} \right),$$

mit

$$C = v_3 \left(\frac{\vec{d}_1 \cdot \vec{d}_3}{r_{13}^3} - \frac{3(\vec{r}_{13} \cdot \vec{d}_1)(\vec{r}_{13} \cdot \vec{d}_3)}{r_{13}^5} \right)^{-1}.$$

Hier stellen die $\vec{d}$ -Vektoren Einheitsvektoren dar, der Betrag der Dipolstärke, $|D|$, und ε sind in C enthalten. Diese Konstante wird mit Hilfe von v_3 bestimmt. Aus den quantenmechanischen Rechnungen ergibt sich $v_1 = 806 \text{ cm}^{-1}$, $v_2 = 377 \text{ cm}^{-1}$, $v_3 = -152 \text{ cm}^{-1}$. Der Hamiltonian kann dann wie folgt geschrieben werden,

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon & v_1 & W_{1,3} & W_{1,4} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & W_{1,2N-1} & v_2 \\ v_1 & \varepsilon & v_2 & W_{2,4} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & W_{2,2N-1} & W_{2,2N} \\ W_{3,1} & v_2 & \varepsilon & v_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & W_{3,2N-1} & W_{3,2N} \\ W_{4,1} & W_{4,2} & v_1 & \varepsilon & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \varepsilon & v_2 & W_{2N-2,2N} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & v_2 & \varepsilon & v_1 \\ v_2 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & W_{2N,2N-1} & v_1 & \varepsilon \end{pmatrix},$$

wobei ε die Selbstenergie ist. Für unseren Fall (B850 des LH-II-Systems) kann der Hamiltonian in eine Form gebracht werden, die die dimere Struktur des Chlorophyllaggregats mit C_8 -Symmetrie beschreibt:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{11} & \hat{H}_{12} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \hat{H}_{18} \\ \hat{H}_{21} & \hat{H}_{22} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \hat{H}_{28} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \hat{H}_{81} & \hat{H}_{82} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \hat{H}_{88} \end{pmatrix},$$

Durch Vergleich findet man die 2×2 -Matrizen H_{ij} , z.B.

$$\hat{H}_{11} = \begin{pmatrix} \varepsilon & v_1 \\ v_1 & \varepsilon \end{pmatrix}.$$

Aufgrund der C_8 -Symmetrie des Chlorophyllaggregats folgen die Symmetrieeigenschaften

$$\hat{H}_{jk} = \hat{H}_{j+m,k+m}.$$

Ebenfalls gilt

$$W_{ij} = W_{ji}, \quad \hat{H}_{ij} = \hat{H}_{ji}^+.$$

Aufgrund der zyklischen Randbedingungen folgt

$$\psi(s) = \psi(s + M \cdot L)$$

wobei s die Koordinate auf dem Kreis, L der Umfang und M eine ganze Zahl ist. Die Eigenvektoren des Hamiltonian ergeben sich zu

$$|n, \beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^N \exp\left(2\pi i n \frac{k}{N}\right) |k, \beta\rangle,$$

wobei n die Kennzeichnung der Eigenfunktionen des Oktetts ($N = 8$) und β die des Dimers darstellt. Hier ist

$$|k, \beta\rangle^+ = (0 \dots 1 \dots 0) v_{k\beta}^+.$$

↑
k-te Position

Das zu lösende Eigenwertproblem ist dann

$$\hat{H} |n, \beta\rangle = E_{n,\beta} |n, \beta\rangle,$$

$$\left(\sum_{k=1}^N \hat{H}_{jk} \exp\left[2\pi i (k-j) \frac{n}{N}\right] \right) \exp\left[2\pi i j \frac{n}{N}\right] v_{n\beta} = E_{n\beta} \exp\left[2\pi i j \frac{n}{N}\right] v_{n\beta}.$$

Durch die obige Symmetrieeigenschaft folgt, dass

$$\hat{h}_n = \sum_{k=1}^N \hat{H}_{jk} \exp\left[2\pi i (k-j) \frac{n}{N}\right]$$

nicht von j abhängt. Somit gilt

$$\hat{h}_n v_{n\beta} = E_{n,\beta} v_{n,\beta}.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann das Spektrum berechnet werden. Für $v_1 > 0$, $v_2 > 0$, $v_1 > v_2$ erhält man das in Abb. 27 dargestellte Spektrum.

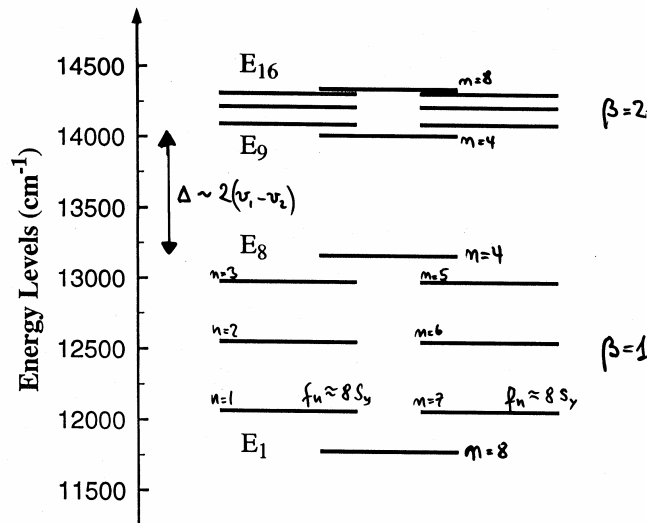


Abb. 27: Energieschema der Eigenzustände des effektiven Hamiltonian des B850 Chlorophylls in LH-II. Der Wert von ε wurde so gewählt, dass E_2 bzw. E_3 mit dem spektralen Maximum des zirkularen Aggregats bei 850 nm übereinstimmt.

Die Oszillatorenstärken aller Zustände sind Null, mit Ausnahme des entarteten Paares E_2/E_3 . Dies wird durch folgende Betrachtung anschaulich: Abb. 28 zeigt die Oszillatorenstärken für den niedrigsten angeregten und den höchsten angeregten Zustand für $\beta = 1$ (E_1/E_8).

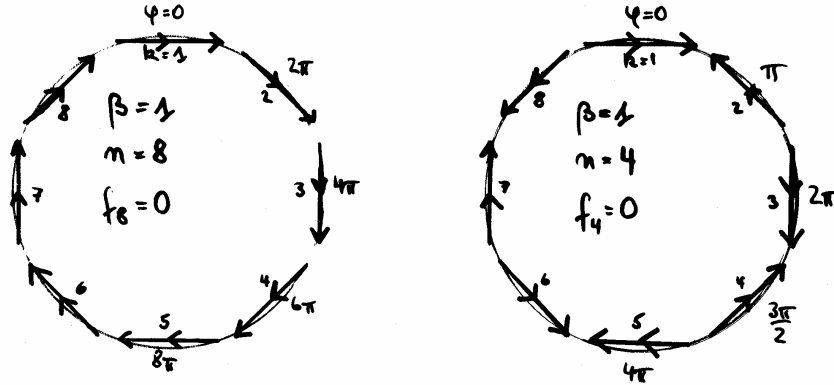


Abb. 28: Anordnung der Oszillatorenstärken für den energetisch niedrigsten (links) und höchsten Zustand (rechts) für $\beta = 1$.

Im ersten Fall beträgt die Phasenverschiebung zwischen den Dimeren 2π , im zweiten π . Werden die Oszillatorstärken vektoriell aufaddiert, so ergibt sich als Summe Null. In Abb. 29 sind die Oszillatorstärken der Dimere für $n = 1$ und $n = 7$ zu sehen (E_2/E_3).

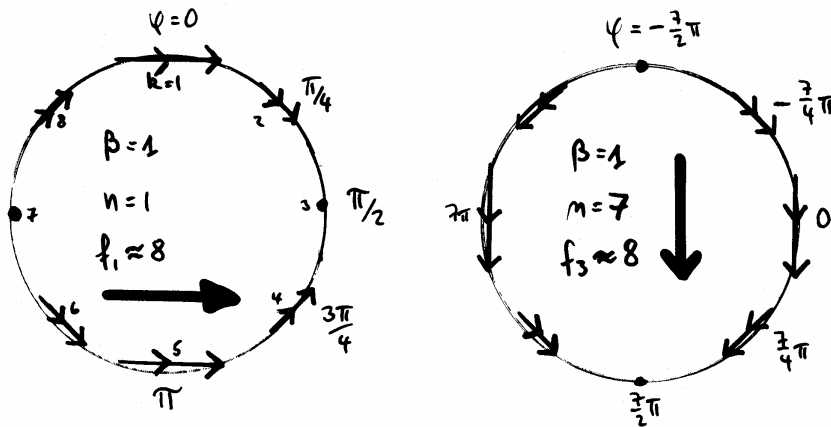


Abb. 29: Anordnung der Oszillatorstärken der Dimere für $n = 1$ und $n = 7$ und $\beta = 1$ (E_2 bzw. E_3).

In diesen Fällen sind die Phasenverschiebungen zwischen den Oszillatorenstärken der Dimere so, dass sie sich nicht wegmitteln. Bei dem oberen Oktett ($\beta = 2$) verschwinden alle Oszillatorenstärken ($\beta = 2$, $n = 8$ hat $f \sim 0.25$, alle anderen haben eine beträchtlich kleinere Oszillatorstärke). Es folgt also aus obigen Berechnungen, dass der niedrigste Exzitonenzustand nicht abstrahlt und somit einen effizienten Energiespeicher darstellt.

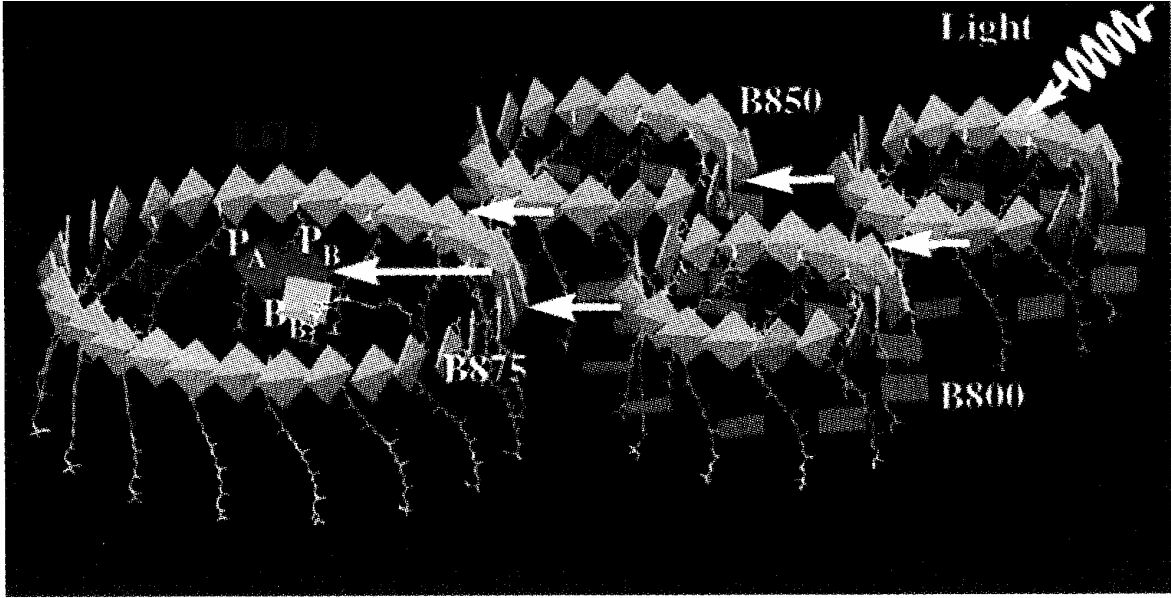


Abb. 30: Anregungstransfer in der bakteriellen photosynthetischen Einheit. Die LH-II (drei Komplexe rechts) haben zwei Typen von Chlorophyllen (B850 und B800). Das LH-I (Ring um RC) besitzt nur einen Chlorophylltyp (B875).

Nun stellt sich die Frage, wie der Anregungstransfer von LH-II zu LH-II abläuft (Abb. 30). Es wird ein Zweiring LH-II-System betrachtet, das mit einer Hamiltonian-Matrix mit 32 Dimensionen beschrieben werden kann,

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{R}_{11} & \hat{R}_{12} \\ \hat{R}_{21} & \hat{R}_{22} \end{pmatrix}.$$

Die Diagonalelemente beschreiben die Kopplung innerhalb der Ringe 1 und 2, während $R_{12}(i,j) = W_{ij}$ die Kopplung zwischen Ring 1 und 2 repräsentieren, wobei $i = 1 \dots 16$ der Index des Ringes 1 und j der des Ringes 2 ist. Außerdem gilt

$$\hat{R}_{12} = \hat{R}_{21}^+.$$

Das Problem wird viel einfacher, falls nur der niedrigste Exzitonzustand eines jeden Ringes betrachtet wird, $|\omega_1^1\rangle, |\omega_1^2\rangle$. Die Dynamik des Zweizustandssystems wird dann durch den Hamiltonian

$$H^1 = \begin{pmatrix} \langle w_1^1 | \hat{H} | w_1^2 \rangle & \langle w_1^2 | \hat{H} | w_1^1 \rangle \\ \langle w_1^1 | \hat{H} | w_1^2 \rangle & \langle w_1^2 | \hat{H} | w_1^1 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 & A \\ A & E_0 \end{pmatrix}$$

beschrieben. Für die Wellenfunktion folgt

$$\psi = C_1(t) |w_1^1\rangle + C_2(t) |w_1^2\rangle.$$

Die Zeitentwicklung erhält man mit

$$i\hbar \frac{\partial c_1}{\partial t} = E_0 c_1 + A c_2,$$

$$i\hbar \frac{\partial c_2}{\partial t} = A c_1 + E_0 c_2 .$$

Mit den Anfangsbedingungen

$$c_1(0) = 1 \quad \text{und} \quad c_2(0) = 0$$

erhält man die Lösungen

$$c_1(t) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} E_0 t\right] \cos \frac{At}{\hbar} ,$$

$$c_2(t) = -i \exp\left[-\frac{i}{\hbar} E_0 t\right] \sin \frac{At}{\hbar} .$$

Für die Wahrscheinlichkeit, dass Ring 2 angeregt ist, falls Ring 1 bei $t = 0$ angeregt war, ergibt sich

$$|c_2|^2 = \sin^2 \frac{\langle w_1^2 | \hat{H} | w_1^1 \rangle}{\hbar} t .$$

Quantitativ erhält man $\langle w_1^2 | \hat{H} | w_1^1 \rangle = 2.3 \text{ cm}^{-1}$; woraus $\tau = 7 \text{ ps}$ folgt (Abb. 31).

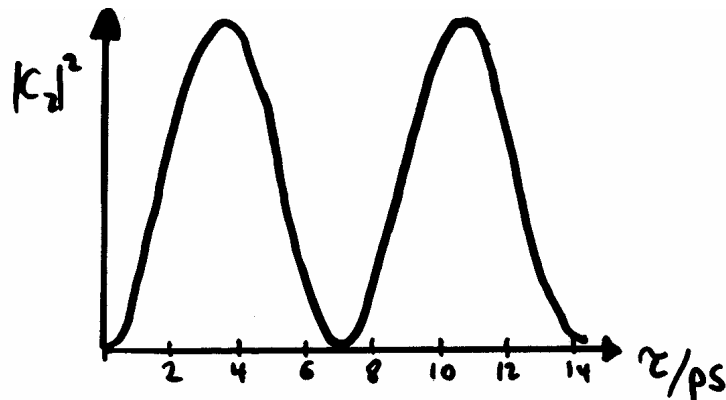


Abb. 31: $|c_2|^2$ in Abhängigkeit von der Zeit.

Der Energietransfer von LH-II zu LH-I wird ähnlich dem Transfer von LH-II zu LH-II behandelt, nur dass die Hamilton-Matrix nun $16 + 32 = 48$ Komponenten hat. Wiederum ist eine vereinfachende Behandlung möglich. Der niedrigste Zustand des LH-II ist energetisch den Zuständen E_2/E_3 des LH-I benachbart, welche somit die energieaufnehmenden Zustände sein sollten. Man erhält für das Matricelement $\langle w_1^1 | \hat{H} | w_2^2 \rangle \approx 5 \text{ cm}^{-1}$ und somit in Übereinstimmung mit dem Experiment $\tau = 3.3 \text{ ps}$.

Abschließend soll noch der Energietransfer von LH-I zu dem Reaktionszentrum betrachtet werden. Das einfachste Modell berücksichtigt den niedrigsten Exzitonenzustand $|1\rangle$ von LH-I und den Dimerzustand Q_y des 'speziellen Paares', $|2\rangle$ und $|3\rangle$. Somit folgt für den Hamiltonian

$$\hat{H}_1 = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & v_{12} & v_{13} \\ v_{12} & \varepsilon_2 & v_{sp} \\ v_{13} & v_{sp} & \varepsilon_2 \end{pmatrix},$$

wobei $\varepsilon_1 = 1135 \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon_2 = 12560 \text{ cm}^{-1}$, $v_{sp} = 1000 \text{ cm}^{-1}$, $v_{12} = 0.46 \text{ cm}^{-1}$, $v_{13} = 0.50 \text{ cm}^{-1}$ ist. Diese spiegeln wieder, dass die Chlorophylle des 'speziellen Paares' sehr viel stärker miteinander koppeln als mit dem ersten Grundzustand des Exzitons in LH-I. Mit diesem Hamiltonian erhält man für die Kopplung von $|1\rangle$ mit dem niederenergetischen Dimerzustand 0.028 cm^{-1} , woraus $\tau = 595 \text{ ps}$ folgt. Die beobachtete Transferzeit ist aber $\tau = 35 \text{ ps}$. Daraus folgt, dass das obige einfache Modell nicht ausreichend ist. Werden die 'accessory'-Chlorophylle auch noch in das Modell integriert (Zustände $|4\rangle$, $|5\rangle$), so folgt

$$\hat{H}_2 = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & v_{12} & v_{13} & v_{14} & v_{15} \\ v_{12} & \varepsilon_2 & v_{sp} & w_{24} & w_{25} \\ v_{13} & v_{sp} & \varepsilon_2 & w_{34} & w_{35} \\ v_{14} & w_{24} & w_{34} & \varepsilon_3 & w_{45} \\ v_{15} & w_{25} & w_{35} & w_{45} & \varepsilon_3 \end{pmatrix},$$

womit eine Transferzeit $\tau = 65 \text{ ps}$ erhalten wird. Dies liegt wesentlich näher an dem experimentellen Wert, d.h. die 'accessory'-Chlorophylle sind für den Energietransfer von LH-I zu dem Reaktionszentrum relevant. Abb. 32 zeigt schematisch die Wege, über die die Energie-Anregungen von 500 nm und 800 nm-Photonen das Reaktionszentrum erreichen.

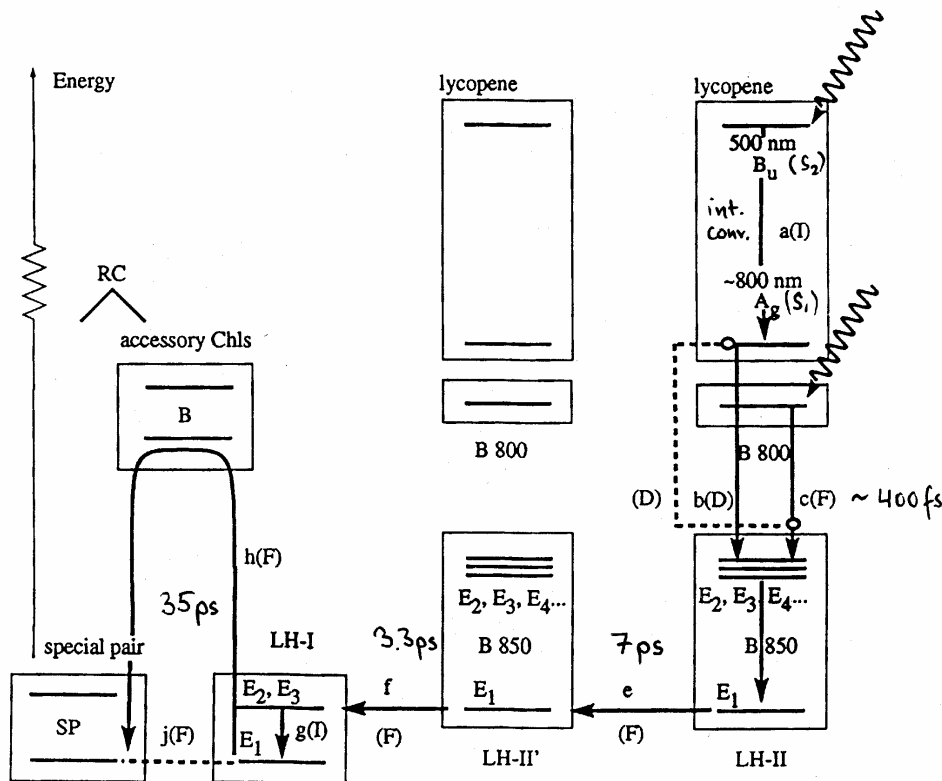


Abb. 32: Schema der Anregungstransferwege eines 500 nm und 800 nm-Photons in der photosynthetischen Einheit.

Elektronentransfer in der Biologie – Theorie und Experiment

Der Elektronentransfer spielt eine entscheidende Rolle beim Energietransport in biologischen Systemen. Sowohl die Photosynthese als auch die Atmung basieren auf dem Prinzip des vektoriellen Transports von Elektronen und Protonen durch eine Membran. Im Folgenden wird untersucht, welche physikalischen Parameter den Elektronentransferprozess bestimmen. Konkret auftretende Fragen sind: Warum gibt es einen ungenutzten Zweig im Reaktionszentrum? Der L-Zweig wird zu über 99 % genutzt, der M-Zweig nur zu weniger als 1 %. Warum verwendet Mutter Natur mehr als ein Redoxpaar, um die Membran zu überbrücken? Was macht die Vorwärtsreaktion so viel schneller als die Rückwärtsreaktion (die Quantenausbeute somit nahezu 1)?

Die klassische Version der Elektronentransfertheorie wurde in den Fünfziger- und Sechzigerjahren von Rudy Marcus entwickelt. Sie behandelt den Energietransfer zwischen Ionenpaaren in Lösungen und Ion-Elektroden-Wechselwirkungen, kann aber leicht für die Beschreibung des intramolekularen Energietransfers in biologischen Komplexen mit festem Donor-Akzeptor-Abstand angepasst werden. Marcus verwendete das Konzept eines Komplexes mit schwacher Donor-Akzeptor-Wechselwirkung (andernfalls hätten die beobachteten Reaktionsraten viel schneller sein sollen). In seiner Theorie ist die Energieerhaltung und das Frank-Condon-Prinzip integriert, das zuvor von Libby in dieses Problem eingeführt wurde und das besagt, dass eine sehr schnelle Veränderung der elektronischen Konfiguration ohne Veränderung der Kernkoordinaten möglich ist. In Abb. 33 ist ein Beispiel einer Elektronentransferreaktion in Lösung zu sehen.

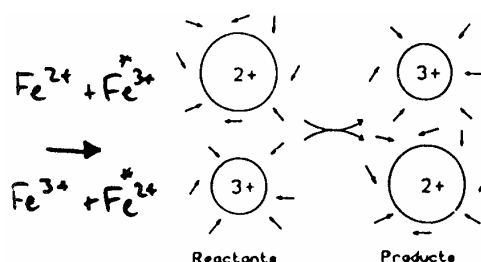


Abb. 33: Typische nukleare Konfiguration für die Reaktanten, Produkte und umgebende Lösungsmittelmoleküle in Lösung.

Diese Reaktion kann durch folgende Kernpotentiale für die Reaktanten und Produkte dargestellt werden (Abb. 34).

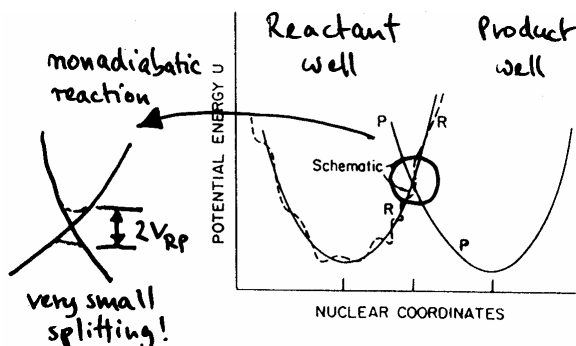


Abb. 34: Potential-Energieoberflächen für Reaktanten und Umgebung (R) und für Produkte und Umgebung, (P). Durchgezogene Kurven: schematisch; gestrichelte Kurve: schematisch, aber realistischer. Die Aufspaltung am Kreuzungspunkt ist links vom Diagramm dargestellt.

Aufgrund der schwachen Kopplung kommt es zu einer sehr kleinen Aufspaltung der Potentialkurven am Kreuzungspunkt (nichtadiabatische Reaktion). Neben den Kernpotentialen muss auch das elektronische System betrachtet werden (Abb. 35).

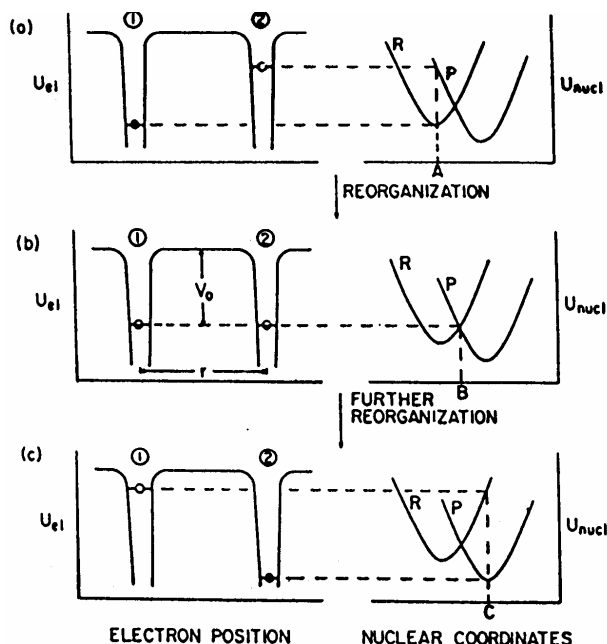


Abb. 35: Elektronische Energiekurven (links) und die korrespondierenden Kernenergiekurven (rechts) für den Anfangszustand mit dem Elektron beim Donor (a), den Übergangszustand (b) und den Endzustand mit dem Elektron beim Akzeptor (c).

Das elektronische System wird durch zwei Potentialmulden 1 und 2 beschrieben. Die endliche Größe der Barriere ermöglicht eine Kopplung und dadurch den Übergang. Die Energieniveaus in den Potentialmulden sind vertikale Ionisationsenergien. Das Energieniveau in Potential 1 ist anfänglich in (a) und das in Potential 2 in (c) besetzt. Falls sich das System aufgrund von Fluktuationen in den Kreuzungsbereich der Potentiale begibt, kann es zu der Produktkurve hinübergehen und zum Boden des Produktpotentials relaxieren. Abb. 36 zeigt nochmals die Kernpotentiale der Reaktanten und der Produkte sowie die Definition der Größen λ , ΔG^0 , ΔG^* . λ ist gleich der Energie, die aufgewendet werden muss, um entlang des Produktpotentials durch Störung der Kernkoordinaten von der mittleren Produktkonfiguration zur Reaktantenkonfiguration zu gehen.

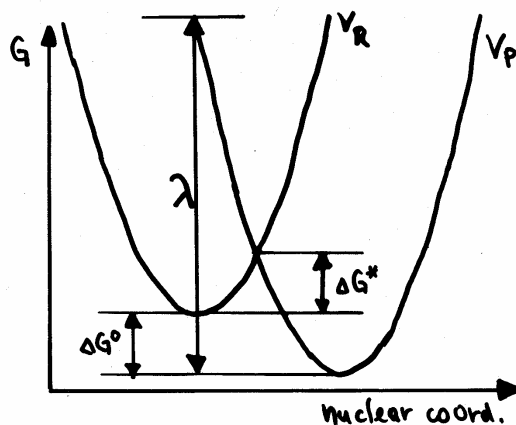


Abb. 36: Kernpotentiale für die Reaktanten und die Produkte.

Für die Reaktionsrate gilt somit

$$k = A e^{-\Delta G^*/RT},$$

mit

$$\Delta G^* = \frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda}.$$

Der Arrheniusvorfaktor A beinhaltet die Kollisionsfrequenz und die elektronische Kopplung, die durch die elektronische Tunnelwahrscheinlichkeit ($\sim e^{-\beta R}$) beschrieben wird. Der allgemeine Ausdruck lautet dann (Marcusgleichung)

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} V_0^2 e^{-\beta R} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} e^{-\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda kT}}.$$

Der Faktor V_0^2 beschreibt die elektronische Kopplung beim Abstand 0. In Abb. 37 ist dargestellt, wie sich die freie Energie für verschiedene Werte für ΔG^0 ändert.

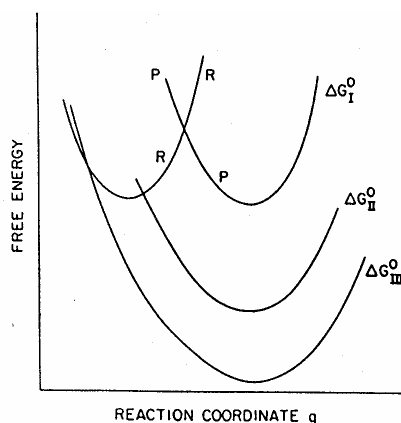


Abb. 37: Die freie Energie als Funktion der Kernkoordinate für die Reaktanten R und die Produkte P für drei verschiedene Werte von ΔG^0 .

Wird ΔG^0 vergrößert, so wird ΔG^* kleiner und somit aufgrund der kleineren Barriere der Ratenkoeffizient größer. Ab einem bestimmten ΔG^0 -Wert allerdings steigt ΔG^* wieder an, der Ratenkoeffizient wird also wieder kleiner (invertierter Bereich, Abb. 38).

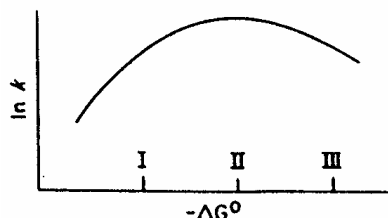


Abb. 38: Verlauf von $\ln k$ versus ΔG^0 . Die Punkte I bzw. III befinden sich in der normalen bzw. in der invertierten Region. Beim Maximum der Kurve (Punkt II) ist $\Delta G^0 = \lambda$.

Dieser Verlauf der Reaktionsrate wurde experimentell verifiziert. Dazu wurden an einem Akzeptormolekül über eine feste Brücke, die einen gleichen Abstand gewährleistet, verschiedene Akzeptoren gebunden, die verschiedene ΔG^0 -Werte haben. Durch Messung der Reaktionsraten konnte das Vorhandensein des invertierten Bereichs bestätigt werden (Abb. 39).

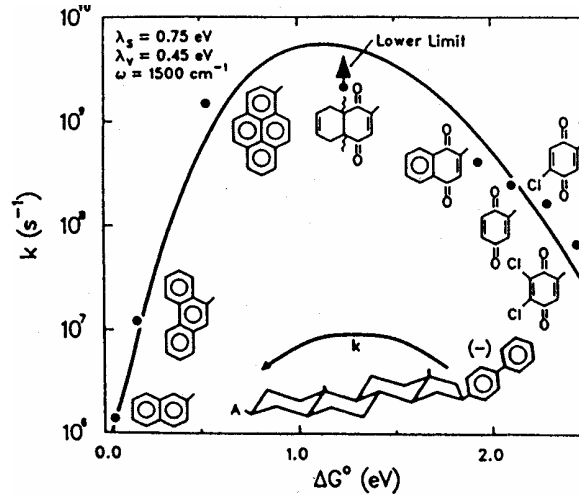


Abb. 39: Experimenteller Nachweis des invertierten Bereiches in chemischen Elektronentransferreaktionen.

Eine quantenmechanische Ableitung der Reaktionsraten wurde von Jortner publiziert (BBA, 594 (1980) 193-230). Es werden zwei Zustände betrachtet. Der Zustand a entspricht dem Zustand des Donors und Akzeptors vor und der Zustand b nach dem Transfer eines Elektrons vom Donor zum Akzeptor. Es besteht eine schwache Kopplung, so dass der (metastabile) Zustand a über einen nichtadiabatischen Transfer in den Zustand b übergeht. Dieser Übergang ist irreversibel aufgrund der großen Dichte der Zustände in b und der Schwingungsrelaxationen. Wird die Born-Oppenheimer-Näherung verwendet, so erhält man für die Wellenfunktionen der Zustände a und b

$$\psi_{a,v} = \phi_a(\vec{r}; \vec{q}) \chi_{av}(\vec{q}) ,$$

$$\psi_{b,w} = \phi_b(\vec{r}; \vec{q}) \chi_{bw}(\vec{q}) ,$$

wobei der elektronische Teil der Wellenfunktion mit ϕ und der nukleare Teil mit χ beschrieben wird. Die elektronischen Koordinaten sind durch $\vec{r}$, die Kernkoordinaten (Normalmoden) durch $\vec{q}$ gegeben, und v bzw. w stellen die Schwingungsmannigfaltigkeiten (Satz von Schwingungsquantenzahlen) dar. Die Kernbewegungen werden durch die vieldimensionalen Energieoberflächen $U_a(\vec{q})$ und $U_b(\vec{q})$ bestimmt. Zwischen den Zuständen a und b besteht eine schwache Kopplung (Ein-Elektron-zwei-Zentrums-Austauschwechselwirkung):

$$V_{av,bw} = \int d\vec{r} \int d\vec{q} \phi_a(\vec{r}, \vec{q}) \chi_{av}(\vec{q}) \hat{V}(\vec{r}) \phi_b(\vec{r}, \vec{q}) \chi_{bw}(\vec{q}) ,$$

die nur den elektronischen Teil der Wellenfunktion beeinflusst (Condon-Approximation):

$$V_{av,bw} = \langle \phi_a | \hat{V} | \phi_b \rangle \langle \chi_{av} | \chi_{bw} \rangle .$$

Der mikroskopische Ratenkoeffizient k für den nichtadiabatischen Übergang von a nach b ist durch Fermi's goldene Regel gegeben:

$$\begin{aligned} k &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\omega} |V_{av,b\omega}|^2 \cdot \delta(E_{b\omega} - E_{av}) , \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \cdot \sum_{\omega} |\langle \chi_{av} | \chi_{bw} \rangle|^2 \delta(E_{b\omega} - E_{av}) . \end{aligned}$$

Hier ist $V = \langle \psi_a | \hat{V} | \psi_b \rangle$ das elektronische Kopplungsmatrixelement. Gewöhnlich wird angenommen, dass der Elektronentransferprozess von einer ursprünglichen Schwingungsmannigfaltigkeit im thermischen Gleichgewicht stattfindet,

$$k_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 FC,$$

wobei

$$FC = \sum_v \sum_w \rho_v \left| \langle \chi_{av} | \chi_{bw} \rangle \right|^2 \delta(E_{bw} - E_{av}),$$

$$\rho_v = \frac{\exp(-E_{av} / k_B T)}{\sum_v \exp(-E_{av} / k_B T)}.$$

In guter Näherung gilt

$$|V|^2 \approx |V_0|^2 e^{-\beta R}.$$

Für Elektronentransfer entlang kovalenter Bindungen findet man $\beta = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$, für das Vakuum $\beta = 2.8 \text{ \AA}^{-1}$ und für Proteine $\beta = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$. Abb. 40 veranschaulicht das Kernüberlappungspotential (Frank-Condon Faktor).

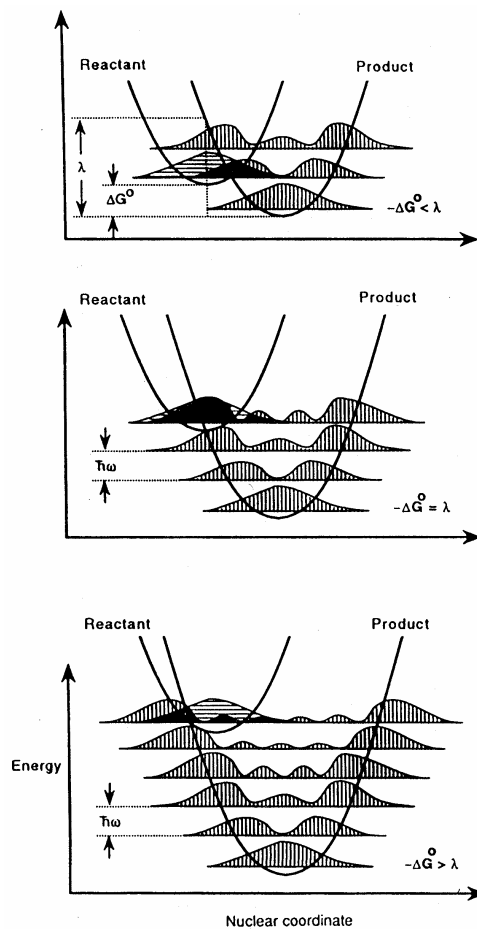


Abb. 40: Frank-Condon-Prinzip für drei Elektronentransferreaktionen mit unterschiedlich großer freier Enthalpie.

Beachten Sie, dass hier Wahrscheinlichkeitsdichten des harmonischen Oszillators in die Energieparabeln eingezeichnet sind, also Betragsquadrate der Wellenfunktionen, nicht die Wellenfunktionen selbst. Der Frank-Condon-Faktor ist proportional dem Quadrat des Überlapps der Kernwellenfunktion des Reaktanten (horizontale Schattierung) und der des Produkts (vertikale Schattierung). Der Überlapp ist maximal, falls die freie Energie der Reaktion mit der Reorganisationsenergie übereinstimmt ($-\Delta G^0 = \lambda$) (mittleres Bild). Er wird für die beiden anderen Fälle jeweils kleiner. Nur das niedrigste Schwingungsniveau des Reaktanten ist eingezeichnet, was für $\hbar\omega > kT$ gegeben ist.

Jortner et al. haben eine auf der Quantenmechanik basierende Korrektur der Marcusgleichung hergeleitet:

$$FC = (\hbar\omega)^{-1} \exp[-S(2n+1)] \left(\frac{n+1}{n} \right)^{P/2} I_p [2S\sqrt{n(n+1)}].$$

wobei $S = \lambda / \hbar\omega$, $P = -\Delta G^0 / \hbar\omega$, und $n = [\exp(\hbar\omega / kT) - 1]^{-1}$ gilt (I_p ist die modifizierte Besselfunktion p -ter Ordnung).

Abb. 41 zeigt Beispiele für Elektronentransfersysteme mit definierten Donor-Akzeptor-Abständen. Nach der Lichtanregung des Bakteriochlorophyll-Dimers (1) geht der Elektronentransfer über dem Bakteriochlorophyll-Monomer (2), dem Bakteriopheophytin (3) und dem primären Chinon (4) zum sekundären Chinon (5). Die Pfeile zeigen die physiologisch produktiven Ladungstrennungen und die nichtproduktiven Ladungsrekombinationen. Die an diesen Systemen bestimmten Reaktionsraten sind in Abb. 42 zu sehen.

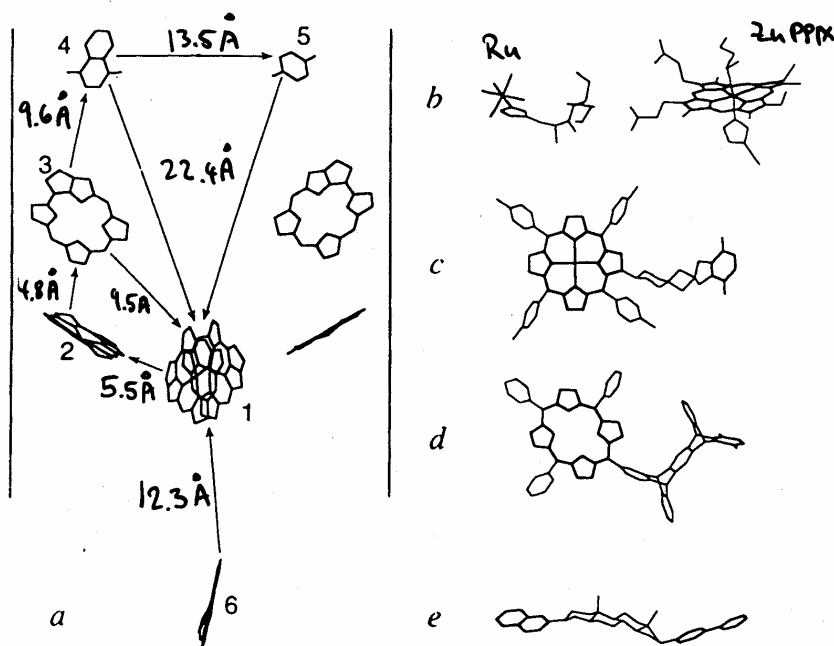


Abb. 41: a: Die Geometrie der Kofaktoren des photosynthetischen Zentrums von *Blastochloris viridis*, die durch Röntgenbeugung bestimmt wurde. b-e: Andere Strukturen von Elektronentransfersystemen mit definiertem Donor-Akzeptor-Abstand.

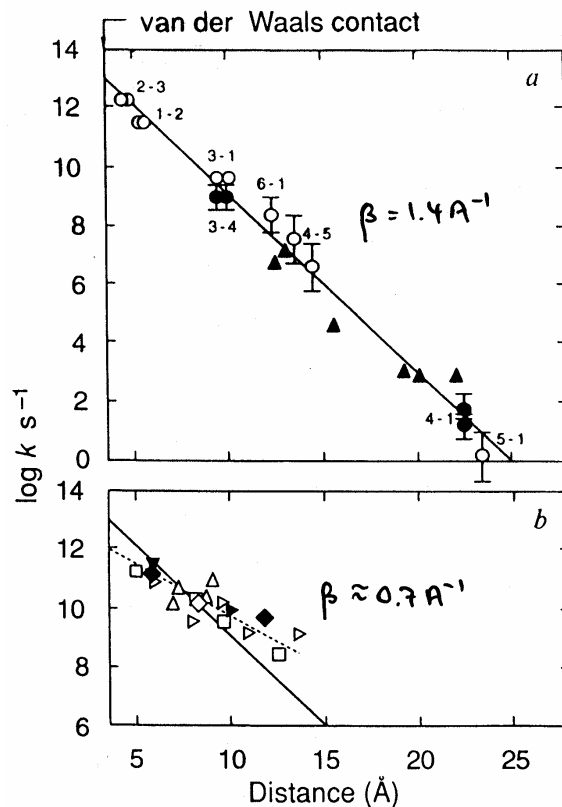


Abb. 42: Die freie-Energie-optimierte Rate für Elektronentransfer in Abhängigkeit vom Abstand. a: Proteine; b: Kovalent-gebundene Systeme.

Abb. 42 (oben) zeigt maximale Reaktionsraten für Proteine als Funktion des Abstands, u.a. auch die der Übergänge im photosynthetischen Reaktionszentrum von *Blastochloris viridis*. Die Ziffern beziehen sich auf Abb. 41. Man erhält für Proteine $\beta = 1.4 \text{ Å}^{-1}$, d.h., die Reaktionsrate nimmt pro Vergrößerung des Abstandes von 1.7 Å um eine Größenordnung ab. Diese Abnahme ist für kovalent gebundene Systeme wesentlich geringer (Abb. 42, unten). In Abb. 43 sind die Reaktionsraten in Abhängigkeit von der freien Enthalpie zu sehen.

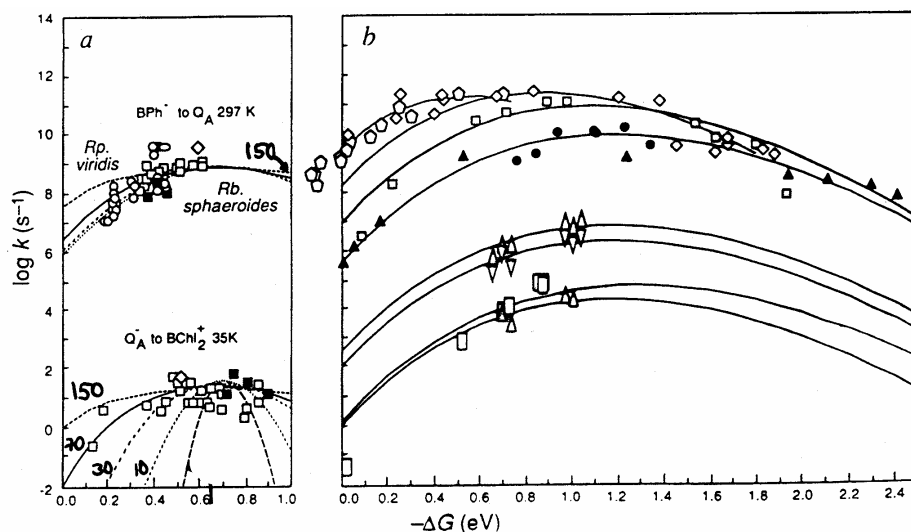


Abb. 43: Die Abhängigkeit der Elektronentransferrate von der freien Energie für verschiedene Systeme. a: Die Übergänge BPh⁻ zu Q_A und Q_A⁻ zu BChl₂⁺ im photosynthetischen Zentrum.

Die freie Enthalpie wurde in Abb. 43a durch Ersetzen des nativen Q_A mit modifizierten Akzeptormolekülen erreicht. Die Fits der Marcustheorie an die experimentellen Daten sind ebenfalls eingezeichnet. Diese wurden mit verschiedenen Werten von $\hbar\omega$ (zwischen 10 und 150 meV, siehe Abb. 43a durchgeführt. Für die Fits in Abb. 43b wurde $\hbar\omega = 70$ meV angenommen. Die Marcustheorie erlaubt es, die experimentellen Werte zu beschreiben, allerdings ist der Wert für das optimale $\hbar\omega$ relativ groß.

Aus diesen und weiteren Daten lässt sich eine empirische Beziehung herleiten, mit der der Ratenkoeffizient für Elektronentransfer bei Zimmertemperatur berechnet werden kann:

$$\log k_{ET} = 15 - 0.6R - 3.1 \frac{(\Delta G - \lambda)^2}{\lambda},$$

wobei R in Å und λ in eV angegeben werden müssen, um k_{ET} in s^{-1} zu erhalten. Des weiteren gilt $0.6 = \beta/\ln 10$ (für $\beta = 1.4 \text{ Å}^{-1}$) und $3.1 = (2\hbar\omega \ln 10)^{-1}$ für $\hbar\omega \approx 70$ meV. Mit dieser Relation lassen sich die Prinzipien für das Design von Proteinen untersuchen. Bezüglich der Abstände ergeben sich folgende Forderungen:

- Das chemiosmotische Membransystem erfordert einen Elektronentransfer über mindestens 35 Å in dem niedrig-dielektrischen Profil der Membran.
- Es ist unmöglich, Elektronentransfer zwischen zwei Redoxzentren mit einer Reaktionsrate vergleichbar mit der Submillisekunden-Lebenszeit von 'Encounter-Komplexen' (beispielsweise mit Cytochrom c oder Chinonen) zu haben.
- Reaktionszentren unterliegen einer noch größeren zeitlichen Einschränkung: Da die Lebenszeit des Donors im angeregten Zustand ungefähr Nanosekunden beträgt, muss der Elektronentransfer im Subnanosekundenbereich stattfinden, um eine hohe Effizienz zu erzielen. Daraus folgt, dass das photosynthetische Zentrum zumindest 3 Schritte benötigt.

Bezüglich des Frank-Condon Faktors ergibt sich:

- Natürliche Systeme möchten die freie Energiedifferenz in Vorwärtsrichtung minimieren. Allerdings ist für die Vermeidung von thermischen Wiederbesetzungen des Donorzustandes eine Abnahme der freien Enthalpie notwendig.
- Delokalisierte Systeme (Chl, Phe, Q) haben in einer niedrig-dielektrischen Umgebung gewöhnlich kleine Reorganisationsenergien (600 - 800 meV).
- Die anfängliche Ladungstrennung steht im Wettbewerb mit der Rückreaktion mit großem ΔG bei gleichem Abstand. Eine kleine Reorganisationsenergie von $\lambda \approx 300$ meV kann einen Selektionsdruck widerspiegeln, um die Rückreaktion in den invertierten Bereich zu ziehen.
- Der M-Zweig des Reaktionszentrums ist trotz der gleichen Abstände für den Elektronentransfer aufgrund des Frank-Condon-Faktors inaktiv ($k_M < 0.01 k_L$).
- Obwohl die ΔG für die Rückkehr des Elektrons von Q_A^- und Q_B^- ähnlich sind, ist es stabiler bei Q_B^- (Sekunden statt Millisekunden), da das relativ polare Q_B große λ gewährleistet.
- Die Zweischnitt-Ladungstrennung kann schnell sein, und die Rekombination bei längeren Distanzen ist langsamer ($e^{-\beta R}$).

Diese Erkenntnisse erlauben das Design eines neuen Reaktionszentrums (de novo RC design). Der Kante-zu-Kante-Abstand des Primärdonors und des Endakzeptors wird zu 41 Å und die Photonenenergie zu ~1.4 eV (~870 nm) angenommen. Ein 3-Schritt-Design führt dann zu 20 ns-Ladungsseparation mit einer Effizienz von 99 %. Von der Anfangsenergie von 1.4 eV können ~ 0.8 eV als chemisches Potential erreicht werden. Beim nativen Reaktionszentrum sind es nur 0.4 eV. Abb. 44 zeigt zwei mögliche Anordnungen der Redoxzentren für effiziente Ladungstrennung zwischen Cytochrom und Chinon.

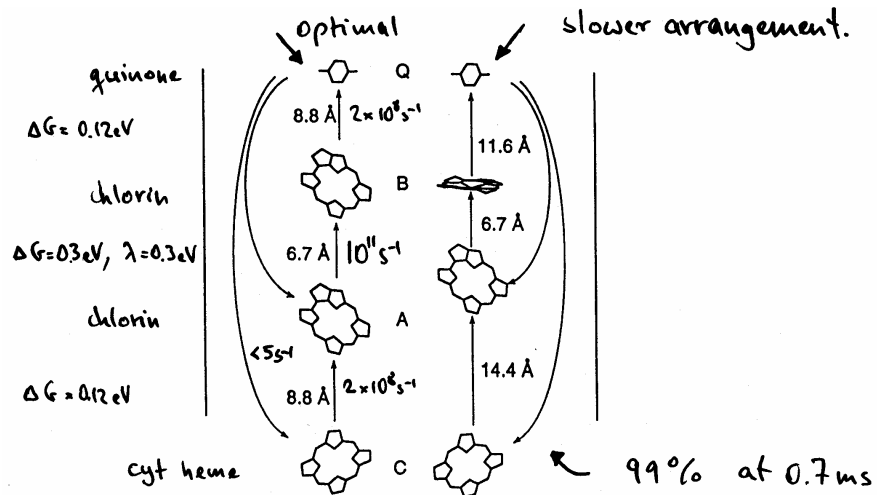


Abb. 44: Zwei Anordnungen der Redoxzentren für effiziente Ladungstrennung in einem hypothetischen photosynthetischen Protein. Die Gesamtdistanz der Ladungstrennung zwischen dem Cytochrom und dem Chinon ist gleich dem des nativen Reaktionszentrums. Die Distanzen und freien Energien der Reaktionen sind so gewählt, dass 99 % Quanteneffizienz bei der Ladungstrennung in der niedrig-dielektrischen Membran mit einer Stabilität von einer Millisekunde oder besser und minimalem Verbrauch von freier Energie erreicht wird. Die optimale Geometrie der Redoxzentren ist links in der Abbildung, während eine nicht-optimale Anordnung rechts zu sehen ist.