

МГУ имени М.В. Ломоносова

Отдел фотосинтеза и флуоресцентных методов исследований

№ госрегистрации  
АААА-А17-117120540072-4

УТВЕРЖДАЮ  
Директор/декан

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
«\_\_» \_\_\_\_\_ Г.

УДК  
577.355 Биофизика фотосинтеза

ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:

Физические механизмы и наноразмерные структурные компоненты  
высокоэффективного преобразования световой энергии при фотосинтезе  
(заключительный)

Зам. директора/декана  
по научной работе

\_\_\_\_\_  
«\_\_» \_\_\_\_\_ Г.

Руководитель темы  
Разживин А.П.

\_\_\_\_\_  
«\_\_» \_\_\_\_\_ Г.

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы:  
заведующий отделом, доктор \_\_\_\_\_ (Разживин А.П.)  
физико-математических наук

Исполнители темы:

ведущий инженер	_____ (Заднепрянец Л.И.)
инженер 2 категории	_____ (Козлова Т.Б.)
научный сотрудник, кандидат физико-математических наук	_____ (Козловский В.С.)
ведущий научный сотрудник, кандидат биологических наук	_____ (Котова Е.А.)
ведущий научный сотрудник, доктор физико-математических наук	_____ (Новодережкин В.И.)
старший научный сотрудник, кандидат биологических наук	_____ (Таисова А.С.)
ведущий инженер	_____ (Унгуриян П.И.)

## РЕФЕРАТ

Ключевые слова:

лазерная фемтосекундная спектроскопия, экситоны, светособирающие комплексы, перенос энергии возбуждения, хлорофилл, реакционный центр, бактериальный фотосинтез

Ключевые слова по-английски:

laser femtosecond spectroscopy, chlorophyll, bacterial photosynthesis, excitons, light-harvesting complexes, excitation energy transfer, reaction center

В 2023 году сотрудниками отдела фотосинтеза и флуоресцентных методов исследований НИИ ФХБ МГУ проведен ряд теоретических исследований первичных процессов фотосинтеза. Динамика возбуждений моделировалась помощью стандартного подхода Редфилда, модифицированного Редфилда и Фёрстера и сравнивалась с точным решением, полученным с помощью иерархического уравнения движения (HEOM). Исследование тонкой структуры оптических спектров (формы линии спектров) фотосинтетических пигментов и сравнение с теоретическими спектрами на основе модели полуклассического квантового моделирования оптического отклика позволило разработать методику получения производных спектров высокого порядка и создать модели пигмента для разных растворителей.

## ВВЕДЕНИЕ

Данная научно-исследовательская работа посвящена выяснению физических механизмов и химических структур высокоэффективного преобразования энергии света при фотосинтезе. В 2023 году основное внимание было уделено развитию теоретических моделей описания первичных процессов фотосинтеза у бактерий и растений, а также оптических свойств основных фотосинтетических пигментов. Полученные результаты были опубликованы в 6 статьях высокого рейтинга.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Проведено исследование динамики возбуждения в фотосинтетическом светособирающем комплексе B850 с помощью стандартного подхода Редфилда, модифицированного Редфилда и Фёрстера и точного решения, полученного с помощью иерархического уравнения движения (HEOM). Обнаружили, что модифицированный метод Редфилда способен воспроизвести динамику, связанную с нисходящей релаксацией с более высоких экситонных уровней, но не может объяснить миграцию квазиравновесного возбуждения по кольцу B850 (и его спектральные признаки, такие как переходное затухание анизотропии). Пренебрежение переходом от заселенности к когерентности приводит к быстрой декогеренции между экситонными состояниями, что приводит к нереалистично быстрой делокализации, выглядящей как мгновенный перенос по кольцу. Стандартный метод Редфилда дает более удовлетворительную картину такого рода миграции, но в некоторых случаях результаты могут быть испорчены артефактами, возникающими из-за однофонного характера этой теории (Novoderezhkin, 2023a).

Исследовали установление энергетического равновесия в тримере LHСII с помощью различных подходов, включая метод Редфилда-Фёрстера (с различными схемами компартиментализации) и точное иерархическое уравнение движения (HEOM). Показали, что межмономерная миграция в тримерном комплексе LHСII не ограничивается прямыми переносами между молекулами квазиравновесных хлорофиллов а (Хл а), но также включает дополнительные пути с восходящими переносами от Хл а к Хл b со стороны стромы (соединяя кластеры Хл а из разных мономерных субъединиц). Хотя эти восходящие переносы происходят медленно, они все же могут увеличить общую скорость межмономерных переносов в 1,5 раза. Эти же стромальные молекулы Хл b способствуют депопуляции долгоживущего состояния Хл а<sub>604</sub> (смещенного в синюю сторону и смешанного с люминальными Хл b). Благодаря связи между стромальными и люминальными кластерами Хл b внутри- и межмономерные переносы от а<sub>604</sub> к основным Хл а ускоряются в 1,6 и 1,75 раза соответственно (Novoderezhkin, 2023b).

Фотосинтетические светособирающие комплексы обычно содержат несколько пулов молекул с большой разницей в энергиях перехода, например, хлорофиллы а и b в антеннах растений. Некоторые пути передачи энергии возбуждения могут включать пигменты из низкоэнергетического пула, разделенные участком, занятым высокоэнергетической молекулой. Показано, что такие пути могут быть функциональными, если высокочастотные внутримолекулярные колебания попадают в резонанс с энергетическим зазором между соседними молекулами, принадлежащими к разным пулам. В этом случае вибрационное перемешивание возбужденных состояний может приводить к появлению делокализованных вибронных состояний, играющих роль "квантового моста", облегчающего переход через высокоэнергетический барьер. Мы проводим расчеты динамики возбуждения в модельной трехсоставной системе с параметрами, полученными из наших предыдущих исследований реальных антенн. Моделирование динамики в явном электронно-колебательном базисе показывает, что скорость перехода между двумя хлорофиллами а через промежуточный хлорофилл b увеличивается в 1,7-2 раза в присутствии резонансных колебаний. Обсуждается возможное влияние энергетического беспорядка и других (нерезонансных) ко-

лебаний на этот эффект (Novoderezhkin, 2023c).

Развитие теории штарковской флуоресценции (ШФ) молекулярных агрегатов с учетом смешивания возбужденных состояний [включая состояния с переносом заряда (ПЗ)]. Для описания взаимодействия статических и оптических полей с постоянными и переходными диполями возбужденных состояний использовался подход с суммой над состояниями и модифицированное приближение вращающейся волны. Спектральные профили СФ рассчитывали с использованием стандартной и модифицированной теорий Редфилда для форм эмиссионных линий. Полученное выражение позволяет интерпретировать SF-отклик на основе расчета только одноэкситонных состояний (т.е. расчет двухэкситонных состояний не требуется). Форма и амплитуда SF-спектра могут сильно меняться в присутствии СТ-состояний, особенно когда СТ-состояние смешивается с самыми красными излучающими экситонными уровнями. В этом случае SF-отклик гораздо более чувствителен к смещению экситонов и КТ по сравнению с обычным штарковским поглощением. Ограничение предложенной теории связано с упрощенным характером картины Редфилда, которая пренебрегает динамической локализацией в смешанной конфигурации экситон-КТ (Novoderezhkin 2023d).

Возможность обнаружения и распознавания пигментов в различных средах, таких как растворителях или белках, является сложной и в то же время ответственной задачей. Она может потребоваться в самых разных ситуациях: от неразрушающей идентификации пигментов *in situ* в живописи до раннего обнаружения грибковой инфекции в основных агропромышленных культурах и продуктах. Итак, мы предлагаем прототип метода, ключевой особенностью которого является процедура, анализирующая форму линии спектра. Форма спектра поглощения, соответствующего данному переходу, сильно зависит от непосредственного окружения пигмента и может служить маркером для обнаружения присутствия конкретной молекулы пигмента в образце. Рассматривая каротиноиды в качестве объекта исследования, мы демонстрируем, что совместная работа алгоритма дифференциальной эволюции и полуклассического квантового моделирования оптического отклика на основе обобщенной спектральной плотности (количество вибронных мод произвольное) позволяет различать квантовые модели пигмента для разных растворителей. Более того установлено, что для предсказания оптических свойств мономерных пигментов в белке необходимо создать базу данных, содержащую для каждого пигмента, помимо спектров поглощения, измеренных в заданном наборе растворителей, параметры квантовой модели, найденные с помощью дифференциальной эволюции (Pishchalnikov et al. 2023)

Разработана процедура получения неискаженных высоких производных (до восьмого порядка) спектров оптического поглощения биологических пигментов. Для оценки эффективности процедуры теоретические спектры бактериохлорофилла а, хлорофилла а и каротиноидов - сфероидина и сфероиденона - были смоделированы путем подгонки экспериментальных спектров с помощью алгоритма дифференциальной эволюции. Экспериментальные спектры также были аппроксимированы с помощью наборов гауссиан для расчета модельных спектров поглощения. Теоретические и модельные спектры можно дифференцировать без сглаживания (фильтрации высокочастотного шума) для получения высоких производных. Наложение шумовой дорожки на модельные спектры позволяет получить тестовые спек-

тры, аналогичные экспериментальным. Сравнение высоких производных модельных спектров с тестовыми спектрами позволяет найти оптимальные параметры фильтра, применение которых приводит к минимальным различиям между высокими производными модельного и тестового спектров. Для всех четырех исследованных пигментов было показано, что сглаживание экспериментальных спектров с помощью оптимальных фильтров позволяет получить восьмые производные экспериментальных спектров, которые близки к восьмым производным их теоретических спектров (Razjivin et al. 2023).

Novoderezhkin, V.I. (2023a) Excitation dynamics in photosynthetic light-harvesting complex B850: exact solution versus Redfield and Forster limits. // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25, 14219-14231. <https://doi.org/10.1039/d3cp0067>

Novoderezhkin, V.I. (2023b) Excitation energy equilibration in trimeric LHCII complex involves unusual pathways // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25, 26360-26369. <https://doi.org/10.1039/d3cp02836d>

Novoderezhkin, V.I. (2023c) Resonant vibrations produce quantum bridge over high-energy states in heterogeneous antenna // *Photosynthesis Research*, 158, с. 13-21. <https://doi.org/10.1007/s11120-023-01042-w>

Novoderezhkin, V.I. (2023d) Excitonic interactions and Stark fluorescence spectra // *Journal of Chemical Physics* 159, 054114. <https://doi.org/10.1063/5.0158393>

Pishchalnikov, R.Y.; Chesalin, D.D.; Kurkov, V.A.; Shkirina, U.A.; Laptinskaya, P.K.; Novikov, V.S.; Kuznetsov, S.M.; Razjivin, A.P.; Moskovskiy, M.N.; Dorokhov, A.S.; et al. A Prototype Method for the Detection and Recognition of Pigments in the Environment Based on Optical Property Simulation. *Plants* 2023, 12, 4178. <https://doi.org/10.3390/plants12244178>

Razjivin, A.P.; Kozlovsky, V.S.; Ashikhmin, A.A.; Pishchalnikov, R.Y. Gaussian Decomposition vs. Semiclassical Quantum Simulation: Obtaining the High-Order Derivatives of a Spectrum in the Case of Photosynthetic Pigment Optical Properties Studying. *Sensors* 2023, 23, 8248. <https://doi.org/10.3390/s23198248>

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В 2020 году сотрудниками отдела фотосинтеза и флуоресцентных методов исследований НИИ ФХБ МГУ получены важные результаты.

Физические принципы динамики возбуждений в фотосинтетических антеннах: моделирование при помощи точных методов позволило выявить ограничение приближенных теорий и показало наличие новых путей (и новых механизмов) переноса энергии в антенне.

Сравнение разложения на гауссовы полосы с результатами полуклассического квантового моделирования: получение высоких производных спектра при изучении оптических свойств фотосинтетических пигментов.

ПРИЛОЖЕНИЕ А  
Объем финансирования темы в 2023 году  
Таблица А.1

Источник финанси- рования	Объем (руб.)	
	Получено	Освоено собственными силами
Денежные сред- ства в виде субси- дии на выполнение фундаментальных научных исследо- ваний в соответ- ствии с госзадани- ем МГУ, часть 2 (р. 01 10)	7 352 155	7 352 155