

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

Структура и функция биологических мембран. Биоэнергетика. Фотосинтез.
по теме:

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

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 специалист	_____ (Заднепрянец Л.И.)
инженер 2-ой 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 специалист	_____ (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 2021 году сотрудниками отдела фотосинтеза и флуоресцентных методов исследований НИИ ФХБ МГУ получен ряд важных результатов.

Изучена роль квантовых когерентностей в биологической реакции переноса электрона в фотосинтетическом реакционном центре.

Показано влияние штарковского сдвига на скорость разделения зарядов в бактериохлорофиллах специальной пары реакционного центра.

Показано отсутствие переноса энергии возбуждения от полосы Core бактериохлорофилла BChl на второе возбужденное состояние S2 каротиноидов в пигментно-белковых комплексах пурпурных бактерий.

Установлена взаимосвязь между пространственным расположением пигментов и пространственным расположением их экситонных переходных моментов на примере светособирающих комплексов LH2 и LH1-RC пурпурных бактерий.

ВВЕДЕНИЕ

Данная научно-исследовательская работа посвящена выяснению физических механизмов и химических структур высокоэффективного преобразования энергии света при фотосинтезе. В 2021 году основное внимание было уделено сверхбыстрому процессу разделения зарядов в молекулах бактериохлорофилла специальной пары в реакционном центре и роли электронных и колебательных когерентностей в этом процессе. Также впервые был рассмотрен вопрос о взаимосвязи между пространственным расположением пигментов и пространственным расположением их экситонных переходных моментов в светособирающих комплексах LH2 и LH1-RC. Продолжена работа по выяснению путей переноса энергии возбуждения из высоких возбужденных состояний бактериохлорофилла (V_x, V_y – «полоса Core») на пигмент-белковых комплексах и хроматофорах.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Исследован перенос энергии возбуждения от полосы Core бактериохлорофилла BChl на второе возбужденное состояние S2 каротиноидов в пигментно-белковых комплексах пурпурных бактерий в растворе при комнатной температуре [1]. Использовались образцы, содержащие и не содержащие каротиноиды: LH1-RC и LH2 из *Allochrodatum minutissimum*, *Ectothiorhodospira haloalkaliphila* и хроматофоры из *Rhodobacter sphaeroides* и *Rhodospirillum rubrum* дикого типа и бескаротиноидные штаммы R-26 и G9. Во всех случаях перенос энергии возбуждения отсутствовал или его эффективность была ниже точности измерений ~5%. Квантово-химические расчеты подтверждают экспериментальные результаты: дипольные моменты перехода пространственно близких пар каротиноид / БХл оказались почти ортогональными.

Исследовали [2] динамику электронных и колебательных квантовых когерентностей для трех бактериальных реакционных центров с мутациями, которые приводят к совершенно разным скоростям разделения первичных зарядов. Выделены электронная когерентность с временем сбоя фазы, равным 50 фс, вибронная когерентность со временем жизни, близким к 150 фс, и колебательные / вибронные когерентности со временем жизни 450 фс. Показано, что они ответственны или связаны с различными конкретными этапами в процессе первичного разделения заряда. Результаты проливают свет на то, какой вклад вносят квантовые когерентности в биологической реакции переноса электрона в фотосинтетическом реакционном центре.

Установлено [3], что переходные штарковские сигналы присутствуют в сверхбыстрых двумерных электронных спектрах, записанных для пурпурных бактериальных РЦ при 77 К. Эти сигналы возникают из-за электрического поля, которое присуще промежуточному продукту внутридимерного переноса заряда пары бактериохлорофиллов (P), PA+PB-. Сравнивая три мутировавших RC, была обнаружена корреляция между эффективным образованием PA + PB- и высокой скоростью разделения заряда в трех мутантных РЦ. Установлено, что уровень энергии P* изменяется из-за сдвига Штарка, влияя на движущую силу для переноса электронов P* -> P+BA- и, следовательно, на его скорость. Более того, ориентация и амплитуда собственного электрического поля менялись по-разному при разных мутациях, что приводило к разным изменениям в скоростях. Этот механизм модуляции объясняет долговременное несоответствие между экспериментальными наблюдениями и теорией энергии активации.

Исследовали [4] взаимосвязь между пространственным расположением пигментов и пространственным расположением их экситонных переходных моментов на примере светособирающих комплексов LH2 и LH1-RC пурпурных бактерий. Показано, что два сильных перехода находятся за пределами LH2, а два других были перпендикулярны и находятся в центре LH2. Предполагается, что внешние переходы LH2 могут быть важны для межкомплексного обмена энергией, в то время как внутренние переходы сохраняют энергию в комплексе; более того, в случае LH1 внутренние переходы увеличивали скорость передачи энергии от антенны к RC.

[1]. Lack of excitation energy transfer from the bacteriochlorophyll solet band to carotenoids in photosynthetic complexes of purple bacteria / A. Razjivin, J. Götze, E. Lukashev et al. // Journal of Physical Chemistry B. — 2021. — Vol.

125, no. 14. — P. acs.jp cb.1c00719. DOI: 10.1021/acs.jp cb.1c00719

[2]. Dynamics of diverse coherences in primary charge separation of bacterial reaction center at 77k revealed by wavelet analysis / F. Ma, E. Romero, M. R. Jones et al. // *Photosynthesis Research*. — 2021. Doi: 10.1007/s11120-021-00881-9

[3]. Dynamic stark effect in two-dimensional spectroscopy revealing modulation of ultrafast charge separation in bacterial reaction centers by an inherent electric field / F. Ma, E. Romero, M. R. Jones et al. // *Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2021. — Vol. 12. — P. 5526–5533. Doi: 10.1021/acs.jp clett.1c01059

[4]. Pishchalnikov R. Y., Chesalin D. D., Razjivin A. P. The relationship between the spatial arrangement of pigments and exciton transition moments in photosynthetic light-harvesting complexes // *International Journal of Molecular Sciences*. — 2021. — Vol. 22, no. 18. — P. 10031. DOI: 10.3390/ijms221810031

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В 2021 сотрудниками отдела фотосинтеза и флуоресцентных методов исследований НИИ ФХБ МГУ практически завершено исследование путей переноса энергии от верхних возбужденных уровней бактериохлорофилла (Вх, Ву или «полоса Соре»). Показано отсутствие переноса энергии от полосы Соре бактериохлорофилла на второй синглетный возбужденный уровень каротиноидов в светособирающих комплексах LH2 и LH1-RC пурпурных бактерий.

Установлены времена жизни электронной когерентности (50 фс), вибронной когерентности (около 150 фс) и колебательных / вибронных когерентностей (450 фс). Показано, что они ответственны или связаны с различными конкретными этапами в процессе первичного разделения заряда.

Установлено, что уровень энергии P^* изменяется из-за сдвига Штарка, влияя на движущую силу для переноса электронов $P^* \rightarrow P+BA^-$ и, следовательно, на его скорость. Этот механизм модуляции объясняет долговременное несоответствие между экспериментальными наблюдениями и теорией энергии активации.

Также впервые был рассмотрен вопрос о взаимосвязи между пространственным расположением пигментов и пространственным расположением их экситонных переходных моментов в светособирающих комплексах LH2 и LH1-RC.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Объем финансирования темы в 2021 году
Таблица А.1

Источник финанси- рования	Объем (руб.)	
	Получено	Освоено собственными силами