

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Козлова Максима Игоревича «Влияние электронно-колебательного взаимодействия на перенос энергии в светопоглощающем комплексе LHСII высших растений», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04—Физическая химия

Фотосинтетическая мембрана является одной из наиболее детально изученных субклеточных энергопреобразующих систем. Возможность выделения и экспериментального изучения изолированных фотосинтетических реакционных центров и тестирования этих систем с помощью коротких световых импульсов обусловила высокую степень изученности молекулярных структур этих комплексов и кинетических параметров отдельных электрон-транспортных реакций. Особый интерес представляет пигмент-белковый комплекс фотосистемы 2, в котором осуществляется расщепление воды и выделение кислорода. Светособирающий комплекс Фотосистемы 2 (LHСII), включающий большое число хромофоров – хлорофиллов и каротиноидов, является основным источником флуоресценции, получившей в фотосинтетической литературе особое название «автограф (signature) фотосинтеза». Индукционная кривая флуоресценции служит источником информации о протекающих в фотосинтетической цепи процессах и их изменениях в условиях стресса. Одним из явлений, характеризующих состояние фотосинтетического аппарата, является так называемое «тушение флуоресценции» - уменьшение выхода флуоресценции, свидетельствующее, по мнению фотосинтетиков, об адаптации фотосинтетического аппарата к стрессовым условиям, в том числе, освещению высокой интенсивности. Однако физика и химия этого процесса до сих пор оставались неясными. В частности, было неизвестно,

взаимодействие хлорофилла с каким из входящих в состав светособирающего комплекса LHСII каротиноидов обуславливает тушение флуоресценции.

В работе М.И. Козлова разработан метод, позволяющий с высокой точностью описать электронно-колебательное состояние отдельных хромофоров и всего комплекса LHСII. Построена модель, которая исходит из первых принципов и использует экспериментальные данные для оценки точности и корректности предложенного описания. Это позволяет претендовать на предсказательную силу и определяет важность выводов модели о необходимости учета эффектов электронно-колебательного взаимодействия при рассмотрении процессов в фотосинтетическом реакционном центре.

С помощью разработанной модели установлено, что основной вклад в нефотохимическое тушение вносит перенос энергии между хлорофиллом CLA612 b и каротиноидом лютеином LUT620, изучена роль электронно-колебательных взаимодействий в это процессе. Работа является чрезвычайно актуальным фундаментальным исследованием и важна с практической точки зрения в связи с использованием фотосинтетических реакционных центров в качестве компонентов гибридных энергопреобразующих нанобиосистем.

Работа построена по традиционному плану, ее объем составляет 113 страниц, 17 рисунков, список литературы включает 153 названия. Диссертация начинается с введения, в котором обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи исследования. Далее следуют литературный обзор (глава 1), расчетная часть (глава 2), обсуждение результатов (глава 3), основные результаты и выводы, приложения.

В литературном обзоре рассмотрены структура и общие свойства фотосистемы 2 и светособирающего комплекса LHСII, спектральные свойства отдельных хромофоров и комплекса как целого, описаны физические основы экспериментальных методов, используемых для изучения комплекса: спектры поглощения, спектры кругового дихроизма, спектры магнитного кругового

дихроизма. Рассмотрены методы модельного описания состояний макромолекул: метод молекулярной механики и метод экситонных гамильтонианов, а также способы расчета экситонных взаимодействий и квантово-механического описания молекул-хромофоров. Все эти методы автор использует далее в своем исследовании. В конце обзора перечисляются нерешенные проблемы и задачи, которые автору предстоит решить в диссертационном исследовании. Высокий научный уровень и широта охвата обзора свидетельствует о высокой научной квалификации автора.

Во второй главе представлена расчетная часть работы, подробно описаны основные ее этапы. Описание электронных свойств комплекса LHCP с помощью метода экситонных гамильтонианов позволило установить молекулу хлорофилла, с которой происходит сброс энергии и две молекулы лютеина, которые могут принимать участие в тушении флуоресценции. Анализ свойств электронно-колебательных состояний лютеина позволил определить, какой из двух лютеинов дает основной вклад в тушение флуоресценции. В результате автором предложена модель, описывающая перенос энергии между электронно-колебательными состояниями выделенных хлорофилла и лютеина.

В главе 3 – обсуждение результатов, подробно описан ход исследования и полученные результаты. Достоинством работы является эффективное использование разных теоретических методов для решения отдельных задач. Так, для определения геометрии комплекса и характеристики нормальных мод его колебаний был использован метод молекулярной механики. Для оценки энергий перехода хромофоров и энергий их взаимодействий был использован целый ряд методов. Основной метод многоконфигурационной теории возмущений XMCQDPT2 в ряде случаев был заменен более простым методом DFT, соответствующим образом были подобраны параметры силового поля. С использованием метода TrCAMM был построен экситонный гамильтониан, для проверки корректности расчетов были смоделированы спектры

поглощения и кругового дихроизма, которые совпадают с экспериментальными в длинноволновой области. Анализ экситонного гамильтониана показал, что самый быстрый перенос энергии происходит в паре CLA612 b - LUT620. Показана роль электронно-колебательных степеней свободы в процессе сброса энергии с хлорофилла на лютеин, что приводит к образованию колебательно-возбужденного состояния лютеина. Рассчитаны константы скорости переноса энергии между электронно-колебательными состояниями этих молекул.

Основное содержание работы в полной мере изложено в 9 публикациях, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В.Ломоносова по специальности 02.00.04. - «Физическая химия» (химические науки) и 5 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Автореферат полно и правильно отражает основные научные результаты, положения и выводы, приведенные в диссертации.

К работе имеется ряд замечаний.

1. Список сокращений является неполным, отсутствие расшифровки некоторых аббревиатур затрудняет чтение
2. В литературном обзоре следовало бы уделить больше места обсуждению явления тушения флуоресценции.
3. Работа позиционируется как моделирование процесса нефотохимического тушения флуоресценции. Однако основные выводы работы касаются исключительно вопросов электронных переходов и влияния колебательных движений на них. В связи с этим возникает вопрос: насколько полученные выводы приближают к пониманию механизмов тушения флуоресценции при фотосинтезе ?
4. Известно, что белковые структуры являются довольно гибкими, они могут сильно деформироваться и претерпевать различные

конформационные переходы. В работе автор исходит из приближения малых колебаний и одной фиксированной структуры комплекса.

Насколько важен учет конформационной подвижности, и считает ли автор необходимым учет данного фактора?

5. Обширное и подробное описание хода исследования и его результатов, приведенное в гл. 3 следовало бы дополнить разделом «Заключение», в котором обсудить основные полученные результаты и перспективы исследования

Эти замечания не умаляют достоинств работы, которая является хорошим примером модельного исследования сложной системы, для которой механизмы взаимодействия ее компонентов недостаточно точно установлены, а величины параметров взаимодействий не могут быть определены непосредственно путем экспериментальных измерений, что характерно для биологических молекулярных комплексов. Именно в изучении таких сложных систем комплексный подход теоретической физической химии может быть особенно эффективным, параллельное моделирование изучаемых экспериментально процессов помогает прояснить механизмы, лежащие в основе функционирования системы, и проверить имеющиеся гипотезы. Выполнен очень большой объем работы, использован большой набор теоретических методов, автор демонстрирует глубокие знания предмета исследования и высокую квалификацию. Работа имеет несомненное практическое значение.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04—Физическая химия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Работа оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о

диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Козлов Максим Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04—Физическая химия.

доктор физико-математических наук, профессор
профессор кафедры биофизики биологического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Г.Ю.Ризниченко

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 939-02-89, e-mail: riznich@biophys.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
03.01.02 – Биофизика (физ.-мат. науки)

Адрес места работы:

119234, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 24, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Биологический факультет, кафедра биофизики

Тел.: +7 (495) 939-11-16; e-mail: rubin@biophys.msu.ru

*Подпись руководителя
ученой секретари ЕВМ*

