

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Козлова Максима Игоревича
на тему: «Влияние электронно-колебательного взаимодействия на
перенос энергии в светопоглощающем комплексе LHCP высших
растений» по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Актуальность избранной темы:

Кислородный фотосинтез — ключевой для существования аэробной жизни на Земле процесс, в ходе которого энергия света преобразуется в биологически полезную химическую энергию в результате расщепления воды с образованием молекулярного кислорода. Реакция расщепления воды и выделения кислорода протекает на фотосистеме II, огромном комплексе, расположенном в тилакоидных мембранах фотосинтезирующих организмов, от цианобактерий до высших растений. Процесс фотосинтеза запускает светопоглощающий комплекс LHCP (light harvesting complex II), поглощая энергию света и передавая её на фотосистему. Комплекс LHCP справляется со своей задачей благодаря целому ряду хромофоров, входящих в его состав: каротиноидам (лютеинам, виолксантину и неоксантину) и хлорофиллам а и b. Важной особенностью каротиноидов является то, что переход из основного в первое возбуждённое состояние каротиноидов является оптически запрещённым, поэтому это состояние называют .темновым.. Это означает, что каротиноид не может перейти в это состояние напрямую при поглощении света — только в ходе переноса энергии или релаксации из более высоколежащих состояний; а оказавшись в этом состоянии, он не способен флуоресцировать. Комплекс LHCP активно исследуется: в частности, представляет большой интерес явление, называемое нефотохимическое тушение флуоресценции. Суть этого явления состоит в том, что при высокой интенсивности света значительно усиливается перенос энергии с возбуждённых состояний хлорофиллов на первое возбуждённое

состояние одного из каротиноидов. Как отмечалось выше, данное состояние является .темновым., поэтому ускорение переноса энергии на него приводит к значительному снижению интенсивности флуоресценции — вместо этого энергия рассеивается в процессе диссипации. В результате растения избавляются от избыточной энергии, защищая себя от фотоповреждений. Несмотря на активное изучение этого процесса, до сих пор точно не установлено, что именно приводит к тушению флуоресценции и какой именно каротиноид задействован в нём. Обычно считается, что при высокой интенсивности света происходит изменение геометрии одного из каротиноидов, что приводит к ускорению переноса энергии на его первое возбуждённое, .темновое. состояние, однако какое именно изменение геометрии инициирует тушение флуоресценции, также остаётся предметом дискуссий.

Проведённые ранее теоретические исследования имеют два серьёзных недостатка. Во-первых, при моделировании в них использовались полуэмпирические или эмпирические методы описания состояний хромофоров и энергии их взаимодействий, корректность использования которых в случае подобных молекул вызывает сомнения. Во-вторых, при изучении движения хромофоров и его влияния на перенос энергии обычно используют либо метод молекулярной динамики, либо рассматривают некую обобщённую координату, вдоль которой происходит движение, но не предпринимались попытки рассмотреть непосредственно колебательные состояния хромофоров и электронно-колебательные взаимодействия. С другой стороны, известно, что минимумы ППЭ основного и возбуждённых состояний каротиноидов значительно различаются, прежде всего длинами связей между углеродами, образующими π -систему, что приводит к огромному количеству электронно-колебательных переходов и отражается на свойствах каротиноидов, например, на их спектрах. Кроме того, влияние электронно-колебательного взаимодействия на перенос энергии было показано экспериментально

Цель и задачи исследования

Диссертационная работа М.И. Козлова посвящена модели, которая позволяет с высокой точностью описать электронно-колебательные состояния отдельных хромофоров и всего комплекса LHCP в целом, а затем изучение с помощью предложенной модели нефотохимического тушения флуоресценции в комплексе LHCP. Объектом данной работы является комплекс LHCP, а предметом перенос энергии между электронно-колебательными состояниями комплекса.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: (1) С помощью неэмпирических высокоточных методов описать электронные свойства отдельных хромофоров и всего комплекса LHCP в целом; (2) Предложить способ описания электронно-колебательных свойств хромофоров и переноса энергии между ними; (3) На основании результатов первых двух пунктов сделать выводы об особенностях и механизме нефотохимического тушения флуоресценции в комплексе LHCP.

Степень обоснованности научных положений

Методология и методы исследования включают комбинацию высокоточных неэмпирических квантово-химических методов для описания отдельных молекул хромофоров с подходами для описания крупных супрамолекулярных пигментных комплексов. Электронные свойства хромофоров были описаны многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве CASSCF с последующей корректировкой по квазивыврожденной многоконфигурационной теории возмущений XMCQDPT2. Электронные свойства всего комплекса описаны методом экситонных гамильтонианов на основании расчётов энергий перехода отдельных хромофоров и экситонных взаимодействий между ними, полученных с помощью метода TrCAMM. Таким образом, была рассчитана электронная часть электронно-

колебательного гамильтониана. Методом молекулярной механики были рассчитаны частоты и нормальные моды колебаний хромофоров и их окружения, необходимые для построения колебательной части электронно-колебательного гамильтониана. Был предложен и программно реализован подход для моделирования электронно-колебательных спектров поглощения и кругового дихроизма, а также способ расчёта констант скоростей переноса энергии между электронно-колебательными состояниями хромофоров с учётом зависимости энергии взаимодействия участников переноса от их колебательного состояния. Таким образом, положения, выносимые на защиту можно считать достаточно обоснованными.

Достоверность и новизна полученных результатов обеспечивается использованием высокоточных неэмпирических квантово-химических подходов. Корректность применения этих методов и точность описания электронных состояний комплекса подтверждена сравнением расчетных и экспериментальных спектров поглощения и кругового дихроизма. Один из главных выводов работы о ведущей роли пары лютеин LUT620 — хлорофилл CLA612 подтверждается данными фемтосекундной спектроскопии, в которых по интенсивности поглощения или флуоресценции следили за заселённостью возбуждённого состояния хлорофилла CLA612 [3—5], и результатами предыдущих моделирований. Выводы о скорости переноса энергии между этими хромофорами также согласуются с результатами фемтосекундной спектроскопии.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены на российских и международных конференциях: .XXI зимняя молодежная школа по биофизике и молекулярной биологии., Санкт-Петербург, Россия, 2020; .Photosynthesis and Hydrogen Energy Research for Sustainability., Санкт-Петербург, Россия, 2019; .Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования., Новый Афон, Абхазия,

2018; .VII Всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул., Иваново, Россия, 2018; .FEBS Congress., Прага, Чехия, 2018. Публикации по теме диссертации. Основное содержание работы в полной мере изложено в 9 публикациях, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах. Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (1 глава), расчётной части (2 глава), обсуждения результатов (3 глава), выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка используемых терминов, списка цитируемой литературы и 2 приложений. Работа изложена на 113 страницах, содержит 17 рисунков и 4 таблицы. Список литературы содержит 153 наименования.

Замечания и вопросы по работе:

Обзор литературы можно было дополнить работами, посвященными моделированию линейного и нелинейного оптического отклика с помощью полуклассических методов расчётов взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Это помогло бы автору более критически оценить полученные результаты, более четко обозначить открытые вопросы по исследуемой теме и, тем самым, обосновать актуальность и новизну проведенного исследования.

Пункт Обзора литературы, посвященный описанию теоретических основ взаимодействия вещества с излучением, написан очень коротко, фактически рассматривается только общее выражение для вероятности перехода с одного возбуждённого состояния на другое. В Обзоре достаточно подробно описаны методы вычислений энергий возбуждённых состояний, однако, слабо освещаются вопросы, связанные с расчётом релаксационных скоростей между электронными возбуждёнными состояниями. Основные положения и критерии применимости теории Фёрстера обсуждаются в работе, однако стоило бы подробнее рассмотреть также теорию Редфилда для моделирования динамики матрицы плотности и её модификации. В

Обсуждении результатов очень коротко представлено сравнение с ранее полученными экситонными моделями для ЛНСII и для оценок переноса энергии между хлорофиллами и каротиноидами.

Вопросы:

- 1) В работе отсутствуют указания на температуру, при которой были получены экспериментальные данные ЛНСII для сравнения с расчётными. Для какой температуры окружающей среды был произведён расчёт спектров, и как учитывалась ли она в расчётах спектров ЛНСII?

Замечания:

- 1) При моделировании спектров ЛНСII большое внимание было уделено построению эффективного экситонного гамильтониана системы. После диагонализации матрицы гамильтониана, собственные вектора использовались для оценки интенсивности экситонных состояний, а собственные значения для построения линейчатых спектров этих состояний. Однако ширина линии экситонных состояний моделировалась гауссовыми функциями (стр. 58), что является очень грубым приближением для таких пигментов как хлорофилл или бактериохлорофилл. Данный способ аппроксимации линии спектра поглощения требует дополнительных манипуляций с данными (сдвиг спектров на $\delta = 900 \text{ см}^{-1}$ в длинноволновую область). Использование теории полуклассических корреляционных функций для электронных дипольных моментов позволит избежать подобных упрощений.

Высказанные вопросы и замечания не носят принципиального характера и не умаляют оригинальности и достоверности полученных данных.

Заключение

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. 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, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова. Автореферат полно и правильно отражает основные научные результаты, положения и выводы, приведенные в диссертации.

Таким образом, соискатель Козлов Максим Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

Кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник, центра биофотоники Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей физики
им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

Пищальников Роман Юрьевич

ЗАВЕРЯЮ

СЕКРЕТАРЯ ИОФ РАН

ГЛУШКОВ В. В.

подпись

Дата подписания

17. генваре 2021

Контактные данные:

тел.: +7 (499) 503-87-77, e-mail: rpishchal@kapella.gpi.ru

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

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38, Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, центр биофотоники
Тел.: +7 (499) 503-87-34; e-mail: office@gpi.ru

Подпись сотрудника ФГБУ ИОФ имени А.М.Прохорова РАН

Пищальникова Р.Ю. удостоверяю:

Зач. директор ИОФ РАН  В.В. Гусев