

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Козлова Максима Игоревича на тему «Влияние электронно-колебательного взаимодействия на перенос энергии в светопоглощающем комплексе LHСII высших растений», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Козлова Максима Игоревича посвящена теоретическому исследованию процесса нефотохимического тушения в комплексе LHСII высших растений и цианобактерий. Актуальность данной работы обусловлена как важностью самого процесса тушения для функционирования фотосинтетического аппарата, использующегося для защиты от света высокой интенсивности, так и необходимостью развития теоретических методов описания процессов безызлучательной релаксации и переноса энергии в биологических фотосистемах. Исследование, проведенное Козловым М.И., направлено на установление основных каналов переноса энергии с системы хлорофиллов антенны LHСII на каротиноиды и определение влияния внутримолекулярных колебаний на скорость этого процесса. Для решения этих задач требуется построение модели, учитывающей как электронно-возбужденные состояния всех хромофоров системы, так и влияние внутримолекулярных движений ядер, которые индуцированы рассматриваемыми электронными переходами.

В работе проведена оптимизация структуры комплекса LHСII с использованием классических молекулярно-механических силовых полей и выполнены квантово-химические расчеты энергий и волновых функций основных и возбужденных состояний отдельных хромофоров комплекса LHСII: хлорофиллов а и b, лютеина, виолксантина и неоксантина. На основе полученных результатов строится экситонный гамильтониан и моделируются спектры поглощения и кругового дихроизма. После верификации модели путем сравнения расчетных и экспериментальных спектров проведен анализ экситонных взаимодействий и сделаны выводы об основном канале переноса энергии с хлорофиллов на каротиноиды, приводящем к нефотохимическому тушению. Для комплекса LHСII строится общий экситонно-колебательный гамильтониан и рассчитываются спектры поглощения и кругового дихроизма, полученные с учетом вибронного взаимодействия. С помощью модифицированного варианта теории Ферстера, в котором явным образом учитываются колебания окружения хромофоров, рассчитаны и проанализированы константы скорости процессов прямого и обратного переноса энергии между хлорофиллом а и лютеином. На основе полученных результатов впервые предложен механизм процесса переноса избыточной энергии в комплексе LHСII и установлено влияние внутримолекулярных колебаний на этот процесс. Результаты работы также вносят вклад в развитие методов описания фотофизических процессов в сложных биологических системах.

Работа выполнена на высоком профессиональном уровне с использованием высокоточных квантово-химических методов расчета электронной структуры, специализированных подходов, таких как метод экситонных гамильтонианов и мультипольное приближение для экситонных взаимодействий, а также предложены новый подход для учета электронно-колебательных вкладов в экситонные гамильтонианы и модификация теории Ферстера. Разработанные в работе модели могут быть полезны для исследователей, занимающихся изучением фотохимических реакций в биологических и биомиметических системах. Результаты работы опубликованы в международных научных журналах, количество

опубликованных работ превышает требования, предъявляемые к количеству публикаций по материалам кандидатских диссертаций. Результаты также представлены на международных конференциях.

Имеются следующие замечания:

1. Сложные биомолекулярные системы, в том числе комплекс LHCII, исследованный в данной работе, характеризуются существованием большого числа близких по энергии локальных минимумов, структура которых может отличаться. В данной работе рассматривается одна конфигурация, полученная путем локальной оптимизации геометрических параметров с помощью молекулярно-механических силовых полей. Автором не делается попытки, например, использовать метод молекулярной динамики для получения средних значений энергий взаимодействий хромофоров в комплексе. Можно ли оценить, насколько велико влияние конфигурационной составляющей на рассчитываемые значения? Иными словами, насколько велико неоднородное уширение как самих спектров поглощения и кругового дихроизма, так и его влияние на рассчитываемые константы скоростей переноса энергии?
2. При моделировании электронно-колебательных спектров используется приближение Герцберга-Теллера, позволяющее выйти за рамки приближения Кондона. Полезно было бы проанализировать спектры в двух приближениях – Франка-Кондона и Герцберга-Теллера. Насколько в данном случае важен учет зависимости моментов перехода от ядерных смещений вдоль нормальных координат? Не хватает также более детального анализа колебательной структуры рассчитанных спектров с отнесением наблюдаемых колебательно разрешенных полос.

Вместе с тем, указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования. Диссертационная работа Козлова Максима Игоревича является законченной целостной научно-квалификационной работой. По своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований и значимости полученных результатов диссертация отвечает критериям, определенным пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова», а соискатель Козлов Максим Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Боченкова Анастасия Владимировна



Дата 22.12.2021

доцент кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кандидат физико-математических наук

Контактные данные:

тел.: нет, e-mail: bochenkova@phys.chem.msu.ru

Адрес места работы:

119991 Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3

