

Структурные и оптические особенности периферического светособирающего комплекса несерных пурпурных бактерий

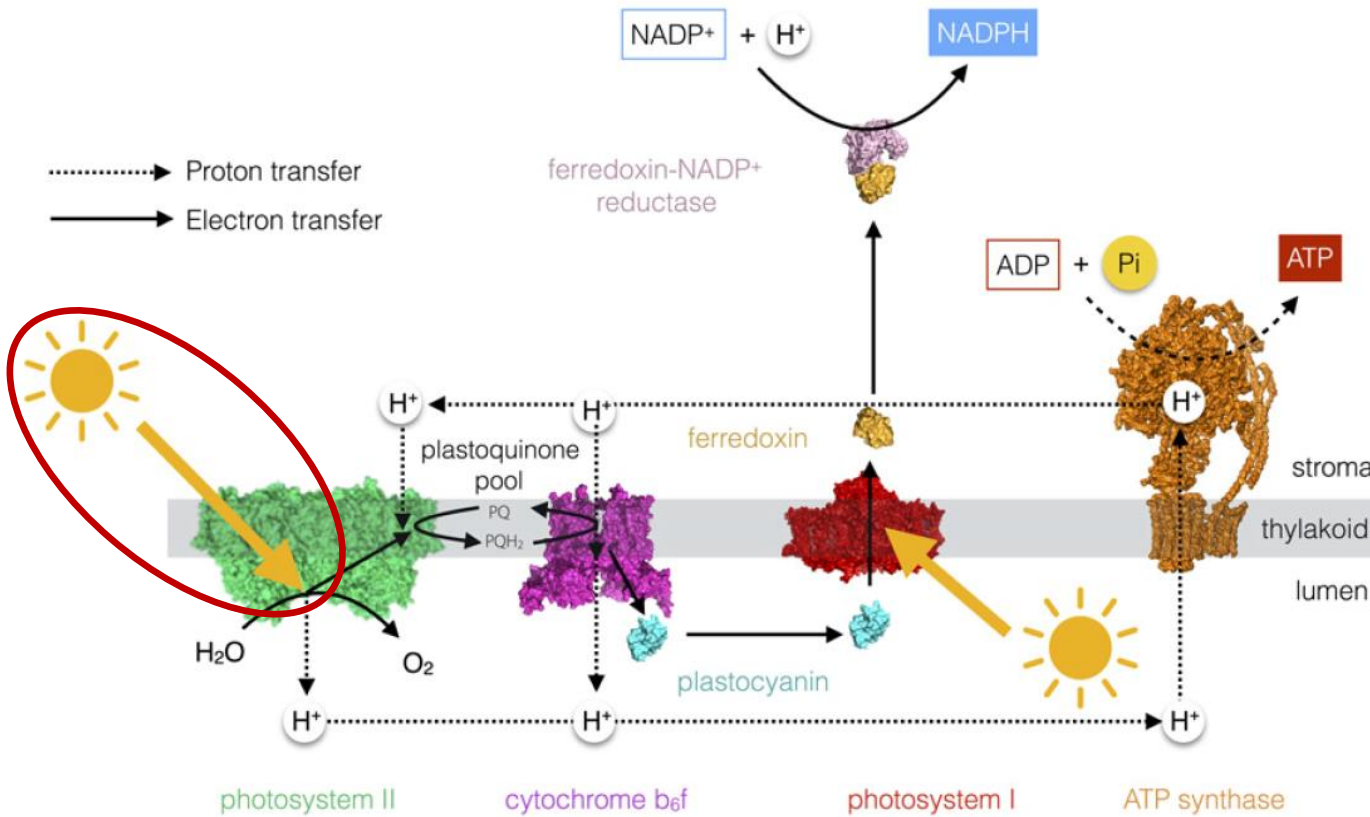
Ковалева Евгения Андреевна

к.ф.-м.н., с.н.с.

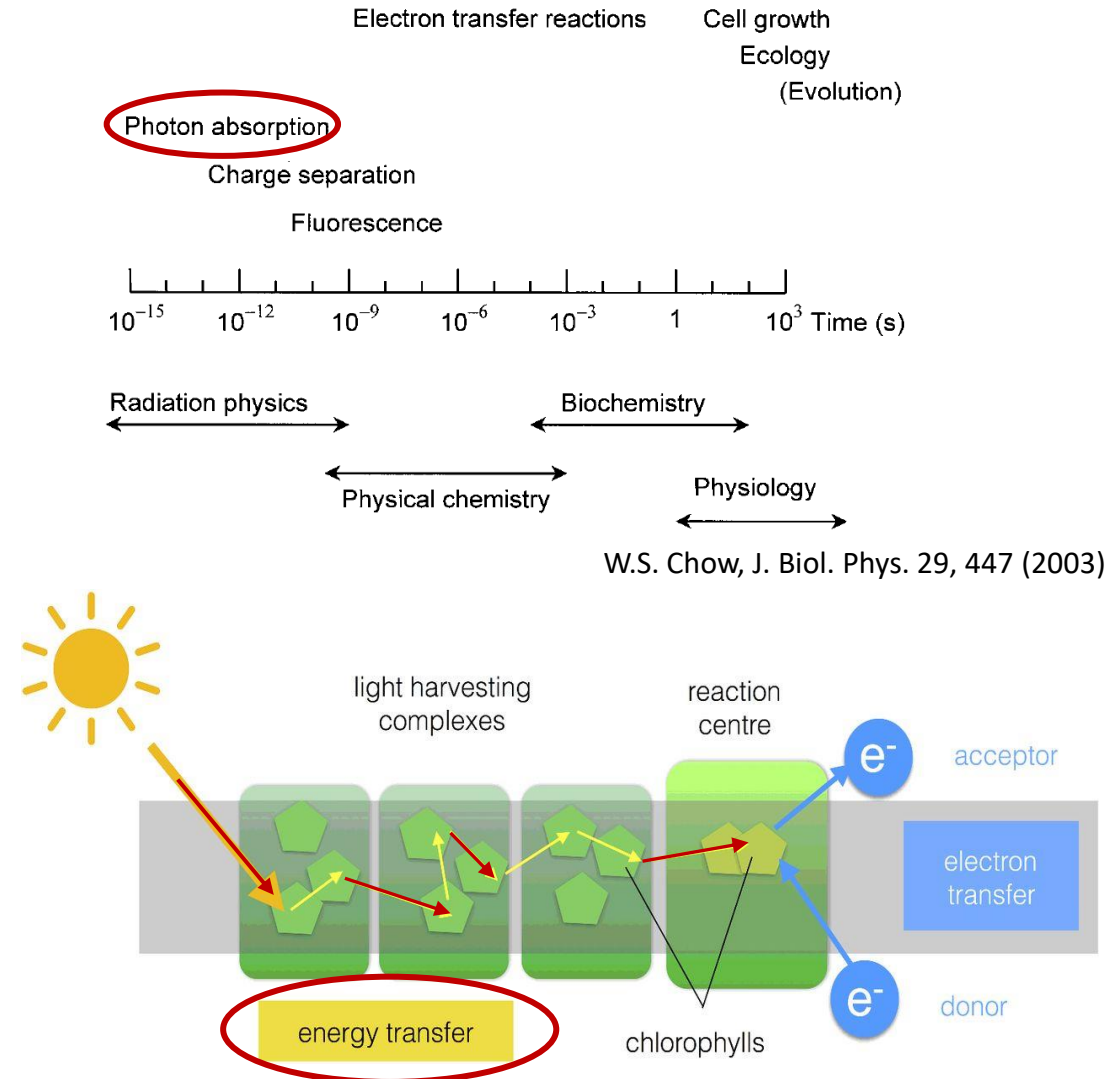
Отдел молекулярной электроники

ФИЦ КНЦ СО РАН

Фотосинтез с точки зрения физики процесса поглощения света



M.P. Johnson, Essays in Biochemistry 60, 255 (2016)



Исследование фотосинтеза в контексте развития идей Л.В. Киренского

```
graph BT; A[Лаборатория физики магнитных явлений (зав. лаб. Л.В. Киренский)] --> B[Организация Института физики СО АН СССР в 1956 г. по инициативе и под руководством Л.В. Киренского]; C[Лаборатория молекулярной спектроскопии (зав. лаб. А.В. Коршунов)] --> B; D[Лаборатория биофизики (зав. лаб. И.А. Терсков)] --> B;
```

Организация Института физики
СО АН СССР в 1956 г. по
инициативе и под
руководством Л.В. Киренского

Лаборатория физики
магнитных явлений
(зав. лаб. Л.В.
Киренский)

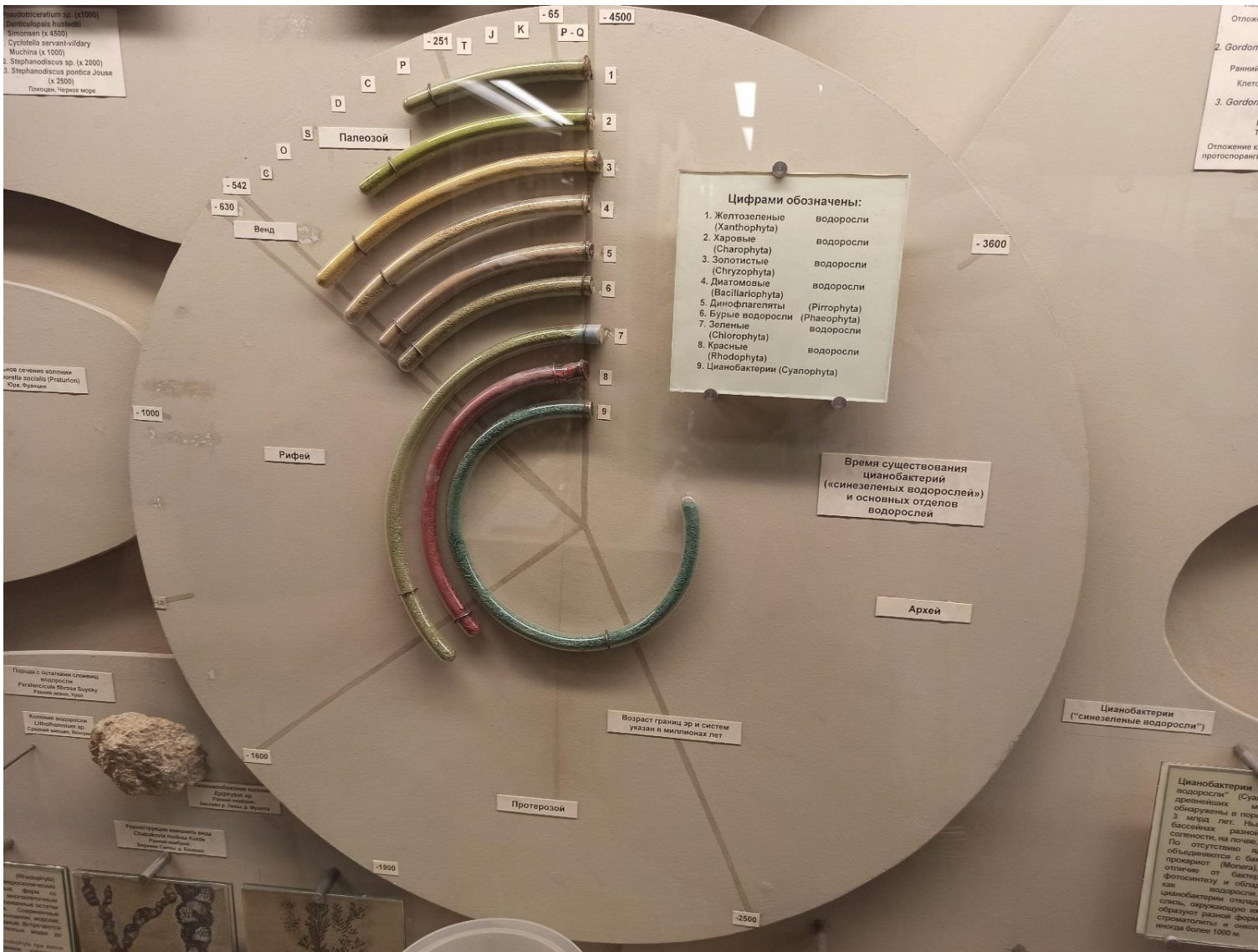
Лаборатория
молекулярной
спектроскопии (зав.
лаб. А.В. Коршунов)

Лаборатория
биофизики (зав.
лаб. И.А. Терсков)

*Исследование процессов
поглощения и передачи
энергии в ходе фотосинтеза:*

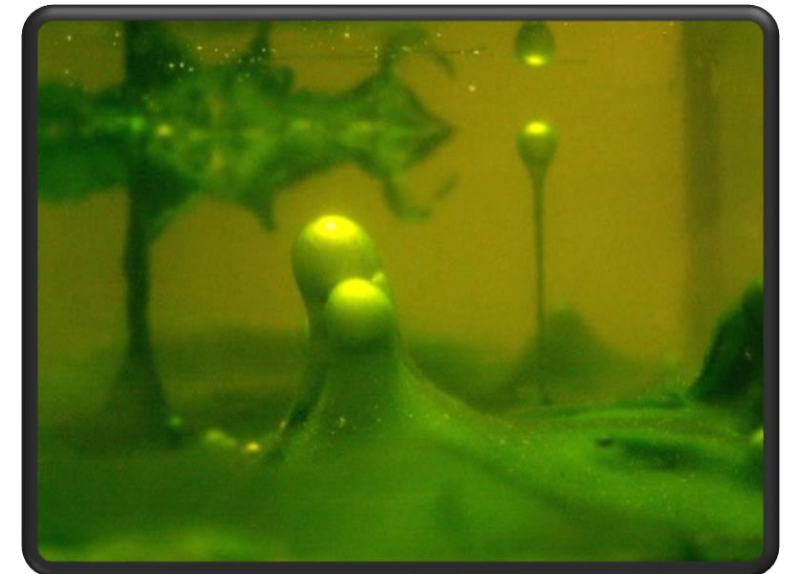
- изучение структур, полученных из биологических объектов
- моделирование спектров оптического поглощения пигментов
- применение методов теории функционала плотности

Бактерии – первые фотосинтезирующие организмы



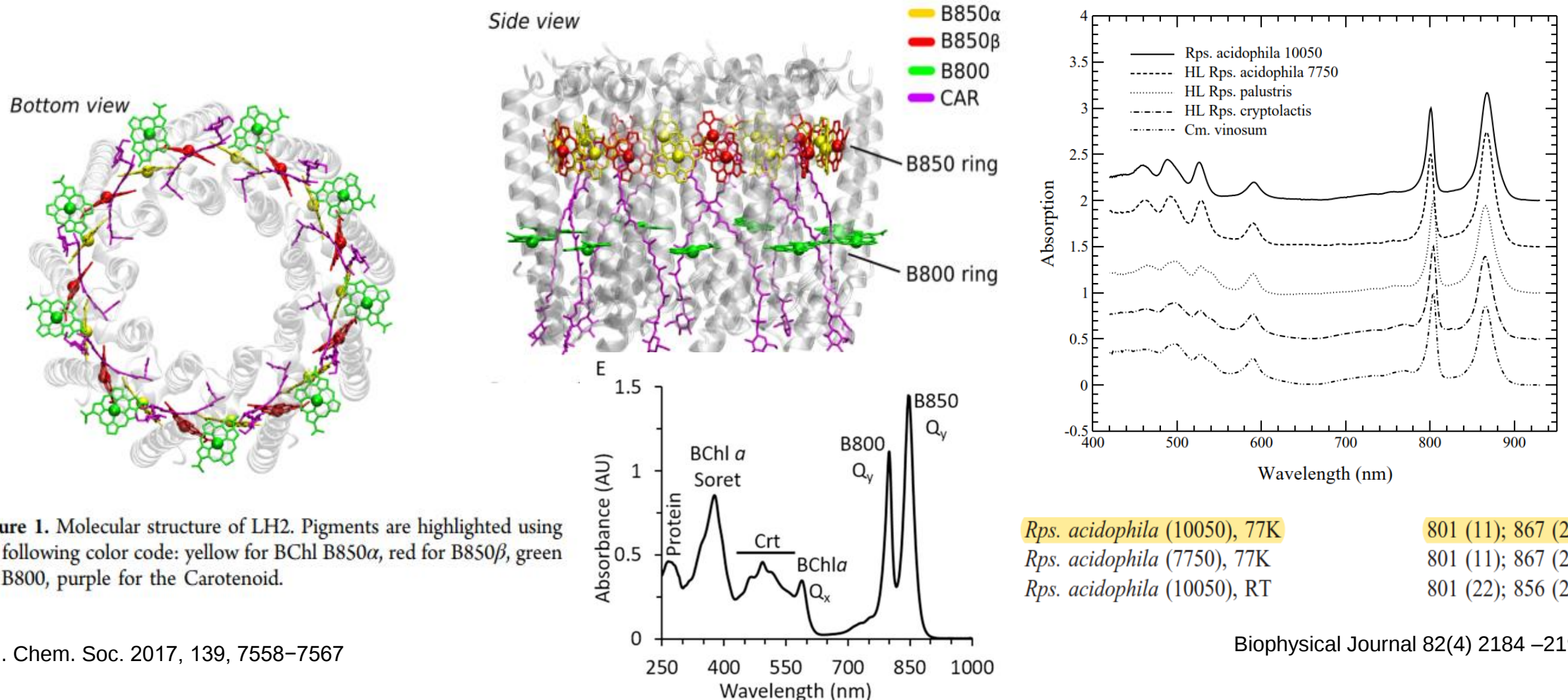
Цианобактерии относятся к наиболее древним прокариотным организмам, населявшим Землю. Их фоссилизованные остатки известны из отложений возрастом 3,5 миллиарда лет.

Цианобактериальный мат – многослойное бентосное микробное сообщество, состоящее из собственно цианобактерий и некоторых других бактерий. В архее и протерозое цианобактериальные маты были очень широко распространены на поверхности Земли. Благодаря присутствию в клетках цианобактерий хлорофилла, они сыграли огромную роль в формировании кислородной атмосферы на Земле. Чрезвычайно широко распространившиеся в архее и протерозое строматолиты являются постройками цианобактериальных сообществ. В настоящее время цианобактериальные маты распространены в экстремальных местах обитания: в содовых озерах (алкалофильные цианобактериальные маты), поблизости от гидротермальных источников (термофильные цианобактериальные маты), в сильно осолоненных лагунах (галофильные цианобактериальные маты)

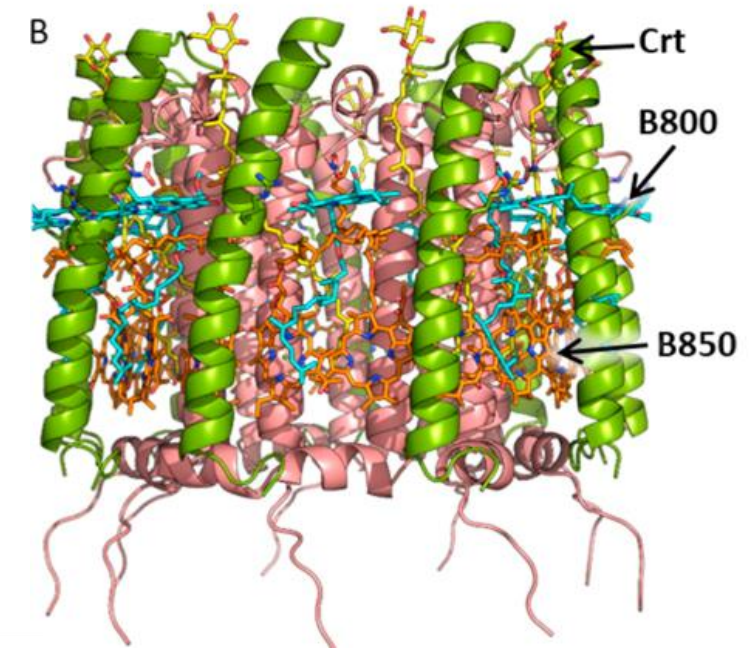
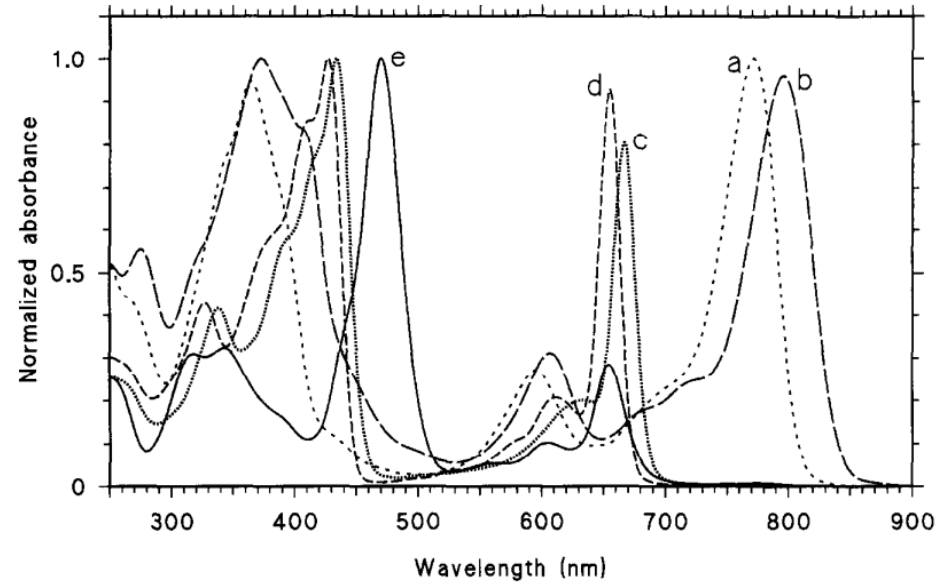
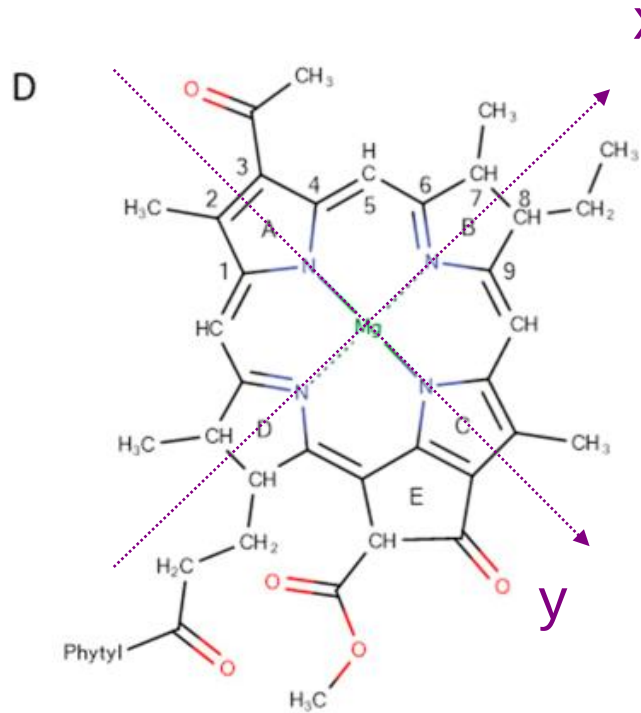


Палеонтологический музей им. Ю.А. Орлова при Палеонтологическом институте РАН, г. Москва (М.М. Коршунов, 17.08.2023)

Структура и спектр оптического поглощения LH2 комплекса *Rdb. Acidophilus*

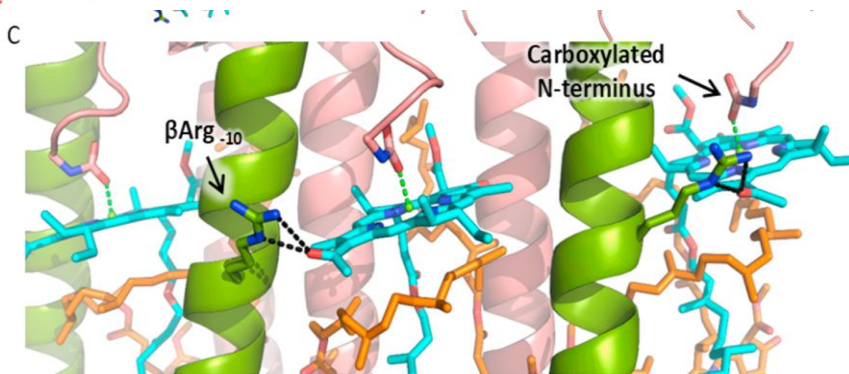
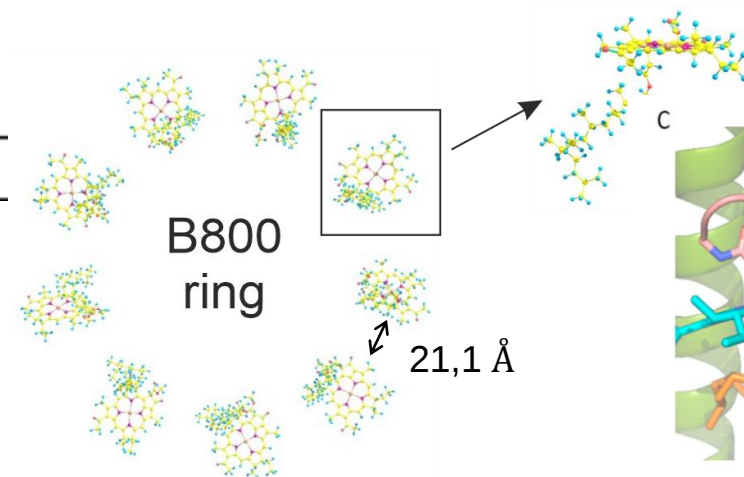


Влияние окружения на спектр поглощения BChl *a*



Pigment	Absorption maxima (nm)
BChl <i>b</i>	373, 795
BChl <i>a</i>	364, 770

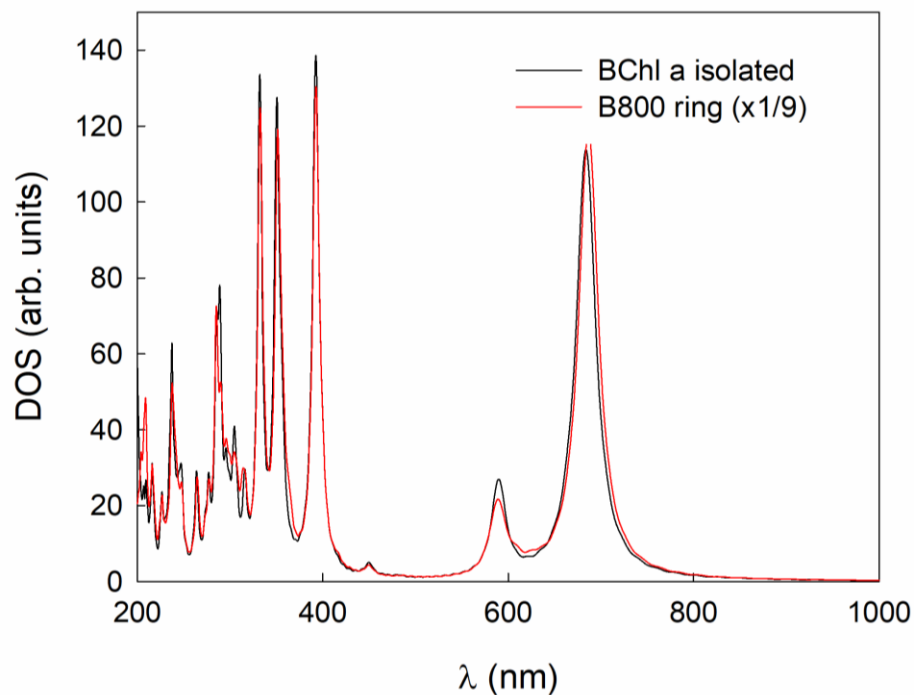
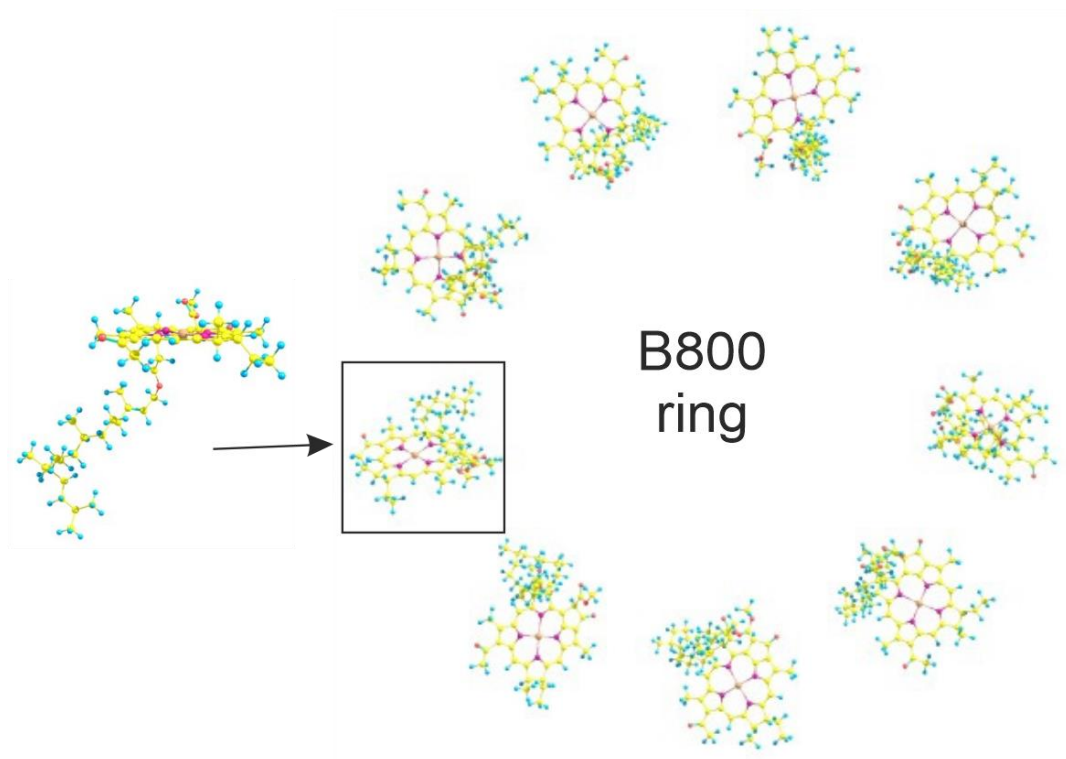
FEMS Microbiol. Ecol., 1996, 20, 69–77



BBA - Bioenergetics 1860 (2019) 209–223

801 нм для B800 vs. 770 нм для BChl *a*

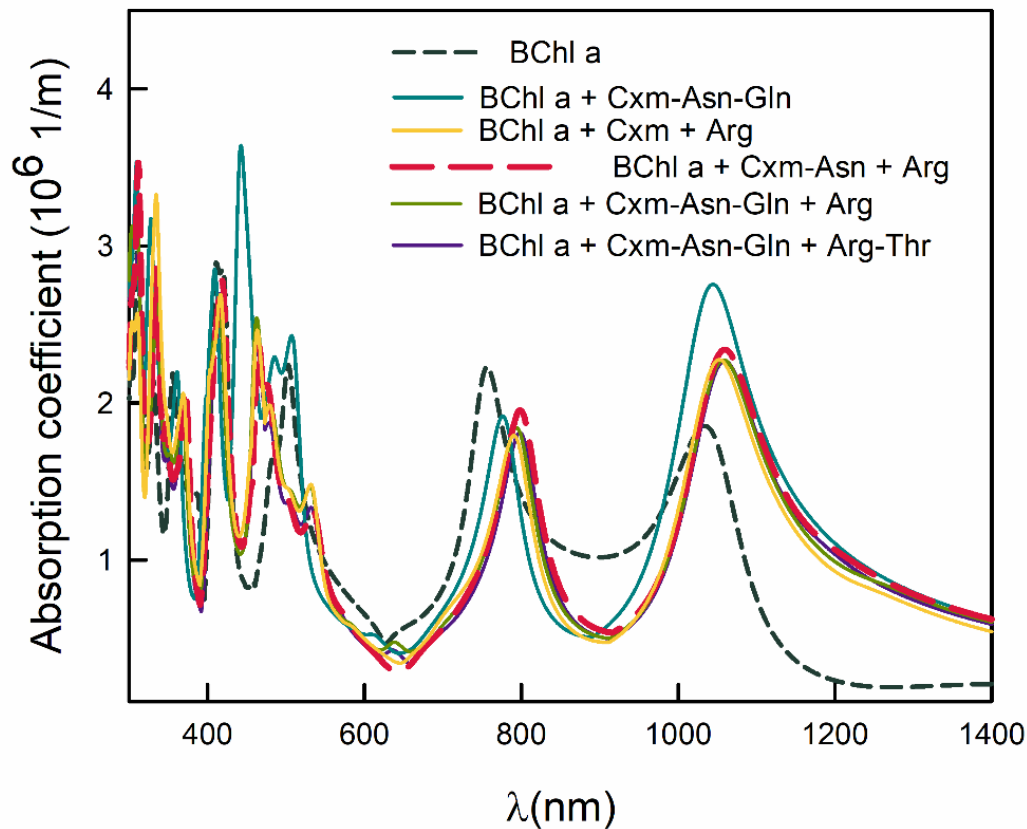
Спектр поглощения B800 и молекулы BChl *a*



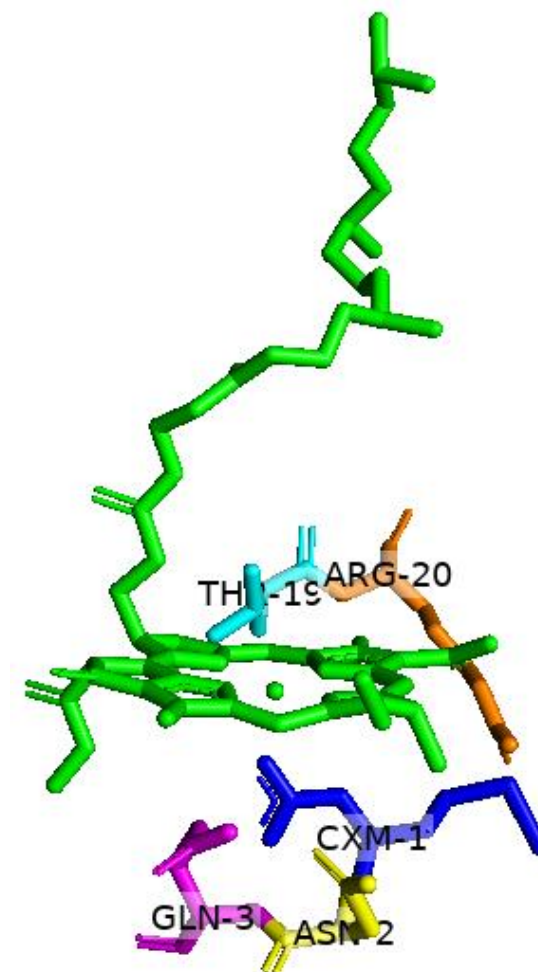
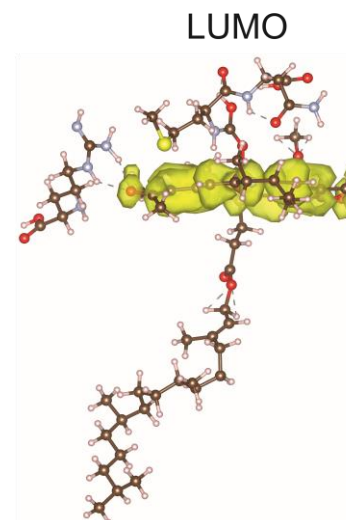
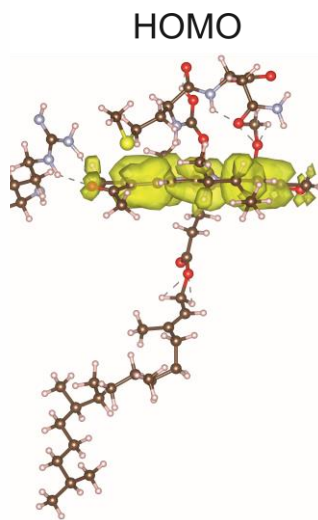
• DFTB+: DFTB3, 3-ob

Structure	BChl <i>a</i> molecule	B800 ring
Location of Q_x maximum, nm	596	589
Location of Q_y maximum, nm	677	686

Расчет спектра BChl a в зависимости от аминокислотного окружения (PBE)

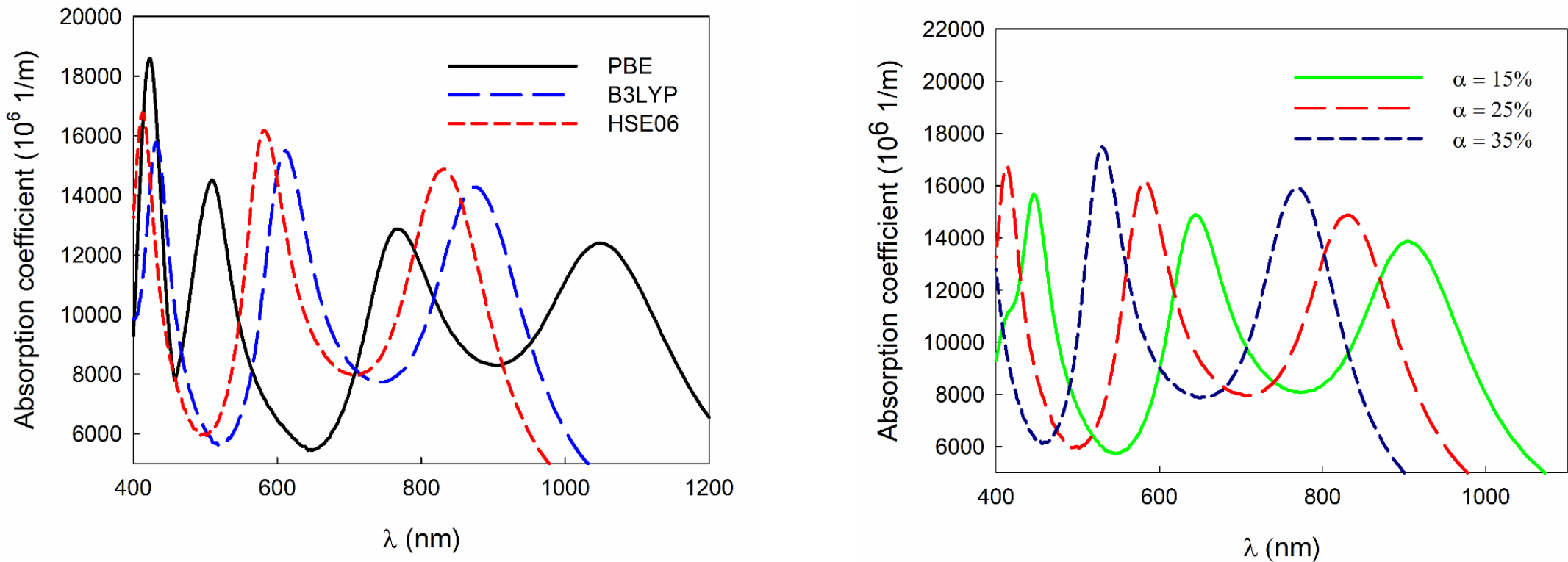


- α -N-карбоксиметионин (Cxm)
 - α -Глутамин (Gln)
 - α -Аспарагин (Asn)
 - β -Аргинин (Arg)
 - β -Треонин (Thr)



Structure	BChl	BChl + Cxm + Arg	BChl + Cxm-Asn-Gln	BChl + Cxm-Asn-Gln + Arg	BChl + Cxm-Asn + Arg	BChl + Cxm-Asn-Gln + Arg-Thr
Location of maximum, nm	751, 1034	792, 1053	776, 1044	794, 1058	798, 1060	798, 1060

Расчет спектра молекулы BChl a гибридными методами

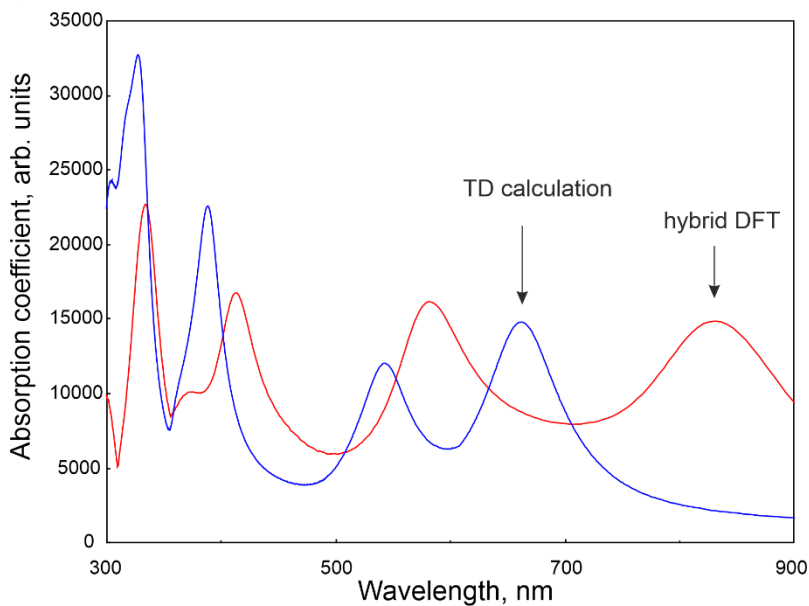


VASP: PBC, PW, PAW

$$E_{XC}^{HSE} = \alpha E_X^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE}$$

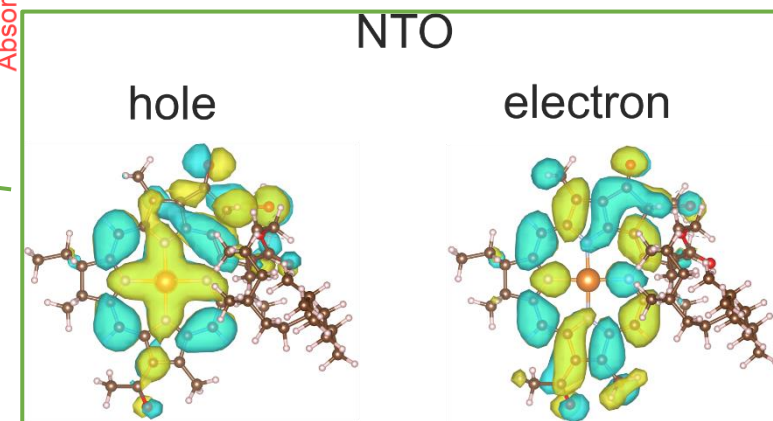
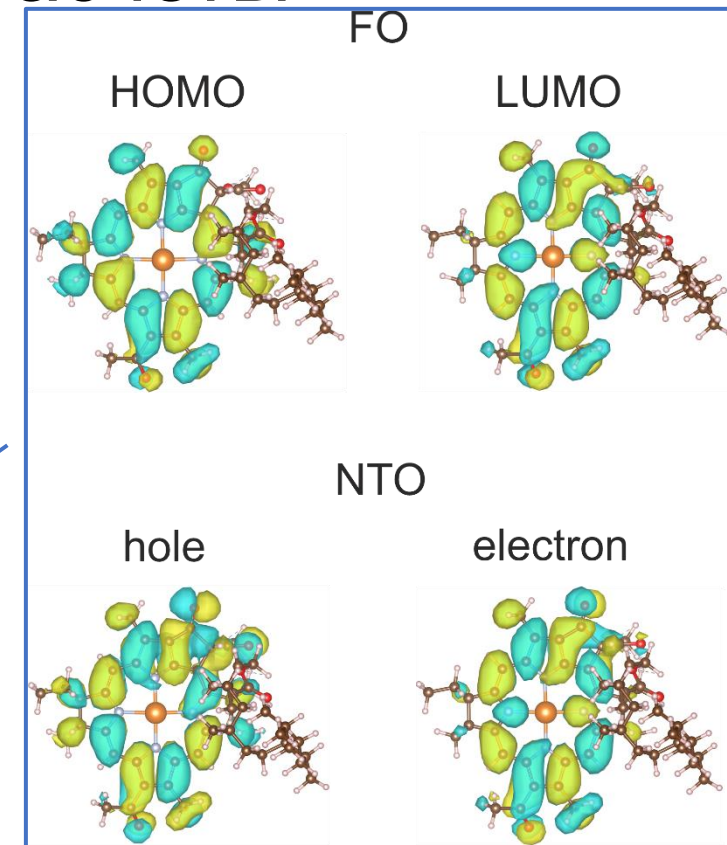
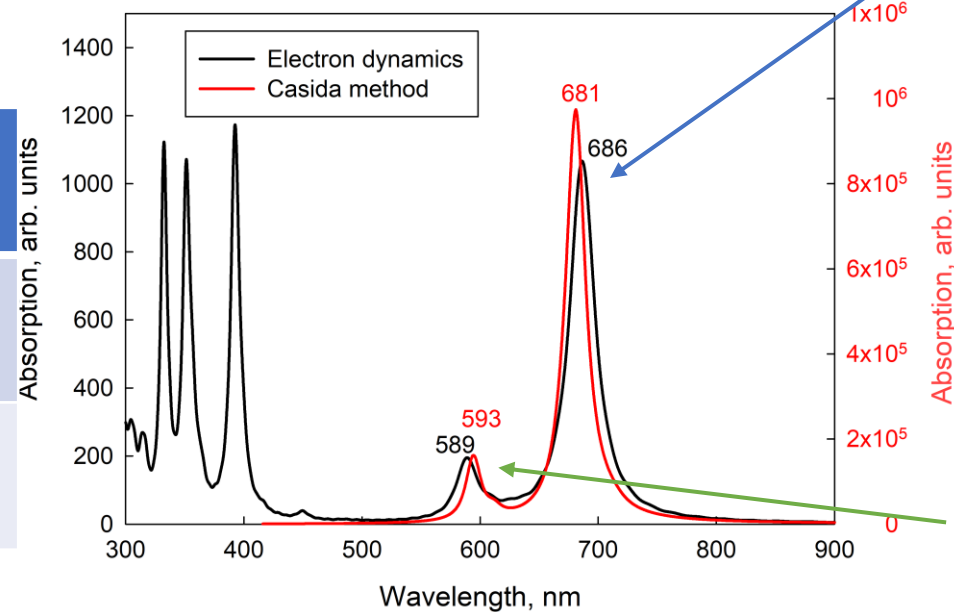
Structure	PBE	B3LYP	HSE06 ($\alpha = 25\%$)
BChl	767, 1046	612, 876	581, 831
BChl + Cxm-Asn + Arg	790, 1072	627, 885	609, 855

Нестационарные (time-dependent) расчеты



Level of theory	TD-DFTB (ED)	TD-DFTB (Casida)
Location of Q_x maximum, nm	590	596
Location of Q_y maximum, nm	683	677

Level of theory	HSE06 (ground state)	TD-HSE06 (Casida)
Location of Q_x maximum, nm	581	543
Location of Q_y maximum, nm	831	661



VASP: HSE06, PBC, PW, PAW

DFTB+: DFTB3, 3-ob

E.A. Kovaleva, L.V. Begunovich, M.M. Korshunov. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 468 (2025), 116489.

Е. А. Ковалева, Л. В. Бегунович, М. М. Коршунов. Фотоника, 4 (2025).

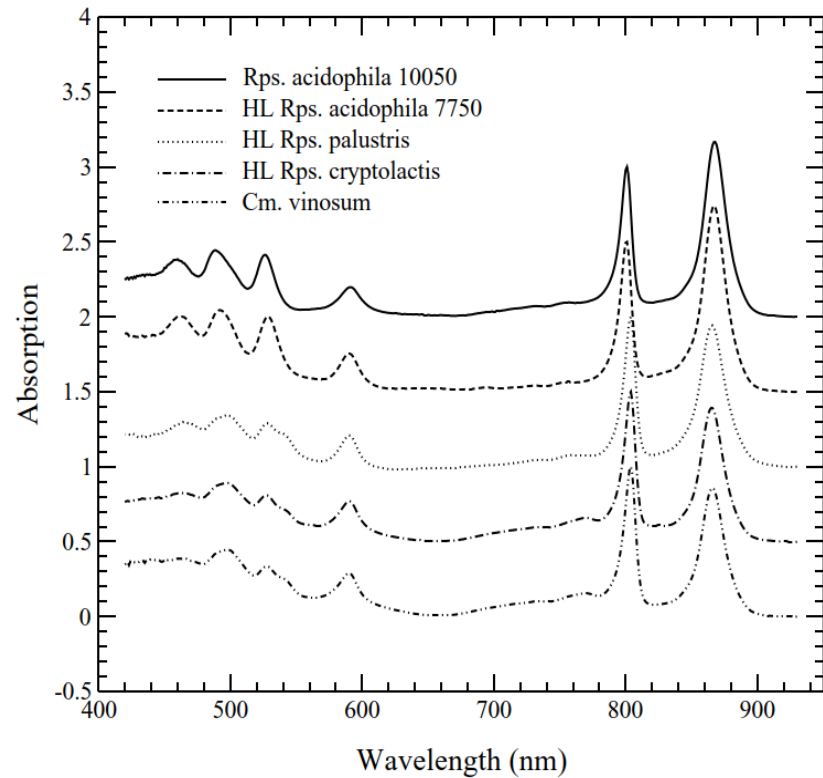
Заключение

- Несмотря на отсутствие коллективных возбужденных состояний в системе B800, отсутствие значимых эффектов, связанных со взаимодействием между соседними пигментами подтверждает предположение, что оптические свойства кольца B800 определяются главным образом аминокислотным окружением пигментов, а не их собственной структурной организацией.
- Применение нестационарных расчетов необходимо для корректного описания спектра оптического поглощения молекулы BChl *a*, т.к. расчет в основном состоянии занижает энергию перехода Q_y , приводя к его смещению на 170 нм. Метод DFTB показывает результаты, сравнимые с гибридным DFT методом, и может применяться для моделирования более крупных систем, содержащих магний-порфириновые соединения.
- Разрабатывается методика количественной оценки конформационных искажений порфиринового макроцикла с целью выявления корреляций с положением максимумов оптического поглощения в Q-области.

Публикации

1. Oreshonkov, A.S., Kovaleva, E.A., Inerbaev, T.M., Begunovich, L.V., Popov, Z.I. Screening of 2D $\text{In}_2\text{M}_2\text{Ch}_2$ (M=Ge, Si; Ch= S, Se, Te) monolayers: superior solar hydrogen production in Janus $\text{In}_2\text{Si}_2\text{STe}$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{SeTe}$ (2026) International Journal of Hydrogen Energy, 224, 154358. Scopus Q1
 2. Ковалева Е.А., Бегунович Л.В., Коршунов М.М. Исследование оптических свойств бактериохлорофилла а в составе фрагмента B800 светособирающего комплекса Rhodoblastus acidophilus при помощи нестационарных расчетов на основе теории функционала плотности // Фотоника, 2025, Т. 19 (4), С. 304-311. Scopus Q3
 3. Kovaleva, E.A., Begunovich, L.V., Korshunov, M.M. Time-dependent DFT-based study of bacteriochlorophyll a optical properties within the B800 part of LH2 Rhodoblastus acidophilus light-harvesting complex (2025) Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 468, 116489. Scopus Q2
 4. Belik, Y.A., Vergilesov, R., Kovaleva, E.A., Svetlichnyi, V.A., Vodyankina, O.V. Design of heterostructure photocatalysts based on layered perovskite-like bismuth silicate (2025) Applied Surface Science, 682, 161733. Scopus Q1
 5. Begunovich, L.V., Kovaleva, E.A., Korshunov, M.M., Shabanov, V.F. Absorption spectra of the purple nonsulfur bacteria light-harvesting complex: A DFT study of the B800 part (2024) Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 450, 115454. Scopus Q2
- Полное число публикаций: 50
 - Число цитирований: 276
 - Индекс Хирша: 11
 - Руководство грантами: 3
 - Участие в грантах и ФЦП: 9
 - Государственная премия Красноярского края в сфере профессионального образования
 - Премия банка «МФК»

Оптический спектр LH2 комплекса *Rdb. acidophilus*



Rps. acidophila (10050), 77K

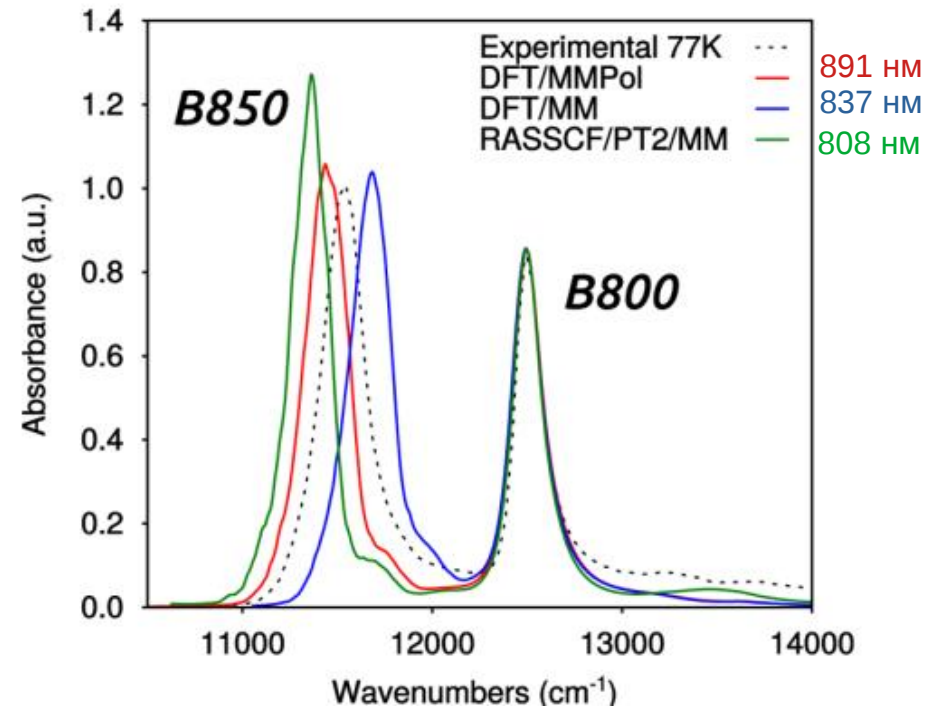
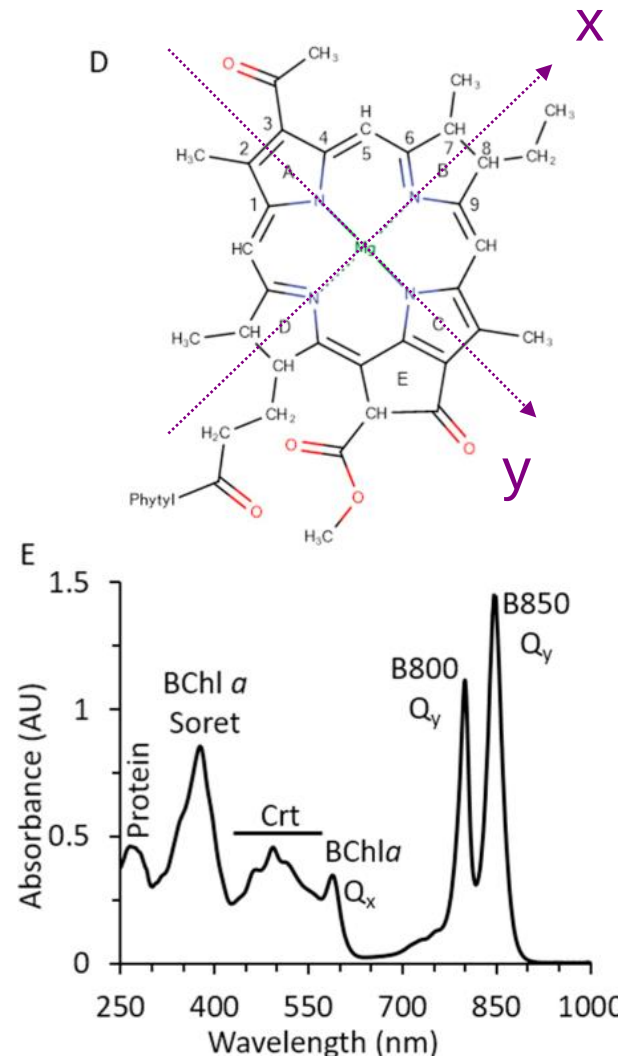
Rps. acidophila (7750), 77K

Rps. acidophila (10050), RT

801 (11); 867 (22)

801 (11); 867 (22)

801 (22); 856 (29)



J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 7558–7567

BBA - Bioenergetics 1860 (2019) 209–223

Буфер: Tris-HCl pH 8.2; LDAO.
Измерения при 77K в глицерине

Biophysical Journal 82(4) 2184 –2197

Расчет спектра оптического поглощения

➤ Расчет основного состояния:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \sqrt{\sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} - \varepsilon'(\omega)}, \quad (1)$$

где $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ – действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, ω – частота.

➤ Нестационарные (time-dependent, TD) расчеты:

✓ Решение уравнения Касиды:

$$\Omega \mathbf{F}_I = \omega^2 \mathbf{F}_I, \quad (2)$$

где Ω – матрица отклика, зависящая от занятых и вакантных орбиталей Кона-Шэма, а также энергетической разницы между ними (ω), $\mathbf{F}_I$ – собственный вектор, получаемый при решении уравнения (2) и в дальнейшем используемый для расчета силы осциллятора.

✓ Вычисление эволюции электронной динамики в реальном времени

$$\boldsymbol{\mu}(\omega) = \alpha \mathbf{E}(\omega), \quad (3)$$

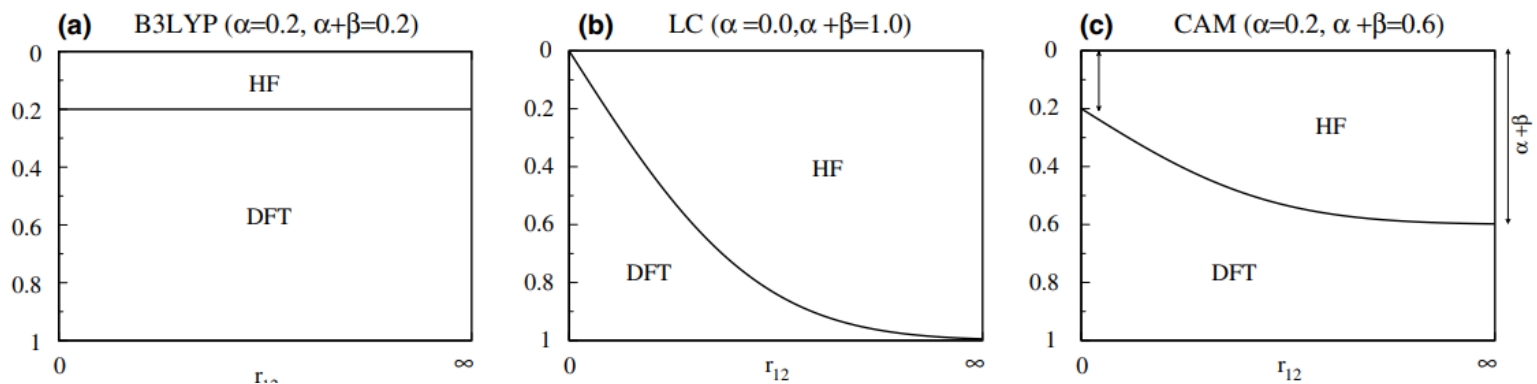
где $\boldsymbol{\mu}$ – дипольный момент перехода, $\mathbf{E}$ – напряженность электрического поля, α – тензор поляризуемости.

Мнимая часть следа тензора α , в свою очередь, пропорциональна коэффициенту оптического поглощения:

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im}\left[\frac{1}{3}\text{Tr}(\alpha)\right]. \quad (4)$$

Результаты расчетов пиков оптического поглощения BChl а с использованием разных пространственно-разделенных гибридных функционалов (базис def2-SVP)

хс	ω , бор ⁻¹	α , %	Q_y , нм	Q_x , нм	Δ , эВ
CAM-B3LYP	0,33	19	684,3	519,1	0,58
LC-BLYP	0,33	—	584,3	499,8	0,36
LC-PBE	0,47	—	475,5	453,2	0,13
ω B97	0,40	—	496,8	469,1	0,15
ω B97X	0,30	15,8	557,4	489,8	0,31



J. Chem. Phys. 128, 084106 (2008)

Based on the above functional expansions, we propose two new LC hybrid functionals, ω B97 and ω B97X. ω B97 has no SR HF exchange (like most of the LC hybrid functionals),

$$E_{xc}^{\omega B97} = E_x^{LR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_c^{B97}. \quad (27)$$

By contrast, ω B97X contains a small fraction of the SR HF exchange (the “X” stands for the use of the SR HF exchange),

$$E_{xc}^{\omega B97X} = E_x^{LR-HF} + c_x E_x^{SR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_c^{B97}. \quad (28)$$

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}}$$