

Aplinkos poveikis krūvio pernašos būsenoms chlorofilo molekulinuose dimeruose

Environmental effects on the charge transfer states in chlorophyll dimers

Kazimieras Tamoliūnas¹, Juozas Šluskus¹, Andrius Gelžinis^{1,2}, Jevgenij Chmeliov^{1,2}

¹Vilniaus Universitetas, Fizikos fakultetas, Cheminės fizikos institutas, Saulėtekio al. 9, III rūmai, 10222

²Fizinių ir technologijos mokslų centras, Molekuliųjų darinių fizikos skyrius, Saulėtekio al. 3, Vilnius

kazimieras.tamoliunas@ff.stud.vu.lt

LHCII baltymas – vienas iš tilakoido membraną sudarančių šviesorankos kompleksų – dalyvauja augalui gyvybiškai svarbių procesų, tokių kaip fotosintezė ir nefotocheminis fluorescencijos gesinimas (NPQ), reguliacijoje. Žinoma, jog šiems procesams įtakos turi krūvio pernašos (CT) būsenos [1], kurių tiksli lokacija ir formavimosi mechanizmas LHCII baltyme nėra vienareikšmiškai nustatyti.

Tarpmolekulinės CT būsenos pasižymi dideliais (10D eilės) statiniais dipoliniais momentais, nykstamais šuolio dipoliniais momentais ir nelokaliais elektronų sužadimais [2]. Mažiausias funkcinis vienetas tokių būsenų tyrimui – dimeras, kurį sudarančios molekulės turėtų būti arti viena kitos ir stipriai sąveikauti [3]. Tokiomis sąlygomis pasižymi LHCII chlorofilo (Chl) molekulių dimeras 604a-606b, kurio sužadintų būsenų charakteristikų kokybinis tyrimas buvo pagrindinis šio darbo tikslas.

Sužadintų būsenų savybės buvo tiriamos kvantinės chemijos metodais naudojantis tankio funkcionalo teorija (DFT). Aukštos erdvinės skyros LHCII komplekso struktūra [4] buvo naudojama išrinkti pradinėms Chl monomerų struktūroms. Monomerai buvo atskirai optimizuojami DFT/CAM-B3LYP/cc-pVDZ teorijos lygmenyje ir surinkti į dimerus remiantis kristaline šviesorankos komplekso sandara. Suformuotų dimerų sužadintų būsenų savybės buvo skaičiuojamos TDDFT/CAM-B3LYP/cc-pVDZ teoriniame lygyje. Tokia pat procedūra buvo taikoma ir aminorūgščių molekulėms.

Kvantinės chemijos skaičiavimais buvo nustatyta, jog pasirinkto modelio Chl 604a–606b struktūros sužadintų būsenų energijos yra per aukštos lyginant su eksperimentiniais duomenimis. Ostroumov *et al.* [5] Chl dimerų sužadintų būsenų tyrimas parodė, jog sužadintų būsenų energijos gali būti sumažintos įtraukiant aplinkos efektus, pavyzdžiui aminorūgščių (de)protonizaciją.

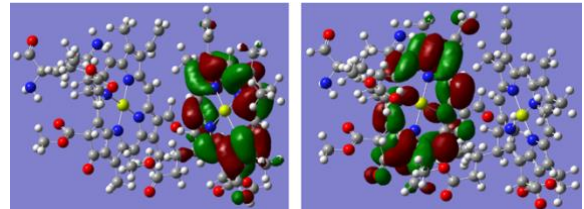
1 lentelė. Chl 604a–606b dimero sužadintų būsenų šuolio dipoliniai momentai (D). 1 stulpelis – atskiras dimeras, 2, 3 stulpeliai – dimeras su atitinkamai GLN131 neutralia ir protonizuota aminorūgštimi.

Būsena	604a–606b	604a–606b- GLN131	604a–606b- GLN131+
1	4.36	4.31	0.34
4	1.12	1.09	0.26
5	0.29	0.30	0.09

Tyrimo metu buvo patikrintas 13 aminorūgščių poveikis sužadintoms Chl 604a–606b dimero būsenoms.

Buvo lyginami spektrai bei sužadintų būsenų savybės – statiniai bei šuolio iš pagrindinės būsenos dipoliniai momentai ir molekuliųjų orbitaliųjų indėliai į sužadimus. Didžiausią efektą sužadintoms būsenoms turėjo arti dimero esančios GLN131 aminorūgšties protonizacija.

Galimos krūvio pernašos būsenos buvo atrinktos remiantis žemomis šuolio iš pagrindinės būsenos dipolinių momentų vertėmis (1 lentelė). Orbitaliųjų indėliai į pirmą teigiamai įkrautos struktūros sužadintą būseną (1 pav.) patvirtino šį pradinį spėjimą. Statmena dimero plokštumai pirmos sužadintos būsenos statinio dipolinio momento vektorius kryptis parodė, jog šio



sužadavimo metu krūvio pernaša vis dėlto nevyksta.

1 pav. Chl 604a–606b dimero su protonizuota aminorūgštimi GLN131+

Tyrimas parodė, jog Chl dimerų sužadintų būsenų energijos gali būti sumažintos įtraukiant struktūros sąveiką su protonizuotomis aminorūgštimis.

Reikšminiai žodžiai: LHCII, chlorofilai, tankio funkcionalo teorija, krūvio pernaša.

Literatūra

- [1] S. Park, C. J. Steen, D. Lyska, A. L. Fischer, B. Endelman, M. Iwai, & G. R. Fleming, Chlorophyll–carotenoid excitation energy transfer and charge transfer in *Nanochloropsis oceanica* for the regulation of photosynthesis, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 201819011, (2019).
- [2] T. Mancal, L. Valkunas, & G. R. Fleming, Theory of exciton–charge transfer state coupled systems. *Chemical Physics Letters*, 432(1–3), (2006), 301–305.
- [3] J. Chmeliov, (2015), Excitation evolution and self-regulation ability of photosynthetic light harvesting systems, doctoral dissertation, Vilnius University.
- [4] Y. Umena, K. Kawakami, J.R. Shen, & N. Kamiya, Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å. *Nature*, 473(7345), 55–60, (2011).
- [5] E. E. Ostroumov, J. P. Götze, M. Reus, P. H. Lambrev & A. R. Holzwarth, Characterization of fluorescent chlorophyll charge-transfer states as intermediates in the excited state quenching of light-harvesting complex II, *Photosynthesis Research*, (2020).