

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Козлов Максим Игоревич

**Влияние электронно-колебательного взаимодействия на
перенос энергии в светопоглощающем комплексе ЛНСII
высших растений**

02.00.04 — Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва — 2021

Работа выполнена в лаборатории молекулярной спектроскопии кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Научный руководитель — **Глебов Илья Олегович**
кандидат физико-математических наук

Официальные оппоненты — **Ризниченко Галина Юрьевна,**
*доктор физико-математических наук,
профессор, МГУ имени М.В.Ломоносова,
биологический факультет, кафедра
биофизики, профессор*

Черепанов Дмитрий Александрович,
*доктор физико-математических наук,
Федеральный исследовательский центр
химической физики имени Н.Н.Семенова
РАН, лаборатория био- и нанофотоники,
ведущий научный сотрудник*

Пищальников Роман Юрьевич,
*кандидат физико-математических наук,
Институт общей физики имени
А.М.Прохорова РАН, центр биофотоники,
старший научный сотрудник*

Защита состоится «24» декабря 2021 г. в 17:00 на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.).

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/409981535/>

Автореферат разослан «23» ноября 2021 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
МГУ.02.04,
к.х.н., доц.

Шилина Марина Ильинична

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность 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 LHCII (light-harvesting complex II), поглощая энергию света и передавая её на фотосистему. Комплекс LHCII справляется со своей задачей благодаря целому ряду хромофоров, входящих в его состав: каротиноидам (лютеинам, виолксантину и неоксантину) и хлорофиллам *a* 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 LHCII 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 [1; 2].

Таким образом, **целью** данной диссертационной работы было создание модели, которая позволяет с высокой точностью описать электронно-колебательные состояния отдельных хромофоров и всего комплекса ЛНСII в целом, а затем изучение с помощью предложенной модели нефотохимического тушения флуоресценции в комплексе ЛНСII.

Объектом данной работы является комплекс ЛНСII, 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 ЛНСII 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 ЛНСII.

Научная новизна данной работы состоит в том, что:

1. Впервые проведено неэмпирическое моделирование свойств комплекса ЛНСП и хромофоров, входящих в его состав, в частности, молекулы лютеина;
2. Была разработана модель, описывающая перенос энергии между лютеином и хлорофиллом с учётом колебательных состояний хромофоров и их окружения;
3. Была показана значительная зависимость скорости переноса энергии от колебательного состояния лютеина; было показано, что в ходе переноса энергии образуется колебательно-возбуждённое («горячее») состояние лютеина;
4. Было показано, что состояние Q_x хлорофилла играет более важную роль в тушении флуоресценции, чем состояние Q_y .

Практическая и теоретическая значимость исследования заключается в том, что высокоточные неэмпирические квантово-химические методы были применены для изучения одного из ключевых явлений, возникающих в комплексах ЛНСП высших растений — нефотохимического тушения флуоресценции. Результаты данного исследования важны для понимания механизма функционирования фотосистемы растений в условиях их адаптации к высокой интенсивности освещения.

Более того, разработанные методы и подходы к описанию электронно-колебательных состояний крупных пигментных комплексов могут быть в будущем применены для описания процессов переноса энергии в других системах, где также имеется существенная зависимость скоростей переноса энергии и электронных переходов от геометрии и колебательного состояния хромофоров. Такие процессы возникают на прочих стадиях фотосинтеза или при функционировании искусственных систем, например, молекулярных переключателей.

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 TrSAMM. 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.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Тушение флуоресценции в светопоглощающем комплексе LHCP происходит в результате переноса энергии в паре лютеин LUT620 — хлорофилл CLA612;
2. Шесть нормальных мод колебаний, локализованных в системе двойных связей лютеина LUT620, оказывают наибольшее влияние на скорость переноса энергии с хлорофилла CLA612 и вызывают колебательное расщепление спектральной полосы лютеина;
3. Перенос с Q_y состояния хлорофилла протекает крайне медленно, значительно быстрее происходит перенос с Q_x состояния;
4. В результате переноса энергии с хлорофилла CLA612 образуется колебательно-возбуждённое S_1 состояние лютеина LUT620.

Достоверность 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 главнейших 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.

Личный вклад состоит в постановке цели и задач настоящей работы, ее планировании, поиске и анализе научной литературы. Автор самостоятельно провёл необходимые квантово-химические расчёты свойств хромофоров и молекулярно-механические расчёты геометрии комплекса.

Автором был реализован в программном коде метод для построения экситонно-колебательного гамильтониана и моделирования электронно-колебательных свойств комплекса.

Автор данного исследования активно участвовал в обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций по теме работы, а также представлении их на всероссийских и международных конференциях.

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, 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.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи, перечислены объекты и предмет исследования, описана методология исследования, отражены научная новизна, научная и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту, сведения об апробации результатов работы, публикации по теме исследования.

Обзор литературы

Обзор литературы состоит из двух больших частей. Первая часть (разделы 1.1–1.2) посвящена описанию процесса фотосинтеза высших растений. В разделе 1.1 приведена информация об основных стадиях фотосинтеза и об устройстве фотосистемы II и о том, какую роль в процессе фотосинтеза и функционировании фотосистемы занимает комплекс LHCP.

Раздел 1.2 рассказывает о важнейшем участнике световой стадии фотосинтеза — светопоглощающем комплексе LHCP. Структура этого комплекса приведена на рисунке 1.

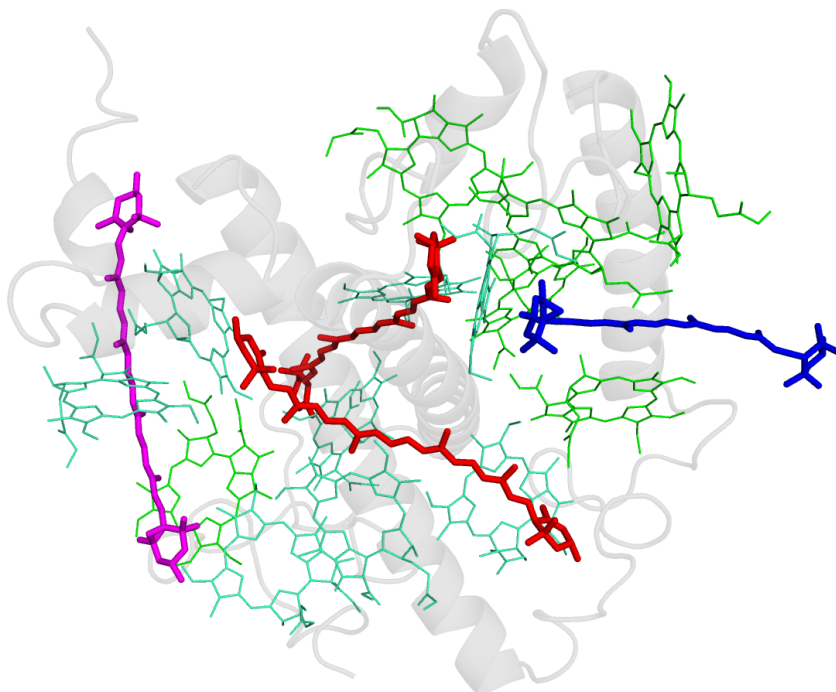


Рисунок 1 — Структура комплекса LHCP высших растений.

Комплекс содержит 8 хлорофиллов *a* (показаны **бирюзовым**), 6 хлорофиллов *b* (**зелёные**), 4 каротиноида (2 лютеина — **красные**; неоксантин — **фиолетовый**; виолоксантин — **синий**) [6].

В разделе 1.2 подробно разобраны спектральные свойства пигментов, входящих в состав комплекса: каротиноидов и хлорофиллов — и как эти свойства отражаются на спектрах всего комплекса. В конце раздела описаны экспериментальные и теоретические работы, посвящённые изучению нефотохимического тушения флуоресценции. Перечислены гипотезы, имеющиеся в литературе относительно того, какие хромофоры участвуют в тушении флуоресценции и что именно запускает этот процесс. В завершение обсуждаются недостатки перечисленных работ, на исправление которых направлено данное исследование.

Вторая часть обзора литературы посвящена описанию теоретических подходов, которые были применены в работе. В разделе 1.3 приведены выводы уравнений, которые были использованы для анализа и моделирования спектров комплекса. Далее описаны подходы к описанию свойств крупных пигментных комплексов (раздел 1.4): метод молекулярной механики и метод экситонных гамильтонианов. Последние два раздела повествуют о методах, которые были использованы для построения экситонного гамильтониана в данной работе: о методе TrCAMM, который был использован для расчёта энергий взаимодействия хромофоров, (раздел 1.5) и о многоконфигурационной теории возмущений ХМСQDPT2, с помощью которой были описаны свойства электронных состояний отдельных молекул (раздел 1.6).

Расчётная часть

В **расчётной части** подробно описаны основные этапы исследования и все расчёты, которые были проведены на этих этапах. Первый этап исследования включал описание электронных свойств хромофоров и всего комплекса. Второй этап был посвящён моделированию электронно-колебательных свойств лютеина. На третьем этапе был построен экситонно-колебательный гамильтониан всего комплекса, с помощью которого далее были рассчитаны константы скорости переноса между электронно-колебательными состояниями хлорофилла и лютеина.

Обсуждение результатов

Обсуждение результатов разделено на три части, в каждой из которых рассказывается о результатах одного из этапов работы.

В ходе **первого этапа** работы было проведено описание электронных свойств комплекса. Для этого сначала геометрия комплекса и его частоты и нормальные моды колебаний были определены методом молекулярной механики. В качестве начального приближения была взята геометрия комплекса из

банка данных белковых структур PDB (PDB ID: 1RWT) [6]. Исходная модель была дополнена атомами водорода, был добавлен слой воды толщиной 12,5 Å, а также ионы натрия Na^+ , чтобы структура стала электронейтральной. При моделировании были использованы силовые поля Amber. Для молекул, не представленных в Amber (хлорофиллов, каротиноидов, а также некоторых молекул ПАВ), были предложены силовые поля, воспроизводящие результаты квантово-химических расчётов для молекул в вакууме.

Основной метод, который был использован в данной работе для расчёта энергий перехода — это многоконфигурационная теория возмущений XMCQDPT2. Однако технически практически невозможно этим методом оптимизировать геометрии таких крупных молекул, как каротиноиды и хлорофиллы. Поскольку для параметризации силовых полей требуются только свойства основного состояния, а не возбужденных, то целесообразно использовать более простой метод, который позволит воспроизвести ППЭ основного состояния, получаемую методом XMCQDPT2. Анализ литературы и расчёты на примере более простых аналогов показали, что для этого подходит метод DFT с гибридным функционалом B3LYP и атомным базисом Def2-SVP. Этим методом была оптимизирована геометрия каждой из молекул, а затем рассчитаны гессииан и ESP заряды. Параметры силового поля каждой из молекул были подобраны таким образом, чтобы воспроизводить результаты этих расчётов.

Затем были проведены расчёты энергий основного и двух возбуждённых состояний методом SA3-CASSCF[8;8]/XMCQDPT2 для хлорофиллов и SA3-CASSCF[10;10] для каротиноидов. Во всех расчётах был использован атомный базис Def2-SVP. Влияние окружения (белка, растворителя и молекул прочих хромофоров в основном состоянии) на хромофоры было учтено в рамках метода EFP [7]: вокруг хромофора были расставлены заряды, воспроизводящие электростатический потенциал окружения; эти заряды напрямую учитывались в расчёте в виде одночастичных операторов.

Важную часть работы составлял не только расчёт энергий перехода хромофоров, но и энергий их взаимодействий. Чтобы оценить величину различных вкладов в энергию взаимодействия хромофоров были произведены расчёты для тестовых систем. Было показано, что на расстояниях, характерных для комплекса LHCP (более 4,5 Å), можно пренебречь всеми вкладами, кроме кулоновского. Для расчёта энергий кулоновских взаимодействий был применён

метод TrCAMM [8]. В рамках этого метода на атомы хромофора расставляют заряды, диполи и квадруполь, рассчитанные на основании электронной плотности отдельного состояния или электронной плотности перехода по аналогии с Малликеновской схемой, а энергия взаимодействия хромофоров рассчитывается, как энергия взаимодействия этих мультиполей. В данной работе TrCAMM мультиполи были рассчитаны на основании электронных плотностей, полученных методом CASSCF с учётом вращения волновых функций при расчёте поправки по теории возмущений методом XMCQDPT2.

С использованием комбинации методов XMCQDPT2 и TrCAMM был построен экситонный гамильтониан. В методе экситонных гамильтонианов волновые функции комплекса представляют, как произведения волновых функций отдельных состояний — или экситонные состояния. В данной работе был использован простейший экситонный базис, включающий основное состояние $|\xi_0\rangle$, равное произведению волновых функций хромофоров в основных состояниях:

$$|\xi_0\rangle = \prod_{\alpha}^N |\psi_{\alpha}^0\rangle; \quad (1)$$

и однократно возбуждённые экситонные состояния $|\xi_{\alpha}^i\rangle$:

$$|\xi_{\alpha}^i\rangle = |\psi_{\alpha}^i\rangle \prod_{\beta \neq \alpha}^N |\psi_{\beta}^0\rangle; \quad (2)$$

где $|\psi_{\alpha}^i\rangle$ — волновая функция α -го хромофора в i -м состоянии. Строго говоря, волновые функции (1) и (2) не антисимметричны относительно перестановки электронов, принадлежащих разным хромофорам, однако, как отмечалось выше, обменным вкладом во взаимодействие хромофоров в случае комплекса ЛНСИ можно пренебречь.

Элементы экситонного гамильтониана могут быть рассчитаны согласно уравнениям:

$$\langle \xi_{\alpha}^i | \hat{H}_{exc} | \xi_{\alpha}^i \rangle = \prod_{\beta \neq \alpha} \langle \psi_{\beta}^0 | \langle \psi_{\alpha}^i | \hat{H}_{exc} | \psi_{\alpha}^i \rangle \prod_{\beta \neq \alpha} |\psi_{\beta}^0\rangle = E_{\alpha}^i; \quad (3)$$

$$\langle \xi_{\alpha}^i | \hat{H}_{exc} | \xi_{\alpha}^j \rangle = \prod_{\beta \neq \alpha} \langle \psi_{\beta}^0 | \langle \psi_{\alpha}^i | \hat{H}_{exc} | \psi_{\alpha}^j \rangle \prod_{\beta \neq \alpha} |\psi_{\beta}^0\rangle = 0; \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \langle \xi_{\alpha}^i | \hat{H}_{exc} | \xi_{\beta}^j \rangle &= \prod_{\eta \neq \alpha, \beta} \langle \psi_{\eta}^0 | \langle \psi_{\alpha}^i \psi_{\beta}^0 | \hat{H}_{exc} | \psi_{\alpha}^0 \psi_{\beta}^j \rangle \prod_{\eta \neq \alpha, \beta} |\psi_{\eta}^0\rangle = \\ &= \langle \psi_{\alpha}^i \psi_{\beta}^0 | \hat{V}_{\alpha\beta} | \psi_{\alpha}^0 \psi_{\beta}^j \rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

Иными словами, диагональные элементы матрицы экситонного гамильтониана — это энергии перехода отдельных хромофоров, а недиагональные элементы, рассчитанные на базисных функциях, отличающихся состояниями двух хромофоров — энергия взаимодействия электронных плотностей перехода этих хромофоров.

Собственные значения экситонного гамильтониана — это энергии перехода комплекса, а собственные вектора — коэффициенты разложения волновых функций комплекса по волновым функциям отдельных хромофоров. Чтобы проверить корректность предложенной схемы расчёта и рассчитанного экситонного гамильтониана, были смоделированы спектры поглощения и кругового дихроизма комплекса. Сравнение расчётных и экспериментальных спектров приведено на рисунке 2.

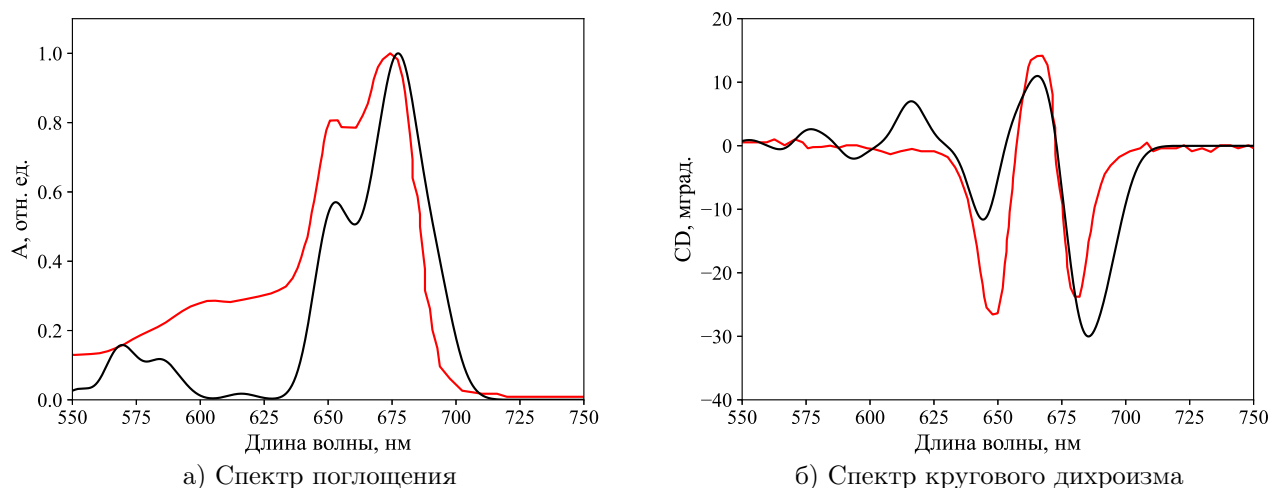


Рисунок 2 — Сравнение расчётных (**чёрный**) и экспериментальных (**красный**) [9] спектров комплекса ЛНСП.

Результаты расчёта совпадают с экспериментальными данными в длинноволновой области. В данной области спектра расположены полосы, соответствующие $S_0 \rightarrow Q_y$ и $S_0 \rightarrow Q_x$ переходам хлорофиллов, а в длинноволновой области $S_0 \rightarrow B_x$ и $S_0 \rightarrow B_y$ хлорофиллов и $S_0 \rightarrow S_2$ каротиноидов, которые имеют характерное колебательное расщепление. Состояния B_x и B_y хлорофиллов не представляют интереса в рамках данной работы, поэтому они не изучались, а колебательное уширение полосы $S_0 \rightarrow S_2$ перехода каротиноидов будет рассмотрено позже. Поэтому на данном этапе имеет смысл сравнивать только

длинноволновую область спектра, которая, как видно на рисунке 2, хорошо согласуются.

Согласие расчётного и экспериментального спектров означает, что на данном этапе было предложено корректное описание электронных свойств комплекса. Рассчитанный экситонный гамильтониан может быть использован для моделирования переноса энергии между хромофорами. Согласно теории Фёрстера константа скорости переноса энергии пропорциональна квадрату энергии экситонного взаимодействия хромофоров и интегралу перекрывания их спектров флуоресценции и поглощения. Поскольку все хромофоры и каротиноиды имеют близкие друг к другу свойства, их спектры отличаются незначительно и интеграл перекрывания спектров одинаков для любой пары хромофор–каротиноид. Поэтому определяющее значение имеет величина экситонного взаимодействия. Анализ экситонного гамильтониана показывает, что самое сильное взаимодействие «темнового» состояния каротиноида с соседним хлорофиллом имеется в паре LUT620–CLA612. Согласно теории Фёрстера, это означает, что в этой паре происходит самый быстрый перенос энергии на «темновое» состояние каротиноида, который в дальнейшем приводит к тушению флуоресценции.

В ходе **второго этапа** были подробно изучены электронно-колебательные состояния лютеина. Поскольку в спектре поглощения комплекса LHCI невозможно отделить полосу поглощения лютеина от полос прочих хромофоров, параллельно были проведены расчёты для раствора лютеина в диэтиловом эфире. Для этого была создана модель лютеина, окружённая слоем молекул диэтилового эфира толщиной 28 Å. По аналогии с комплексом LHCI геометрия системы была оптимизирована методом молекулярной механики с использованием силовых полей GAFF для молекул эфира и силовых полей, параметризованных на основании расчётов DFT/B3LYP/Def2-SVP для лютеина.

Была проведена серия расчётов для уточнения параметров, используемых в ходе процедур CASSCF/XMCQDPT2: размера активного пространства CASSCF и величины сдвига знаменателя ϵ . Было показано, что следует использовать схему SA3-CASSCF[10;10]/XMCQDPT2 со сдвигом знаменателя $\epsilon = 0,001$ ат.ед. и атомным базисом Def2-SVP. Влияние молекул растворителя на электронную плотность молекулы лютеина было учтено с помощью метода EFP, как и в случае комплекса LHCI.

Для построения электронно-колебательного гамильтониана методом молекулярной механики были рассчитаны частоты и нормальные моды колебаний комплекса LHCP и раствора лютеина в диэтиловом эфире. Кроме того, методом SA3-CASSCF[10;10]/Def2-SVP были рассчитаны градиенты энергии перехода молекулы лютеина в двух средах.

Электронно-колебательный гамильтониан молекулы включает в себя три части: электронную $\hat{H}_{el}$, колебательную $\hat{H}_{vib}$ и их взаимодействие $\hat{H}_{int}$:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el-vib} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{int} = \sum_J |J\rangle E_J \langle J| + \\ + \hbar \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \left(\hat{a}_{\alpha}^{+} \hat{a}_{\alpha}^{-} + \frac{1}{2} \right) + \sum_J |J\rangle \langle J| \sum_{\alpha} g_{\alpha}^J \left(\hat{a}_{\alpha}^{+} + \hat{a}_{\alpha}^{-} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Параметры электронного гамильтониана $\hat{H}_{el}$: энергии перехода E_J и волновые функции $|J\rangle$ — были определены на основании прямых квантово-химических расчётов, колебательного гамильтониана $\hat{H}_{vib}$ — на основании частот и нормальных мод колебаний, полученных методом молекулярной механики.

Гамильтониан электронно-колебательного взаимодействия $\hat{H}_{int}$ содержит элементы g_{α}^J , равные производной энергии J -го состояния по направлению α -й колебательной моды. Эти элементы включают в себя изменение энергии, вызванное движением белка, а также изменение энергии, вызванное деформацией лютеина. Влияние колебаний белка на энергии состояний было учтено численным дифференцированием энергии взаимодействий TrCAMM мультиполей хромофоров и ESP зарядов окружения. Второй вклад был учтён с использованием градиентов энергии, рассчитанных методом CASSCF. Рассчитанные градиенты показаны на рисунке 3.

Полученные градиенты локализованы в системе двойных связей лютеина. Кроме того, несложно заметить, что в случае первого возбуждённого состояния сдвиг геометрии лютеина сильнее делокализован по системе двойных связей, чем в случае второго возбуждённого состояния. Показателем величины электронно-колебательного взаимодействия может служить параметр S_{α}^J , равный отношению градиента вдоль α -й моды к частоте соответствующего колебания:

$$S_{\alpha}^J = \frac{g_{\alpha}^J}{\hbar \omega_{\alpha}} = \frac{1}{\hbar \omega_{\alpha}} \langle J | \frac{\partial \hat{H}_{el}}{\partial \vec{Q}_{\alpha}} | J \rangle. \quad (7)$$

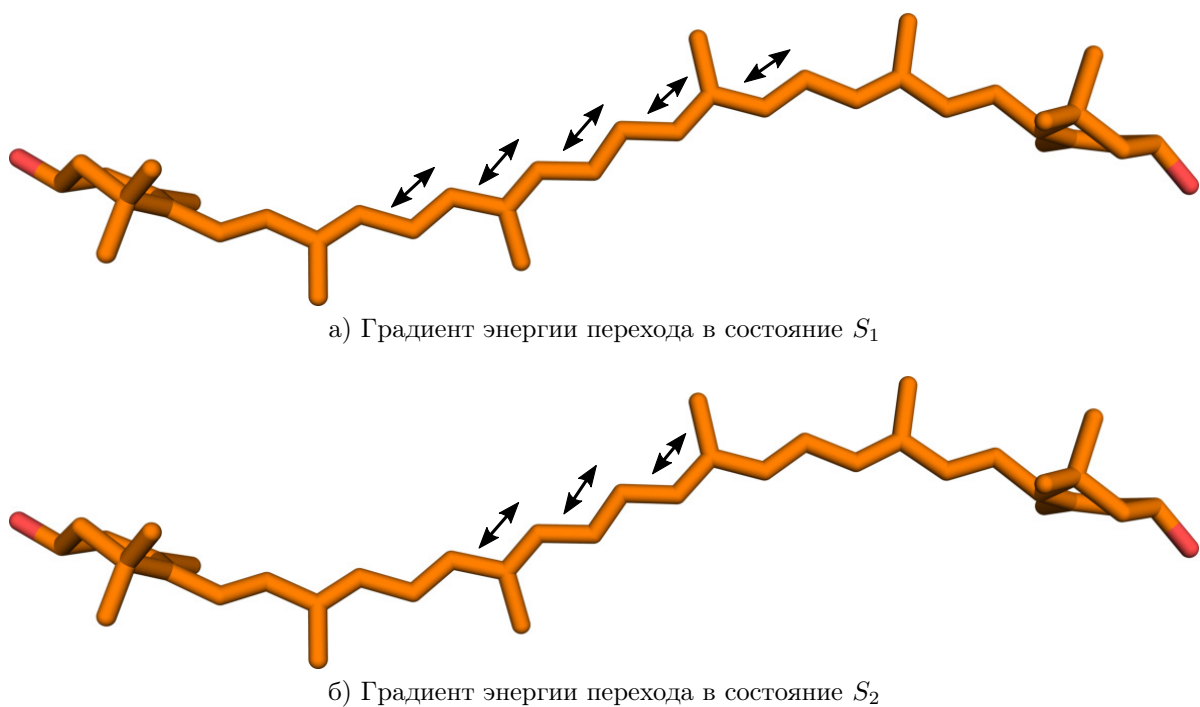


Рисунок 3 — Градиенты энергий перехода лютеина.

По сути этот параметр показывает, насколько отличаются положения минимумов основного и J -го состояний на сечении ППЭ вдоль α -й моды. Зависимость S от частоты колебаний можно увидеть на рисунке 4.

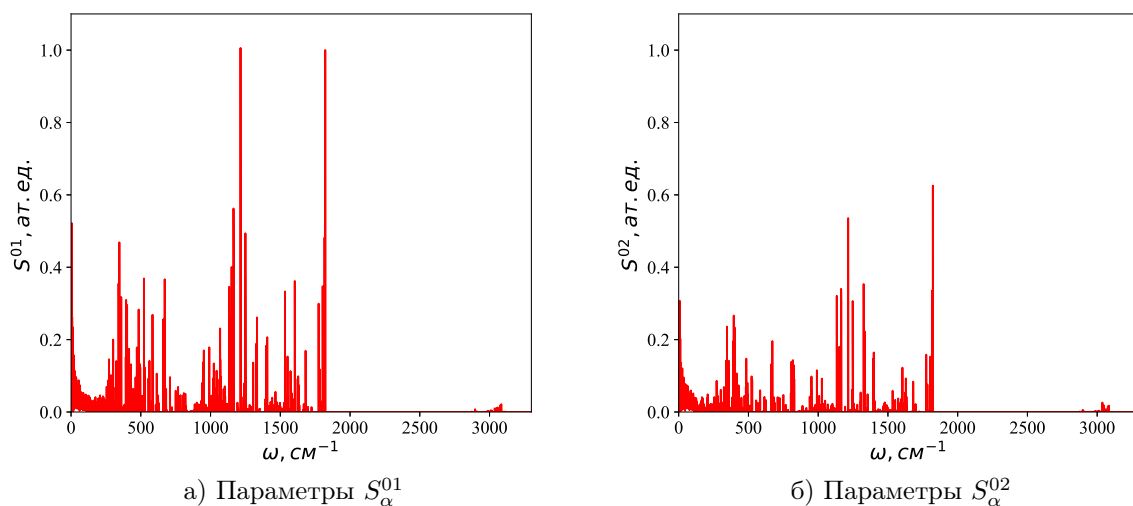


Рисунок 4 — Зависимость параметров S_{α}^J от частоты колебаний ω_{α} для лютеина в растворе в диэтиловом эфире.

Сопоставляя график для первого возбуждённого состояния (рис. 4а) с графиком для второго возбуждённого состояния (рис. 4б), легко заметить, что

параметры S_α^J выше в случае «темнового» состояния лютеина — это означает, что при переходе в «темновое» состояние геометрия лютеина изменяется сильнее, чем при переходе в S_2 состояние.

На рисунке 4 выделяются моды с частотами около 1200 см^{-1} и 1800 см^{-1} . Эти колебания имеют наибольшие параметры S_α^J , следовательно, минимумы основного и возбуждённых состояний отличаются сильнее всего на сечениях ППЭ вдоль этих нормальных мод колебаний. Таким образом, были выделены шесть нормальных мод колебаний, которые в дальнейшем рассматривались особым образом. Далее для удобства эти моды будут обозначаться Ω , а прочие нормальные моды колебаний — Ξ .

Данный результат согласуется с экспериментальными данными, полученными методом фемтосекундной рамановской спектроскопии [10]. В этом эксперименте возбуждали различные каротиноиды импульсом света с длиной волны от 480 нм до 520 нм, что соответствует $S_0 \rightarrow S_2$ переходу каротиноидов, а затем с помощью рамановской спектроскопии следили за заселённостями колебательных состояний. В ходе эксперимента авторы наблюдали релаксацию колебаний с частотами 1763 см^{-1} и 1783 см^{-1} , сопровождавшую электронные переходы $S_2 \rightarrow S_1$ и $S_1 \rightarrow S_0$, что подтверждает выводом о том, что минимумы этих состояний значительно отличаются на сечении ППЭ вдоль этих мод.

Так как градиенты энергий перехода лютеина преимущественно локализованы в колебательных модах Ω , при переходе лютеина в возбуждённое состояние вероятнее всего образование возбуждённых колебательных состояний именно из этого набора. Поэтому этим модам было уделено особое внимание. Для начала для каждой из этих мод была проведена серия уточняющих расчётов: геометрия системы была сдвинута вдоль выбранной моды из набора Ω и для деформированной геометрии были рассчитаны энергии и дипольные моменты перехода методом SA3-CASSCF[10;10]/XMCQDPT2. Для каждой из выделенных мод были проведены расчёты в 10 точках с шагом 0,05 Бор, и численным дифференцированием полученных энергий были уточнены градиенты энергий перехода g_α^J . Оказалось, что градиенты энергий перехода в рамках метода XMCQDPT2 несколько ниже, чем в рамках метода SA3-CASSCF. При этом энергия перехода действительно линейно зависит от сдвига, и приближение, лежавшее в основе выражения (6), корректно.

После уточнения параметров g_α^J для $\alpha \in \Omega$ были рассчитаны факторы Франка–Кондона для электронно-колебательных переходов и смоделировано

колебательное уширение линии электронных переходов. Сравнение расчётного и экспериментального спектров поглощения раствора лютеина в эфире приведено на рисунке 5.

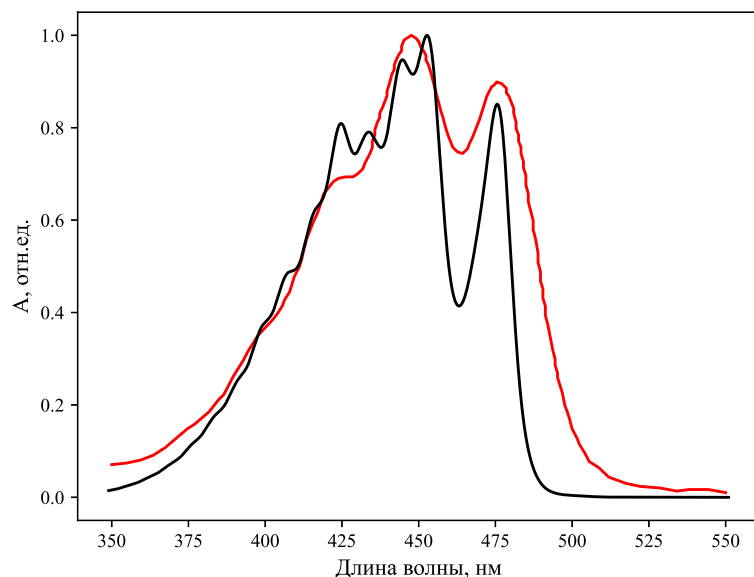


Рисунок 5 — Сравнение расчётного (**чёрный**) и экспериментального (**красный**) [11] спектров лютеина в растворе в диэтиловом эфире.

Рассчитанный спектр хорошо согласуется с экспериментальным, как по положению полос, так и по их форме, что свидетельствует о корректности предложенного электронно-колебательного гамильтониана. Результаты расчётов на рисунках 3, 4 и 5 приведены для раствора лютеина в растворе в диэтиловом эфире, однако в случае лютеина в комплексе ЛНСII получены абсолютно аналогичные выводы. Это означает, что предложенная схема описания годится для дальнейшего изучения переноса энергии между электронно-колебательными состояниями хромофоров комплекса ЛНСII.

На **последнем этапе** проведено моделирование переноса энергии между электронно-колебательными состояниями хромофоров. Моделирование переноса энергии было проведено на основании уравнения, полученного при модификации золотого правила Ферми.

Прежде всего необходимо было учесть влияние сдвига вдоль выделенных мод Ω на энергию взаимодействия электронно-колебательных состояний донора и акцептора. Зависимость энергии взаимодействия от сдвига была получена численным дифференцированием с помощью метода TrSAMM — для каждой

выделенной моды из набора Ω в 10 точках с шагом 0,05 Бор были рассчитаны энергии взаимодействия и полученная зависимость была аппроксимирована полиномом. Значение энергии экситонно-колебательного взаимодействия было напрямую рассчитано с учётом полученных зависимостей:

$$V_{I\zeta, J\xi} = \langle I\zeta | \hat{V} | J\xi \rangle = \prod_{\alpha \in \Omega} \langle \zeta_\alpha | \xi_\alpha \rangle \langle I | \hat{H}_{exc} | J \rangle + \sum_{\alpha \in \Omega} \sum_{n=1}^{n_{max, \alpha}} \frac{1}{n!} \langle I | \frac{\partial^n \hat{H}_{exc}}{\partial \vec{Q}_\alpha^n} | J \rangle \langle \zeta_\alpha | \left(\hat{a}_\alpha^+ + \hat{a}_\alpha^- \right)^n | \xi_\alpha \rangle \prod_{\substack{\beta \in \Omega \\ \beta \neq \alpha}} \langle \zeta_\beta | \xi_\beta \rangle. \quad (8)$$

где $|\zeta\rangle = \prod |\zeta_\alpha\rangle$; $|\xi\rangle = \prod |\xi_\alpha\rangle$, где $\alpha \in \Omega$ — колебательные состояния I -го и J -го электронных состояний соответственно; ζ_α и ξ_α — колебательные квантовые числа, соответствующие α -му колебанию, при этом рассматриваются только выделенные нормальные моды из набора Ω .

Кроме колебательных состояний мод, входящих в набор Ω , следует учесть влияние мод Ξ , туда не попавших. Поскольку смещение геометрии лютеина вдоль этих мод незначительно, то изменением энергии взаимодействия, вызванным этим смещением можно пренебречь, и поэтому второе слагаемое в выражении (8) для этих мод отсутствует. Однако следует учесть перекрывание колебательных волновых функций при расчёте энергии взаимодействия:

$$V_{I\zeta\chi, J\xi\phi} = \langle \chi | \langle I\zeta | \hat{V} | J\xi \rangle | \phi \rangle = \langle I\zeta | \hat{V} | J\xi \rangle \langle \chi | \phi \rangle = \langle I\zeta | \hat{V} | J\xi \rangle \prod_{\alpha \in \Xi} \langle \chi_\alpha | \phi_\alpha \rangle; \quad (9)$$

где $|\chi\rangle = \prod |\chi_\alpha\rangle$; $|\phi\rangle = \prod |\phi_\alpha\rangle$, где $\alpha \in \Xi$ — колебательные состояния нормальных мод из набора Ξ ; χ_α и ϕ_α — колебательные квантовые числа α -й нормальной моды.

Согласно золотому правилу Ферми, константа скорости переноса пропорциональна квадрату энергии взаимодействия. Возводя (9) в квадрат, получаем:

$$V_{I\zeta\chi, J\xi\phi}^2 = \langle I\zeta | \hat{V} | J\xi \rangle^2 \prod_{\alpha \in \Xi} \langle \chi_\alpha | \phi_\alpha \rangle^2. \quad (10)$$

По сути колебательные состояния $|\chi\rangle$ и $|\phi\rangle$ фигурируют в выражении (10) в виде факторов Франка-Кондона.

Перенос энергии между возбуждёнными состояниями возможен только при условии равенства энергий перехода донора $E_{I\zeta\chi}$ и акцептора $E_{J\xi\phi}$:

$$E_{I\zeta\chi} = E_{J\xi\phi}; \quad E_I + E_\zeta + E_\chi = E_J + E_\xi + E_\phi; \quad (11)$$

где E_I и E_J - энергии $0 \rightarrow 0$ переходов из основного в I -е или в J -е состояния, E_ζ , E_ξ , E_χ и E_ϕ - энергии колебательных состояний. В дальнейшем нас будут интересовать микроскопические константы скорости переноса энергии между определёнными состояниями колебаний из набора Ω в то время, как состояния остальных колебаний могут быть какими угодно. Поэтому следует просуммировать энергии взаимодействий (10) по всем возможным колебательным состояниям $|\chi\rangle$ и $|\phi\rangle$ при условии соблюдения резонанса (11):

$$\begin{aligned} V_{I\zeta \rightarrow J\xi}^2 &= \sum_{\chi\phi} V_{I\zeta\chi, J\xi\phi}^2 \delta(E_{J\xi\phi} - E_{I\zeta\chi}) = \\ &= \sum_{\chi\phi} \langle I\zeta | \hat{V} | J\xi \rangle^2 \delta(E_{J\xi\phi} - E_{I\zeta\chi}) \left(\prod_{\alpha \in \Omega} \langle \chi_\alpha | \phi_\alpha \rangle^2 \right) = \\ &= \langle I\zeta | \hat{V} | J\xi \rangle^2 \sum_{\chi\phi} \delta(E_{J\xi\phi} - E_{I\zeta\chi}) \left(\prod_{\alpha \in \Xi} \langle \chi_\alpha | \phi_\alpha \rangle^2 \right) = \\ &= V_{I\zeta, J\xi}^2 \sum_{\chi\phi} \delta(E_{J\xi\phi} - E_{I\zeta\chi}) \left(\prod_{\alpha \in \Xi} \langle \chi_\alpha | \phi_\alpha \rangle^2 \right) = \\ &= V_{I\zeta, J\xi}^2 S_{IJ}(E_{J\xi} - E_{I\zeta}). \end{aligned} \quad (12)$$

В последнем равенстве использована спектральная функция перехода $S_{IJ}(\omega)$, которая определяется согласно уравнению:

$$S_{IJ}(\omega) = \sum_{\chi\phi} \delta(\omega + E_\phi - E_\chi) \left(\prod_{\alpha \in \Xi} \langle \chi_\alpha | \phi_\alpha \rangle^2 \right). \quad (13)$$

Таким образом, множитель $S_{IJ}(\omega)$ равен произведению факторов Франка-Кондона для колебательных состояний, не входящих в набор Ω , разница энергии между которыми равна ω . По сути он учитывает плотность колебательных состояний и является аналогом интеграла перекрытия спектров поглощения и флуоресценции в уравнении теории Фёрстера.

После того, как рассчитаны энергии экситонно-колебательных взаимодействий $V_{I\zeta, J\xi}$ и спектральные функции перехода S_{IJ} , несложно рассчитать микроскопические константы скорости переноса:

$$k_{I\zeta \rightarrow J\xi} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle I\zeta | \hat{V} | J\xi \rangle^2 S_{IJ}(E_{J\xi} - E_{I\zeta}). \quad (14)$$

Если просуммировать микроконстанты $k_{I\zeta \rightarrow J\xi}$ по всем возможным конечным электронно-колебательным состояниям, то получается константа скорости,

с которой убывает заселённость исходного состояния $|I\zeta\rangle$ или, иными словами, константа скорости «распада» этого состояния:

$$k_{d,I\zeta} = \sum_{J\xi} k_{I\zeta \rightarrow J\xi}. \quad (15)$$

Кроме того, следует учитывать заселённость исходных колебательных состояний: если время жизни электронного состояния велико, то успевает установиться термическое равновесие между колебательными состояниями и их заселённости можно рассчитывать в соответствии с распределением Больцмана. В противном случае, следует рассматривать колебательно-возбуждённые состояния.

С помощью предложенной теории были изучены процессы переноса энергии между «темновым» состоянием лютеина LUT620 $|S_1\rangle$ и первым $|Q_y\rangle$ и вторым $|Q_x\rangle$ возбуждёнными состояниями хлорофилла CLA612.

Известно, что поглощённая энергия большую часть времени находится на хлорофиллах [4; 5; 10], поэтому в случае переноса с хлорофилла на лютеин корректно использовать распределение Больцмана по энергиям колебательных состояний хлорофилла. Равновесное значение $\langle S_1 | \hat{H}_{exc} | Q_y \rangle$ равно $-16,50 \text{ см}^{-1}$, а время жизни Q_y состояния хлорофилла составило 65,64 пс. В случае второго возбуждённого состояния эти величины равны $\langle S_1 | \hat{H}_{exc} | Q_x \rangle = -23,90 \text{ см}^{-1}$ и 1,93 пс.

Было показано, что электронно-колебательное взаимодействие значительно влияет на константы скорости: без учёта зависимости энергии взаимодействия от сдвига вдоль нормальных мод Ω соответствующие времена составляют 23,62 пс и 11,27 пс, то есть с учётом изменения энергии взаимодействия первая константа скорости $k_{Q_y S_1}$ уменьшается почти в три раза, а вторая константа $k_{Q_x S_1}$ увеличивается более, чем в пять раз. Кроме того, важным результатом является то, что перенос с Q_y состояния происходит преимущественно на нулевые колебательные состояния «темнового» состояния — примерно 74% энергии концентрируется на нулевых колебательных состояниях мод из набора Ω . В случае переноса с Q_x состояния образуется 30% однократно, 47% двукратно и 21% трёхкратно возбуждённых состояний из набора Ω .

Такое различие связано с тем, что разница нулевых колебательных уровней Q_y состояния хлорофилла и S_1 состояния лютеина примерно равна 4010 см^{-1} . Этой энергии достаточно только для того, чтобы обеспечить возбуждение нормальных мод из набора Ξ и обеспечить необходимую величину спектральной

функции переноса, но не хватает, чтобы происходили переходы между колебательными состояниями из набора Ω . В случае Q_x состояния разница энергий равна примерно 6830 см^{-1} — и её достаточно, чтобы происходили колебательные переходы как в наборе Ω , так и в Ξ . Так как для мод Ω возможна значительная деформация молекулы лютеина, колебательное возбуждение приводит к увеличению энергии взаимодействия и значительному ускорению переноса. Образование электронно-колебательного или «горячего» состояния S_1 также наблюдается экспериментально [10; 12].

В случае переноса энергии с лютеина на хлорофилл возможно образование колебательно-возбуждённых «темновых» состояний и для него некорректно использовать распределение Больцмана по энергиям. Поэтому были рассчитаны константы скорости переноса энергии с лютеина на хлорофилл для различной колебательной энергии, сосредоточенной на выделенных нормальных модах колебаний Ω . Результаты приведены на рисунке 6.

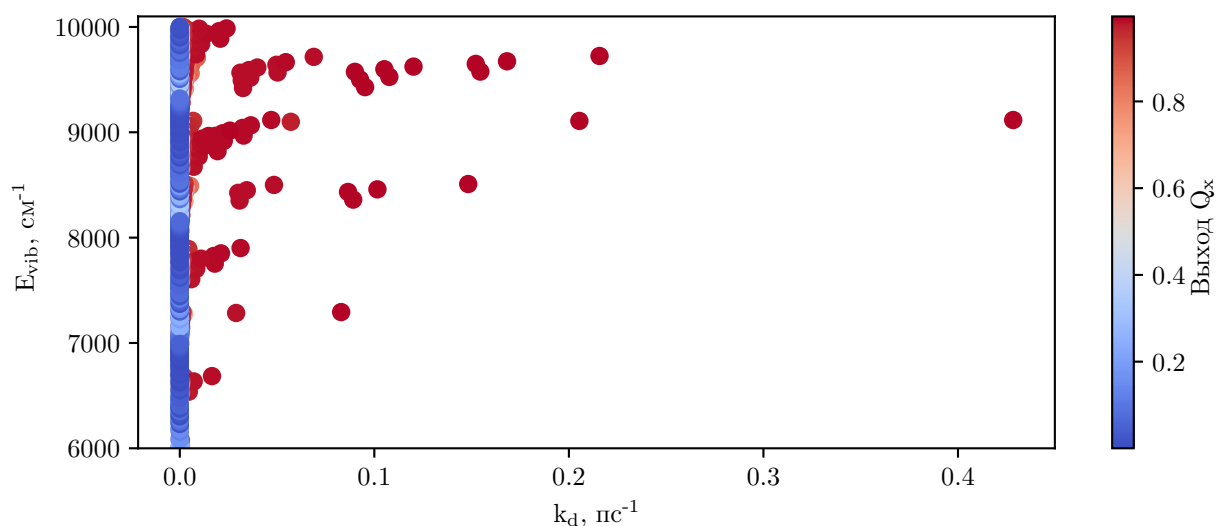


Рисунок 6 — Константы скорости «распада» состояний S_1 лютеина с различной колебательной энергией. Цвет точек указывает на долю переноса на Q_x состояние хлорофилла.

Как видно на рисунке 6, самый быстрый перенос происходит на Q_x состояние хлорофилла, при этом такой перенос происходит с колебательно-возбуждённого состояния лютеина. Характерные времена переноса находятся в интервале от 2 пс до 10 пс. Рассчитанные времена согласуются с экспериментальными данными, полученными с помощью фемтосекундной спектроскопии: в разных работах получены величины 2,4 пс [12], 3,9 пс [13] и 4,4 пс [10].

Таким образом, в ходе выполнения работы поставленная цель была достигнута — была предложена модель, которая учитывает влияние электронно-колебательного взаимодействия на перенос энергии между хлорофиллом CLA612 и лютеином LUT620. Полученные результаты подчеркивают важную роль колебательно возбуждённых состояний лютеина в процессах переноса и показывают, что изменение его геометрии действительно ускоряет перенос энергии с Q_x состояния хлорофилла на «темновое» состояние лютеина и тем самым инициирует тушение флуоресценции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Целью данной работы было изучение переноса энергии между хромофорами комплекса LHCI с учётом электронно-колебательного взаимодействия. В ходе работы были получены следующие результаты:

1. Впервые проведено неэмпирическое описание электронно-колебательных состояний хромофоров, входящих в состав комплекса LHCI, и всего комплекса.
2. Корректность предложенного описания подтверждена сравнением расчётных спектров с экспериментальными данными.
3. Рассчитаны константы скорости переноса энергии между электронно-колебательными состояниями лютеина LUT620 и хлорофилла CLA612.

На основании этих результатов сделаны следующие выводы:

1. Нефотохимическое тушение флуоресценции в комплексе LHCI происходит в результате переноса энергии в паре лютеин LUT620 — хлорофилл CLA612.
2. Шесть нормальных мод колебаний, локализованных в системе сопряжённых связей лютеина, приводят к расщеплению полосы поглощения лютеина, а смещение геометрии лютеина вдоль этих мод значительно влияет на скорость переноса энергии между лютеином и хлорофиллом.
3. Перенос энергии с хлорофилла на лютеин приводит к образованию колебательно-возбуждённого состояния S_1 лютеина.
4. Перенос энергии с первого возбуждённого (Q_y) состояния хлорофилла на лютеин протекает крайне медленно; значительно более эффективен перенос со второго возбуждённого (Q_x) состояния.

Список цитируемой литературы

1. *Arsenault E. A., Yoneda Y., Iwai M., Niyogi K. K., Fleming G. R.* Vibronic mixing enables ultrafast energy flow in light-harvesting complex II // *Nature Communications*. — 2020. — Vol. 11, № 1.
2. *Kloz M., Pillai S., Kodis G., Gust D., Moore T. A., Moore A. L., Grondelle R. van, Kennis J. T. M.* New light-harvesting roles of hot and forbidden carotenoid states in artificial photosynthetic constructs // *Chemical Science*. — 2012. — Vol. 3, № 6. — P. 2052.
3. *Fox K. F., Balevičius V., Chmeliov J., Valkunas L., Ruban A. V., Duffy C. D. P.* The carotenoid pathway: what is important for excitation quenching in plant antenna complexes? // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2017. — Vol. 19, № 34. — P. 22957—22968.
4. *Malý P., Gruber J. M., Grondelle R. van, Mančal T.* Single Molecule Spectroscopy of Monomeric LHCII: Experiment and Theory // *Scientific Reports*. — 2016. — Vol. 6, № 1.
5. *Ruban A. V., Berera R., Iliescu C., Stokkum I. H. M. van, Kennis J. T. M., Pascal A. A., Amerongen H. van, Robert B., Horton P., Grondelle R. van.* Identification of a mechanism of photoprotective energy dissipation in higher plants // *Nature*. — 2007. — Vol. 450, № 7169. — P. 575—578.
6. *Liu Z., Yan H., Wang K., Kuang T., Zhang J., Gui L., An X., Chang W.* Crystal structure of spinach major light-harvesting complex at 2.72 Å resolution // *Nature*. — 2004. — Vol. 428, № 6980. — P. 287—292.
7. *Gordon M. S., Freitag M. A., Bandyopadhyay P., Jensen J. H., Kairys V., Stevens W. J.* The Effective Fragment Potential Method: A QM-Based MM Approach to Modeling Environmental Effects in Chemistry // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2001. — Vol. 105, № 2. — P. 293—307.
8. *Błasiak B., Maj M., Cho M., Góra R. W.* Distributed Multipolar Expansion Approach to Calculation of Excitation Energy Transfer Couplings // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2015. — Vol. 11, № 7. — P. 3259—3266.

9. *Liguori N., Natali A., Croce R.* Engineering a pH-Regulated Switch in the Major Light-Harvesting Complex of Plants (LHCII): Proof of Principle // The Journal of Physical Chemistry B. — 2016. — Vol. 120, № 49. — P. 12531—12535.
10. *Vivancos J. M. A., Stokkum I. H. M. van, Saccon F., Hontani Y., Kloz M., Ruban A., Grondelle R. van, Kennis J. T. M.* Unraveling the Excited-State Dynamics and Light-Harvesting Functions of Xanthophylls in Light-Harvesting Complex II Using Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy // Journal of the American Chemical Society. — 2020. — Vol. 142, № 41. — P. 17346—17355.
11. *Jacquemoud S., Ustin S.* Spectroscopy of Leaf Molecules // Leaf Optical Properties. — Cambridge University Press, 2019. — P. 48—73.
12. *Liguori N., Xu P., Stokkum I. H. van, Oort B. van, Lu Y., Karcher D., Bock R., Croce R.* Different carotenoid conformations have distinct functions in light-harvesting regulation in plants // Nature Communications. — 2017. — Vol. 8, № 1.
13. *Croce R., Müller M. G., Bassi R., Holzwarth A. R.* Carotenoid-to-Chlorophyll Energy Transfer in Recombinant Major Light-Harvesting Complex (LHCII) of Higher Plants. I. Femtosecond Transient Absorption Measurements // Biophysical Journal. — 2001. — Vol. 80, № 2. — P. 901—915.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности

1. *Poddubnyy V. V., Kozlov M. I., Glebov I. O.* The origin of the red shift of Q_y band of chlorophylls *d* and *f* // Chemical Physics Letters. — 2021. — Vol. 778. — P. 138792 ; — Impact Factor (WOS): 2.328.
2. *Kozlov M. I., Poddubnyy V. V.* Electron-Vibrational Spectra and Dynamics of the Lutein Molecule // The Journal of Physical Chemistry B. — 2020. — Vol. 124, № 28. — P. 5780—5787 ; — Impact Factor (WOS): 2.991.

3. *Glebov I. O., Kozlov M. I., Poddubnyy V. V.* Comparison of the Coulomb and non-orthogonal approaches to the construction of the exciton Hamiltonian // Computational and Theoretical Chemistry. — 2019. — Vol. 1153. — P. 12—18 ; — Impact Factor (WOS): 1.926.
4. *Kozlov M. I., Poddubnyy V. V., Glebov I. O.* Calculation of the excited states properties of LH1 complex of *Thermochromatium tepidum* // Journal of Computational Chemistry. — 2018. — Vol. 39, № 21. — P. 1599—1606 ; — Impact Factor (WOS): 3.376.

Публикации в сборниках материалов и тезисов конференций

5. *Поддубный В. В., Козлов М. И.* Влияние белкового окружения на динамику S_2-S_1 внутренней конверсии лютеина в комплексе ЛНСII растений // XXI зимняя молодежная школа по биофизике и молекулярной биологии. — Санкт-Петербург, Россия, 2020. — С. 174—174.
6. *Kozlov M. I., Poddubnyy V. V.* Influence of vibrations of conjugated bonds of lutein on the energy transfer rate in LHCII // Photosynthesis and Hydrogen Energy Research for Sustainability. — Saint Petersburg, Russia, 2019. — P. 72—72.
7. *Козлов М. И., Поддубный В. В.* Пути переноса энергии между хромофорами фотоантенны ЛНСII // Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования. — Новый Афон, Абхазия, 2018. — С. 14—14.
8. *Поддубный В. В., Козлов М. И.* Влияние движения лютеина на нефотохимическое тушение флуоресценции в комплексе ЛНСII растений // VII Всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул. — Иваново, Россия, 2018. — С. 58—58.
9. *Glebov I. O., Kozlov M. I.* Non-empirical calculations of spectrum line broadening and quantum transition dynamics in photosynthetic complexes LH1-RC of *Thermochromatium tepidum* // FEBS Congress. — Prague, Czech Republic, 2018. — P. 453—453.

Подписано в печать _____._____.

Формат 60×90 1/16

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Объём: усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз. Заказ № _____

Отдел полиграфии Научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова
119192 Москва, Ломоносовский проспект 27.