

CP29 fotosintetinis kompleksas: chlorofilų geometrija ir elektroninės būsenos

Photosynthetic complex CP29: geometry and electronic states of chlorophylls

Sandra Barysaitė^{1,2}, Andrius Gelžinis^{1,2}, Jevgenij Chmeliov^{1,2}, Leonas Valkūnas^{1,2}

¹Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius

²Fizinių ir technologijos mokslų centras, Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius

sandra.barysaite@ff.stud.vu.lt

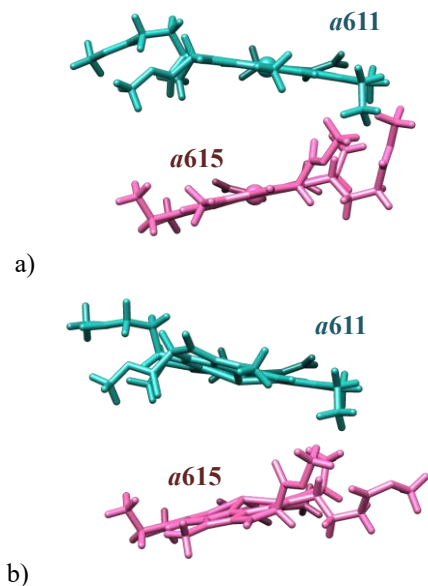
Šviesos surinkimas yra pirmasis fotosintezės proceso žingsnis ir jis yra vykdomas pirmojoje ir antrojoje fotosistemoje (PSI ir PSII, angl. *photosystems I and II*), esančiose chloroplastų tilakoidų membranose. PSII taip pat vykdo vandens oksidaciją, kurios metu susidaro deguonies molekulės, galinčios reaguoti su sužadintos tripletinės būsenos chlorofilais, o tokios reakcijos rezultatas yra fotosistamai itin žalingas singuletinis deguonis [1]. Dėl šios priežasties augalai yra išvystę savisaugos mechanizmus, tokius kaip nefotocheminis gesinimas (NPQ, angl. *non-photochemical quenching*), kurio metu yra gesinami pertekliniai chlorofilų sužadinimai [2]. Nors ir tikslus NPQ veikimo mechanizmas iki šiol nėra aiškus, yra manoma, kad LHCII komplekse NPQ gali būti susijęs su krūvio pernašos (CT, angl. *charge-transfer*) būsenomis tarp chlorofilų [3]. Tokį reiškinį yra verta tyrinėti ir CP29 komplekso atveju, kadangi jis yra išsidėstęs tarp išorinių PSII anteninių kompleksų ir reakcijų centro.

Šiame darbe buvo optimizuojamos CP29 komplekso chlorofilų geometrijos ir skaičiuojamos jų sužadintų būsenų savybės keletu kvantinės mechanikos metodų įskaitant ir neįskaitant baltyminės aplinkos įtaką, siekiant suprasti CT būsenų vaidmenį CP29 komplekse vykstančiuose procesuose. Skaičiavimams naudota CP29 komplekso PDB struktūra buvo gauta Rentgeno kristalografijos metodu [4].

Visų pirma buvo optimizuotos chlorofilų monomerų geometrijos tankio funkcionalo teorijos (DFT, angl. *density functional theory*) metodu vakuume fitilo uodegą pakeitus metilo grupe. Optimalios geometrijos chlorofilų monomerams ir dimerams buvo atliekami sužadintų būsenų savybių skaičiavimai nuo laiko priklausančiu DFT (TD-DFT) metodu ir pagal tam tikrus kriterijus dimeruose buvo identifikuotos CT būsenos. Skaičiavimai vakuume buvo pakartoti naudojant tankio funkcionalu paremtą stipriojo ryšio artinį (DFTB, angl. *density functional based tight binding*) ir nuo laiko priklausančių DFTB (TD-DFTB). Analogiški skaičiavimai DFTB ir TD-DFTB metodais atlikti chlorofilams įskaitant aplinkines molekules bei nepašalinant fitilo uodegos. Lygintos abiem metodais gautos optimalios chlorofilų geometrijos ir jų sužadintų bei CT būsenų energijos.

Rezultatai parodė, kad vakuume optimizuotos geometrijos chlorofilams abiem metodais gaunamos sužadintų būsenų energijų vertės yra artimos ir dažniausiai galima identifikuoti analogiškas CT būsenas, tačiau DFTB ir TD-DFTB metodais atlikti skaičiavimai užtruko trumpiau negu DFT ir TD-DFT metodų atvejais. Ir monomerų, ir dimerų atveju, įskaitant aplinkos įtaką

geometrijai, sužadinimo energijų vertės gaunamos mažesnės arba lygios vakuume optimizuotos geometrijos atveju. Be to, įskaitant aplinkos įtaką optimizuojant chlorofilų dimero *a611–a615* geometriją, išvengiama per didelio chlorofilų molekulių dalių suartėjimo, kuris įvyksta vakuume atliekant monomerų geometrijos optimizaciją ir lemia netikslias sužadinimo energijų vertes (1 pav.). Konferencijos metu taip pat bus pristatomi kombinuotais kvantinės mechanikos/molekulių mechanikos (QM/MM) metodais atliktų skaičiavimų rezultatai.



1 pav. Dimero *a611–a615* struktūra dviem atvejais: a) abu chlorofilai optimizuoti DFTB metodu vakuume; b) dimeras optimizuotas DFTB metodu įskaitant aplinkinių molekulių įtaką geometrijai.

Reikšminiai žodžiai: fotosintezė, šviesorankos kompleksai, nefotocheminis gesinimas, krūvio pernašos būsenos.

Literatūra

- [1] A. Krieger-Liszkay, C. Fufezan, A. Trebst, *Photosynthesis Research* **98**, 551–564 (2008)
- [2] P. Müller, X.-P. Li, K. K. Niyogi, *Plant Physiology* **125**, 1558–1566 (2001)
- [3] Y. Miloslavina *et al.*, *FEBS Letters* **582**, 3625–3631 (2008)
- [4] X. Pan *et al.*, *Nature Structural & Molecular Biology* **18**, 309–315 (2011)