

Проект №17-00-00209 (КОМФИ)

«Механизм преобразования солнечной энергии в фотосинтетических пигмент-белковых комплексах фотосистем 1 и 2: роль низкоэнергетических состояний хлорофилла и динамики белка в первичном разделении зарядов»

Проект посвящен исследованию фундаментальных физических принципов, определяющих скорость, эффективность и векторную направленность процессов разделения зарядов в фотосистемах 1 и 2 (ФС1 и ФС2). Фотоиндуцированное образование состояний с разделенными зарядами (charge transfer, CT) в системе экситонно-сопряженных пигментов является фундаментальным процессом, ответственным за преобразование солнечной энергии, как природными фотосинтетическими комплексами, так и фотопреобразующими техническими устройствами. В химических системах пигментные комплексы, в которых возбужденное состояние нескольких экситонно-сопряженных пигментов смешено с СТ-состояниями, известны как эксиплексы. Различают два механизма разделения зарядов: прямое образование плотных ионных пар путем возбуждения донорно-акцепторных комплексов в основном состоянии и опосредованное образование свободных ионных пар при бимолекулярном фотоиндуцированном переносе электронов. В биофизической литературе разделение зарядов в фотосинтетических реакционных центрах обычно анализируется в рамках второго механизма, следуя неадиабатическому приближению теории Маркуса-Левича-Догонадзе, в этом приближении возбужденное состояние донора P^* рассматривается как относительно стабильное электронное состояние со временем жизни не менее нескольких пикосекунд. В последние годы были предложены модели, в которых несколько молекул хлорофилла объединены в эксиплексы первого типа, в теории переноса электрона такие модели соответствуют адиабатическому приближению сильно-взаимодействующих пигментов. Обычно эксиплексы не имеют выраженных спектроскопических маркеров в видимой области, поэтому исследования эксиплексов со сверхбыстрым разрешением во времени трудно осуществимы.

В данном проекте процессы переноса энергии и заряда в комплексах ФС1 из цианобактерий *Thermosynechococcus elongatus* и *Synechocystis* sp. PCC 6803 были исследованы методом фемтосекундной спектроскопии «возбуждение-зондирование» в видимом диапазоне. Образование состояний с переносом заряда (CT) в экситонно связанных эксиплексах хлорофилла регистрировалось путем измерения электрохромного сдвига β -каротина в спектральном диапазоне 500-510 нм. Для количественной оценки электронных переходов в ФС1 спектральная динамика была проанализирована с помощью глобального мультиэкспоненциального разложения на спектральные компоненты. Фотохимические процессы в комплексах ФС1 из *T. elongatus* и *Synechocystis* 6803, индуцированные фемтосекундными импульсами в дальней красной области 720-740 нм, протекали по двум различным механизмам. В случае с ФС1 из *T. elongatus* возбуждение на 740 нм индуцировало фотохимическое выцветание длинноволновых форм хлорофилла (ДФХ) с максимумом на 708 нм и плечом на 720-740 нм. Основные спектральные изменения в ФС1 из *T. elongatus* были связаны с переносом энергии от ДФХ к реакционному центру со временем 40 пс, и образованием ион-радикального состояния $P700(+)$ $A1(-)$. В отличие от комплексов из *T. elongates*, в ФС1 из *Synechocystis* 6803 возбуждение импульсами на 720 нм вызывало сверхбыстрое синхронное выцветание двух полос с максимумами на 690 нм и 704 нм. Полоса выцветания на 690 нм связана с процессом разделения зарядов и восстановлением первичного акцептора электронов $A0$: электрическое поле образовавшейся первичной ион-радикальной

пары P700(+)A0(-) индуцировало электрохромный сдвиг полосы поглощения β -каротина в диапазоне 500-510 нм. Полученные данные дают информацию о природе низкоэнергетических возбужденных состояний первичных доноров электрона в ФС 1 и процессов миграции энергии от светособирающей антенны к реакционному центру в ФС 1 при возбуждении в низкоэнергетической части спектра поглощения.

Так же в ходе выполнения проекта в 2019 году были проведены фемтосекундные измерения комплексов ФС1 из мутантных штаммов цианобактерии *Synechocystis* sp. PCC6803 в сравнении с препаратами из дикого типа. Точечные мутации включали три пары аминокислотных замен в субъединице PsaA-N604 => L / M / H и субъединице PsaB-N591 => L / M / H, которые в дальнейшем обозначены как ANL, ANM, ANH и BNL, BNM, BNH соответственно. В ФС1 дикого типа аспаргин PsaA-N604 координирует молекулу воды, которая является непосредственным лигандом атома магния второй молекулы хлорофилла в ветви В, а симметрично расположенный аспаргин PsaB-N591 координирует воду второй молекулы хлорофилла в ветви А. Анализ данных по фемтосекундной динамике показал, что время восстановления третьей молекулы хлорофилла зависит от лиганда второго хлорофилла, а скорость переноса электрона на хинон зависит от лиганда второго хлорофилла в ветви А. Было продемонстрировано, что положительный заряд первичного катиона распределен между четырьмя хлорофиллами первой и второй пар реакционного центра, а плотность заряда катиона чувствительна к лиганду второй пары хлорофилла. В совокупности данные по оптической динамике в ФС1 из мутантных штаммов цианобактерии *Synechocystis* sp. PCC6803 лучше всего интерпретируются в рамках схемы, в которой возбужденные состояния всех шести молекул хлорофилла в реакционном центре сопряжены между собою: переходы с максимумом на 690 нм преимущественно связаны с хлорофиллами третьей пары, а переходы в области 704-720 нм с хлорофиллами первой и второй пар. Полученные данные дают новые знания о природе электрон-фононного сопряжения первичных и вторичных реакций переноса электрона в комплексах ФС1.