

УДК 539.196

## ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В СВЕТОСОБИРАЮЩИХ КОМПЛЕКСАХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ФОТОСИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ

М.Г. Хренова, А.В. Немухин, Б.Л. Григоренко, А.А. Московский

*(кафедра физической химии; e-mail: wasabiko13@gmail.com)*

Методом квантовой механики – молекулярной механики (КМ/ММ) оптимизированы геометрические параметры модельной структуры бактериального фотосинтетического центра, включающего светособирающий антенный комплекс, реакционный центр, липидные слои и сольватные оболочки молекул воды. Оценены оптические спектры поглощения бактериохлорофилла в квантовой подсистеме. Показано, что для кластера молекул пигмента в антенне характерно смещение положения полосы поглощения в сторону больших длин волн по сравнению со спектром индивидуальных молекул бактериохлорофилла.

**Ключевые слова:** фотосинтез, светособирающие комплексы, бактериохлорофилл, оптические спектры.

Исследование строения и оптических спектров бактериальных фотосинтетических центров актуально в связи с задачами разработки солнечных батарей как источников экологически чистой энергии. Белковые фотосинтетические комплексы включает реакционный центр (RC) и светособирающую антенну (LH), заключенные в липидную мембрану. За первичное поглощение видимого света отвечают молекулы пигментов – бактериохлорофиллов и каротиноидов, входящие в состав LH. Прямые расчеты оптических переходов в пигментах в составе белковых матриц затруднены отсутствием деталей строения подобных систем, содержащих сотни тысяч атомов.

Ранее [1, 2] нами была построена полноатомная трехмерная структура бактериального фотосинтетического центра термофильной бактерии *Thermochromatium tepidum* [3]. Светособирающая антенна этого центра типа 1 (LH1) состоит из 16 субъединиц, т.е. пар  $\alpha$ - и  $\beta$ -полипептидных спиралей, между которыми заключены димеры молекул бактериохлорофилла (BChl-a) и молекулы каротиноидов [4]. В центре тора располагается реакционный центр (построенный по мотивам структуры PDBid: 1EYS [5]), и вся система помещена в липидный бислой, составленный из молекул 1-пальмитоил-2-олеоил-sn-глицеро-3-фосфоэтаноламина. Знание структуры центра позволяет моделировать оптические спектры, относящиеся прежде всего к переходам  $Q_y$  в молекулах BChl-a. Вопрос о том, какова роль ансамбля связанных белковой матрицей хромофоров для объ-

яснения наблюдаемых полос в спектрах поглощения, является достаточно важным.

На рис. 1 представлен общий вид модельной системы, использованной в данной работе для компьютерного моделирования. На вставке рис. 1 показана совокупность 16 субъединиц из внутренних и внешних полипептидных спиралей аминокислотных остатков [6]. Между спиральями располагаются димеры молекул BChl-a. Координаты всех атомов оценены ранее [2] по данным расчетов методами классической молекулярной динамики.

Для расчетов оптических спектров точность геометрических параметров, полученных с силовыми полями, недостаточна, поэтому проведена оптимизация координат модельной системы многоуровневым методом квантовой механики – молекулярной механики (КМ/ММ) [7]. Полностью система включала 385515 атомов. Для расчетов использован модуль Quickstep комплекса программ CP2K [8], позволяющий вычислять значения энергии и силы в квантовой подсистеме в приближении теории функционала электронной плотности в смешанном базисе гауссовых функций и плоских волн. В данном приложении выбран функционал BLYP и базис TZV2P-GTH. Квантовая часть (368 атомов) состояла из четырех молекул бактериохлорофилла – две молекулы из одной субъединицы и по одной молекуле из соседних субъединиц. Значения энергии и силы в молекулярно-механической части вычисляли с помощью параметров силового поля CHARMM и параметров CGenFF [9, 10].

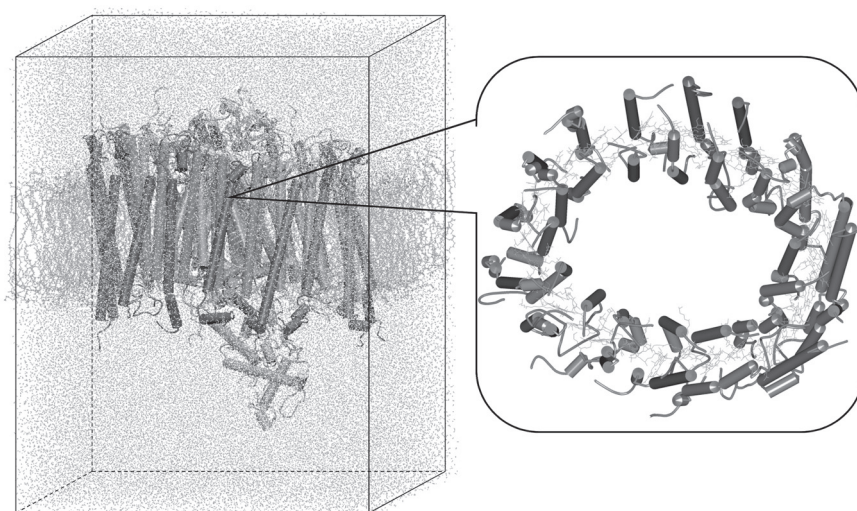


Рис. 1. Общий вид модельной системы. В центре куба расположен белковый комплекс LH1-RC, вокруг него – липидный бислой, остальная часть куба заполнена молекулами воды. Вставка справа показывает тор из 16 субъединиц антенны с включенными молекулами BChl

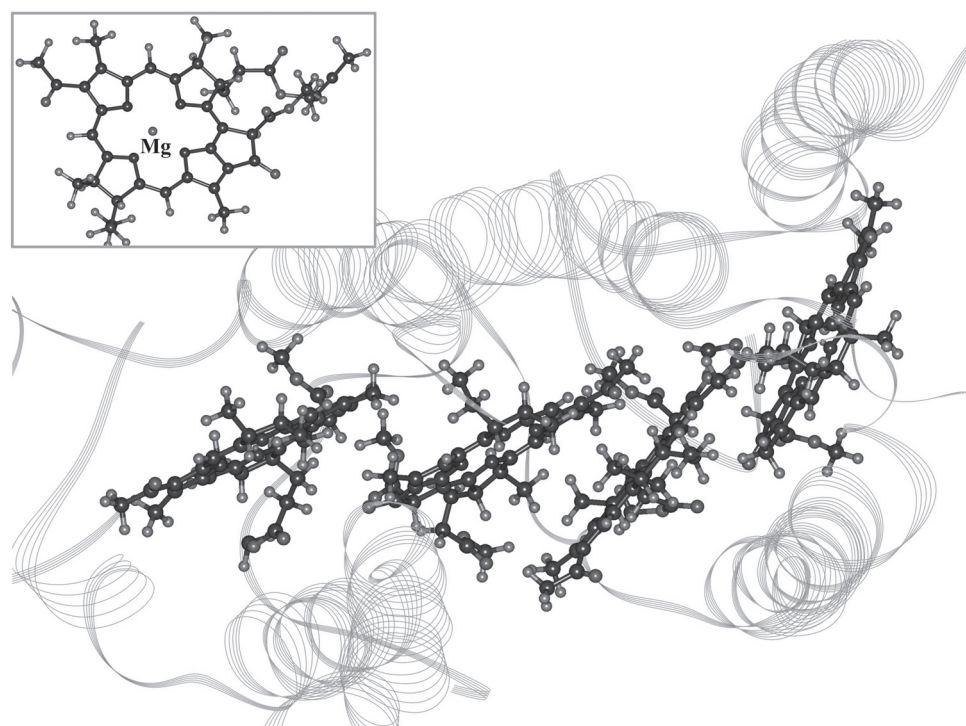


Рис. 2. Положение четырех молекул бактериохлорофилла, составляющих квантовую подсистему, среди спиралей полипептидных субъединиц. На вставке слева вверху показана отдельная молекула бактериохлорофилла с катионом магния в центре

На рис. 2 шарами и стержнями показан фрагмент модельной системы, включенный в квантовую часть. Видно, что молекулы бактериохлорофилла (в данном приложении четыре молекулы) выстроены между полипептидными спиралью так, что они образуют эксимерный комплекс с почти параллельными плоскостями. С доступными вычислительными ресурсами включить в квантовую подсистему большее число пигментных молекул (всего в антенном комплексе 32 молекулы BChl-a) не представляется возможным.

После оптимизации равновесных геометрических параметров всей модельной системы (рис. 1) были вычислены положения полос в спектрах поглощения для кластера молекул бактериохлорофилла по полуэмпирическому методу ZINDO с использованием программы ORCA [11]. Результаты расчетов приведены на диаграмме рис. 3. В структуре антенного комплекса ближайшие молекулы BChl

из соседних субъединиц (BChl-1 и BChl-2, BChl-3 и BChl-4) расположены ближе, нежели молекулы, принадлежащие одной субъединице (BChl-2 и BChl-3). На рис. 3 показаны характерные расстояния между катионами магния. По результатам расчетов объединение ближайших молекул BChl в пары (BChl-1 и BChl-2), (BChl-3 и BChl-4) приводит к уменьшению энергии перехода. Объединение всех четырех молекул в кластер еще заметнее сдвигает положение полосы поглощения в сторону более длинных волн по сравнению с положением полос отдельных молекул. В энергетических величинах этот сдвиг составляет 0,12–0,15 эВ, а в величинах длин волн он равен 110–140 нм.

Расчеты проведены с использованием суперкомпьютерных ресурсов Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и вычислительного центра Российской академии наук.

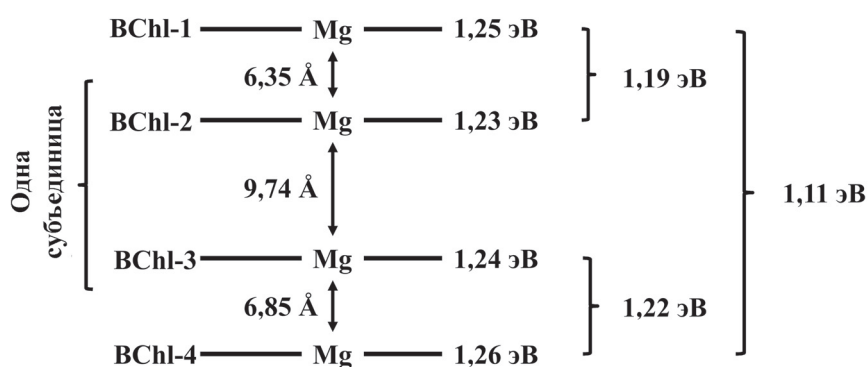


Рис. 3. Диаграмма, иллюстрирующая результаты расчетов значений энергии переходов между высшей занятой и нижней вакантной молекулярной орбиталью для индивидуальных молекул BChl и их кластеров при равновесной геометрической конфигурации системы, моделирующей фотосинтетический центр (рис. 1)

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-03-91158-ГФЕН-а) и программы фундаментальных исследований президиума Российской академии наук «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григоренко Б.Л., Немухин А.В., Жан Ж.-П., и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2011. **52**. С. 99.
2. Хренова М.Г., Поляков И.В., Григоренко Б.Л., и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2013. **54**. С. 78.
3. Madigan M. T. // Science. 1984. **225**. P. 313.
4. Roszak A.W., Howard T.D., Southhal J., et al. // Science. 2003. **302**. P. 1969.
5. Nogi T., Fathir I., Kobayashi M., et al. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA 2007. **97**. P. 13561.
6. Wang Z.Y., Shimonaga M., Suzuki H., et al. // Photosynth. Res. 2003. **78**. P. 133.
7. Warshel A., Levitt M. // J. Mol. Biol. 1976. **103**. P. 227.
8. VandeVondele J., Krack M., Mohammed F., et al. // Comp. Phys. Comm. 2005. **103**. P. 167.

9. MacKerell A. D., Bashford D., Bellott M., et al. // J. Phys. Chem. B. 1998. **102**. P. 3586.
10. Vanommeslaeghe K., Hatcher E., Acharya C., et al. // J. Comput. Chem. 2010. **31**. P. 671.
11. Neese F. // WIREs Comput. Molec. Sci. 2012. **2**. P. 73.

Поступила в редакцию 21.11.13

## OPTICAL TRANSITIONS IN LIGHT HARVESTING COMPLEXES OF THE BACTERIAL PHOTOSYNTHETIC CENTERS

M.G. Khrenova, A.V. Nemukhin, B.L. Grigorenko, A.A. Moskovsky

(Division of Physical Chemistry)

**Geometry parameters of the model structure of the bacterial photosynthetic center composed of the light harvesting antenna complex, reaction center, lipid layers, solvent shells of water molecules are optimized by using quantum mechanics – molecular mechanics methods, and optical absorption spectra of bacteriochlorophyll in quantum subsystem are estimated. It is shown that band positions in the clusters of pigments are shifted to the red as compared to the spectra of individual bacteriochlorophyll molecules.**

**Key words:** photosynthesis, light harvesting complexes, bacteriochlorophyll, optical spectra.

**Сведения об авторах:** Хренова Мария Григорьевна – науч. сотр. лаборатории химической кибернетики кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. физ.-матем. наук (wasabiko13@gmail.com), Немухин Александр Владимирович – профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ, лаборатория химической кибернетики; докт. хим. наук (anemukhin@yahoo.com), Григоренко Белла Людвиговна – вед. науч. сотр. лаборатории химической кибернетики кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. физ.-матем. наук (bell\_grig@yahoo.com); Московский Александр Александрович – ст. науч. сотр. лаборатории химической кибернетики кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (moskov@lcc.chem.msu.ru).