

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
CHEMINĖS FIZIKOS INSTITUTAS

Gabrielė Karpickaitė

KAROTINOIDŲ IR CHLOROFILŲ SUŽADINTŲ ELEKTRONINIŲ BŪSENŲ
MODELIAVIMAS TANKIO FUNKCIONALŲ METODAIS

MAGISTRANTŪROS MOKSLO BAIGIAMASIS DARBAS

Teorinės fizikos ir astrofizikos magistrantūros studijų programa

Studentas

Darbo vadovas

Instituto direktorius

Gabrielė Karpickaitė

Doc. dr. Mindaugas Mačernis

Dr. (HP) prof. Valdas Šablinskas

Vilnius 2021

Turinys

Įvadas	3
<i>1 Literatūros apžvalga</i>	<i>4</i>
1.1. Karotinoidų ir chlorofilo-a sąveika baltymuose.....	4
1.1.1. Karotinoidai.....	4
1.1.2. Chlorofilai ir porfirinai.....	7
1.1.3. Singuletinė ir tripletinė būsenos.....	8
1.2. Kvantinės chemijos skaičiavimo metodai.....	8
1.2.1. Tankio funkcionalai	8
1.2.2. ONIOM skaičiavimo metodika.....	10
<i>2 Skaičiavimo metodika ir nagrinėjamos struktūros.....</i>	<i>13</i>
2.1. Skaičiavimo metodika.....	13
2.2. Darbe nagrinėjamos struktūros	13
<i>3 Rezultatai ir jų aptarimas</i>	<i>18</i>
3.1. Įvairių karotinoidų su chlorofilu-a dimerų sužadintos būsenos	18
3.2. Peridinino ir fukoksantino dimerų su chlorofilais sąveikų modeliavimas	19
3.2.1. Peridinino dimerai su chlorofilo tipo molekulėmis.....	19
3.2.2. Fukoksantino dimeras su chlorofilo-a molekule	21
3.3. Peridinino ir fukoksantino dimerų su porfirinu tyrimas.....	22
3.4. Karotinoidų su aleno grupe grandinių galo kampinės pozicijos tyrimas	23
3.4.1. Peridinino aleno grupės energetinių paviršių modeliavimas	24
3.4.2. Fukoksantino aleno grupės energetinių paviršių modeliavimas	26
3.5. Peridino ir chlorofilo-a dimero modeliavimas su baltymine aplinka.....	29
Pagrindiniai rezultatai ir išvados.....	30
Literatūra	31
Summary	34

Įvadas

Fotosintezė yra augaluose ir kituose organizmuose vykstantis procesas, kurio metu šviesos energija yra paverčiama chemine energija. Fotosintezę vykstantys junginiai organizmuose reguliuoja foto apsaugą ir fotonų sugertį atsižvelgiant į esamas aplinkos sąlygas. Fotosintezei reikalingas šviesos sugerties spektro verčių praplėtimas mėlynai žaliame diapazone ($\lambda \approx 500$ nm). Šiame procese dalyvauja karotinoidai su struktūrinėmis modifikacijomis, įtraukiančiomis karbonilo grupę, besijungiančią su polieno grandine. Vis dėlto, fotosintetinėse sistemose savireguliacijos mechanizmai nėra iki galo supracasti, o vienas tokių yra susijęs su karotinoido ir chlorofilo sąveikomis [1].

Šiuo metu yra žinomi fotosintezės baltymų kristalografiniai duomenys. Vienas tokių yra *Amphidinium carterae* (PDB banke struktūros numeris 1PPR [2]). Kristalografiniuose duomenyse aiškiai matomos karotinoidų ir chlorofilų erdvinės padėty. Iš literatūroje aprašytų duomenų [1], [3], [4] žinoma, kad karotinoidų ir chlorofilų dimerai turi papildomas būsenas: vienos yra išskirtinai tik karotinoidų molekulių, o kitos - krūvio pernašos tarp molekulių. Tikslios šių energijos būsenų susidarymo sąlygos nėra aiškios, todėl būtini modeliavimo tyrimai.

Magistrantūros studijų baigiamojo darbo tikslas yra panaudojant tankio funkcionalo teorijos metodikas (DFT), apskaičiuoti sužadintas singuletines būsenas bei ištirti sužadintą krūvio pernašos (CT) būseną, esant įvairioms karotinoidų su chlorofilu-a dimerų struktūrinėms ir aplinkos modifikacijoms.

Šio darbo užduotys yra ištirti pasirinktų karotinoidų: peridininio, fukoksantino, liuteino, beta-karotino ir jo konformerų, likopeno, diatoksantino ir diadinoksantino, - su chlorofilu-a ir jo struktūrinėmis modifikacijomis dimerų sužadintas būsenas ir sužadintos CT būsenos, esančios žemiau karotinoidinės S_2 būsenos, egzistavimo sąlygas bei priklausomybę nuo dvisienių kampų ties aleno grupe ir baltymo aplinkos.

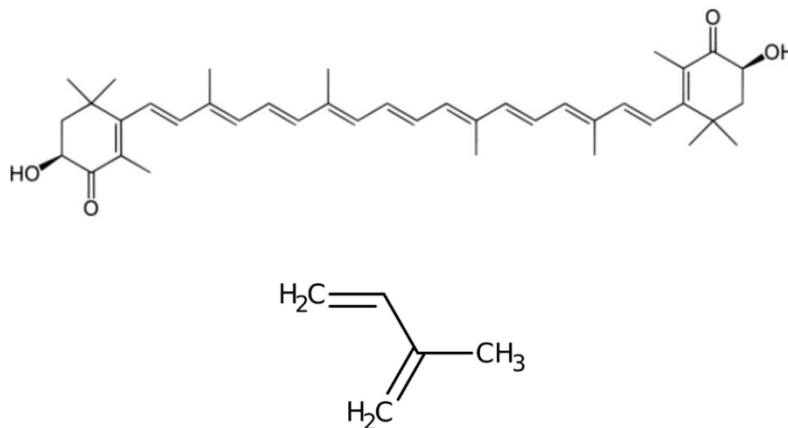
1 Literatūros apžvalga

1.1. Karotinoidų ir chlorofilo-a sąveika baltymuose

1.1.1. Karotinoidai

Karotinoidai (1 pav., viršus) yra organiniai raudonos, oranžinės ir geltonos spalvų pigmentai. Jie sugeria šviesą nuo 400 nm (violetinė spalva) iki 550 nm (žalia spalva). Augalai, dumbliai, taip pat kelios bakterijos ir grybai gamina karotinoidus iš riebalų ir kitų pagrindinių organinių metabolinių elementų. Karotinoidai atlieka du pagrindinius vaidmenis augaluose ir dumbliuose: jie sugeria šviesos energiją, reikalingą fotosintezai, ir apsaugo chlorofilą nuo foto poveikio [5].

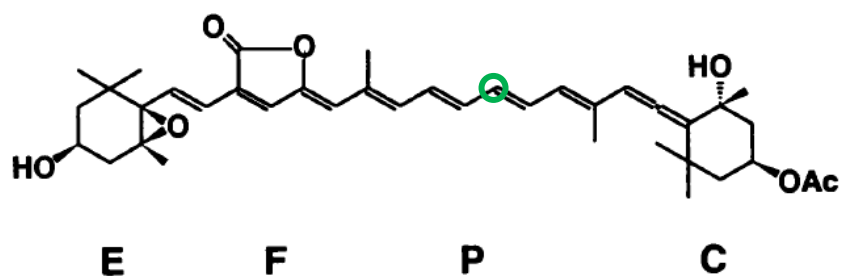
Struktūriškai karotinoidai yra tetraterpenų dariniai, kurie yra sudaryti iš izopreno molekulių (1 pav., apačia). Pagal struktūrą jie yra skirstomi į dvi grupes: ksantofilus ir karotinus, kurie atitinkamai yra su deguonies atomu struktūroje arba be jo.



1 pav. Viršuje: pavyzdinė karotinoido struktūra – astaksantinas [6]. Apačioje: izopreno struktūra.

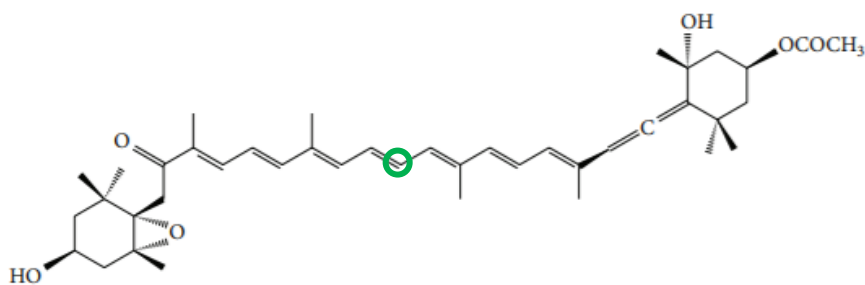
Darbe analizuojami pasirinkti karotinoidai: peridininas (2 pav.), fukoksantinas (3 pav.), liuteinas (4 pav.), beta karotinas *cis-cis* (5 pav.), beta karotinas *trans-trans* (6 pav.), likopenas (7 pav.), diatoksantinas (8 pav.) ir diadinoksantinas (9 pav.).

Peridininas (PID) (2 pav.) yra ksantofilas, kuris sudarytas iš epoksicikloheksano žiedo (E) ir polieno grandinės (P) su furano žiedu (F) ir cikloheksano žiedu (C). Peridininas sugeria mėlyną ir žalią šviesą 470-550 nanometrų srityje [2].



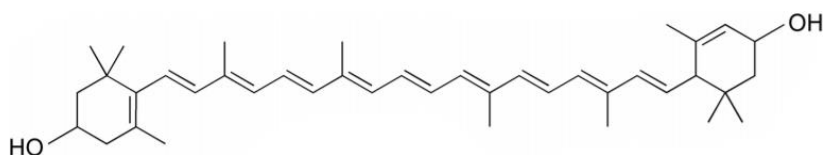
2 pav. Peridininio struktūra: E – epoksicikloheksano žiedas, F – furano žiedas, P – polieno grandinė, C – cikloheksano žiedas [2]. Žaliai pažymėtas atomas yra vėliau naudojamas kaip vienas iš atskaitos atomų atstumui tarp molekulių dimeruose įvertinti.

Fukoksantinas (FUC) (3 pav.) yra aptinkamas kaip papildomas pigmentas rudųjų dumblių chloroplastuose, suteikiantis jiems rudą arba žalią spalvą, nes jis sugeria šviesą pirmiausia mėlyna žaliaje arba gelsvai žaliaje spektro dalyje. Šis karotinoidas taip pat priklauso ksantofilų grupei. Jo struktūroje yra aleno jungtis, epoksidinė grupė ir konjuguota karbonilo grupė polietileno grandinėje. Pastaroji grupė pasižymi antioksidacinėmis savybėmis [7].



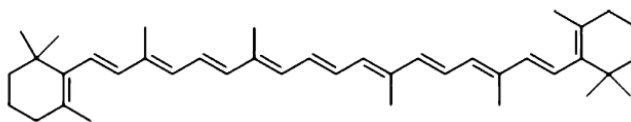
3 pav. Fukoksantino struktūra [7]. Žaliai pažymėtas atomas yra vėliau naudojamas kaip vienas iš atskaitos atomų atstumui tarp molekulių dimeruose įvertinti.

Liuteinas (LUT) (4 pav.) yra augaluose sintetinamas ksantofilas, gausiai randamas žaliosiose lapinėse daržovėse, tokiose kaip špinatai ar lapiniai kopūstai. Liuteinas sugeria mėlyną šviesą ir todėl yra raudonai oranžinės spalvos [8].

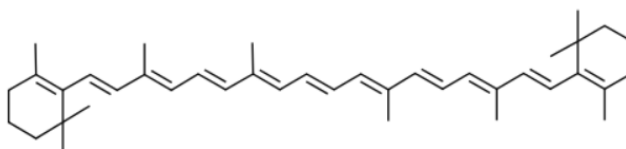


4 pav. Liuteino struktūra [8].

β -karotinas (β -CAR) yra raudonai oranžinis pigmentas, gausus grybuose, augaluose ir vaisiuose [9]. Tarp karotinų β -karotinas išsiskiria tuo, kad abiejuose molekulės galuose turi β žiedus (5 ir 6 pav.).

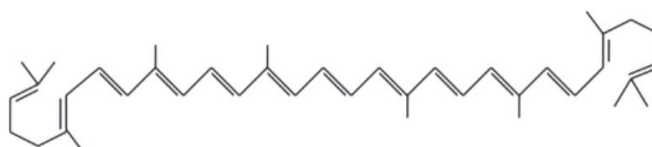


5 pav. Beta karotino *cis-cis* struktūra [9].



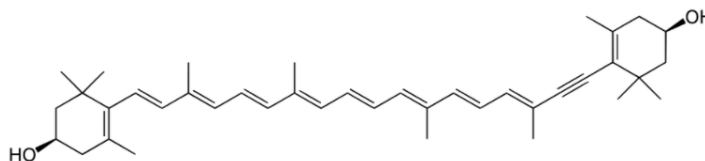
6 pav. Beta karotino *trans-trans* struktūra [9].

Likopenas (LYC) yra atviros grandinės karotinas (7 pav.), randamas tam tikruose raudonuose vaisiuose, ypač pomidoruose [10].

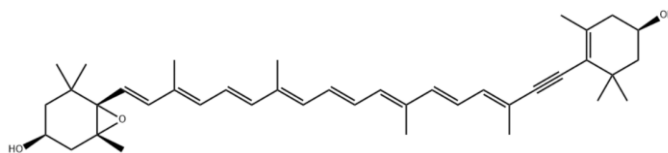


7 pav. Likopeno struktūra [10].

Diatoksantinas (DT) (8 pav.) ir diadinoksantinas (DD) (9 pav.) yra acetileniniai karotinoidai. Šie du pigmentai yra paverčiami vienas į kitą grįžtama deoksidacijos reakcija, priklausomai nuo šviesos intensyvumo. Diatoksantino (be epoksidinės formos) susidarymą sukelia didelis šviesos intensyvumas, o atvirkštinė reakcija vyksta, kai šviesos intensyvumas sumažėja [11].



8 pav. Diatoksantino struktūra [12].



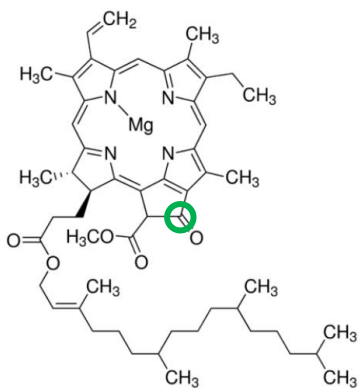
9 pav. Diadinotoksantino struktūra [13].

1.1.2. Chlorofilai ir porfirinai

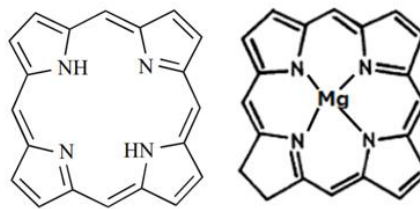
Chlorofilas ir porfirinas yra labai svarbūs fotosintezei užtikrinant augalų šviesos sugertį ir elektronų pernašą. Chlorofilas yra žaliasis pigmentas, randamas dumblių ir augalų chloroplastuose. Chlorofilai labiausiai sugeria šviesą mėlynojoje elektromagnetinio spektro dalyje, taip pat raudonoje, tačiau blogai sugeria šviesą žalioje spektro dalyje [14]. Jie ir porfirinai fotosintezėje dalyvauja energijos konversijos etape [15].

Šiame darbe yra analizuojami dimerai su chlorofilu-a (CHL) (10 pav.) ir porfirino (POR) molekulėmis (11 pav.). Chlorofilo-a struktūrą sudaro chlorino žiedas, kurio keturi azoto atomai laiko centrinį magnio atomą ir kuris turi prijungtų šoninių grupių ir angliavandenilio „uodegą“. Skirtingos šoninės grupės apibūdina skirtingus chlorofilo molekules tipus ir nuo jų priklauso atitinkamo chlorofilo sugerties spektras. Tuo tarpu chlorofilo-a hidrofobinė „uodega“ pritvirtina molekulę prie kitų hidrofobinių baltymų [16].

Pirmos dvi sužadintos dimerų singuletinės būsenos atitinka chlorofilo-a vykstančius šuolius tarp chlorofilo molekulių orbitalių, pagrindžiančius Gouterman modelį, pagal kurį Q šuolis skyla į du: Q_x (S_2) ir Q_y (S_1) [17].



10 pav. Chlorofilo-a struktūra [18]. Žaliai pažymėtas atomas yra vėliau naudojamas kaip vienas iš atskaitos atomų atstumui tarp molekulių dimeruose įvertinti.



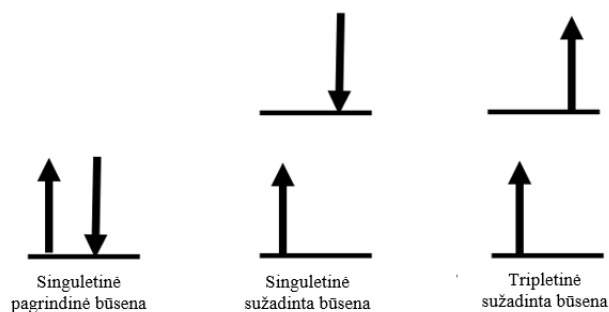
11 paveikslas. Porphirinas, prisijungęs vandenilius (kairėje) [19] ir magnį (dešinėje) [20].

1.1.3. Singuletinė ir tripletinė būsenos

Kai elektronas, esantis pagrindinėje singuletinėje būsenoje (12 pav., kairė), yra sužadintas iki aukštesnio energijos lygmens, susidaro sužadinta singuletinė būsena arba sužadinta tripletinė būsena.

Sužadinta singuletinė būsena (12 pav., centras) yra molekulinė elektroninė būsena, kai visi elektronų sukinių yra suporuoti - sužadinto elektrono sukiny vis dar yra suporuotas su pagrindinės būsenos elektronu (pagal Paulio draudimo principą elektronų pora tame pačiame energijos lygmenyje turi būti priešingų sukinių).

Sužadintoje tripletinėje būsenoje (12 pav., dešinė) sužadintas elektronas nebėra suporuotas su pagrindinės būsenos elektronu (turi tą patį sukinių). Sužadintos tripletinės būsenos susiformavimas yra mažiau tikėtinas, nes sužadinimas į tripletinę būseną yra susijęs su papildomu draudžiamu sukinių pasikeitimu [21].



12 pav. Schematinis sužadintų singuletinės ir tripletinės būsenų atvaizdavimas [21].

1.2. Kvantinės chemijos skaičiavimo metodai

1.2.1. Tankio funkcionalai

Bazinis rinkinys (bazė) yra funkcijų rinkinys (vadinamas bazinėmis funkcijomis), naudojamas elektronų banginei funkcijai pavaizduoti tankio funkcionalo teorijoje, norint paversti modelio dalines diferencialines lygtis į algebrines lygtis, tinkamas efektyviam pritaikymui kompiuteryje. Viendalelinės būsenos (molekulinės orbitalės) išreiškiamos kaip tiesinės bazinių funkcijų kombinacijos [22].

Bazės cc-pVDZ atveju [23], pirmos ir antros eilutės atomams bazės rinkiniai yra cc-pVDZ. DZ žymi dvigubos-zetos bazės rinkinius, cc-p dalis atitinka poliarizuotas pastovios koreliacijos bazes, o V rodo, kad bazės rinkiniai yra tik valentiniai.

Tankio funkcionalo teorija (DFT) [24] yra kvantmechaninio modeliavimo metodas, naudojamas fizikoje, chemijoje ir medžiagų moksle, siekiant ištirti daugelio kūno sistemų elektroninę struktūrą (daugiausia pagrindinę būseną). Taikant šią teoriją, daugelio elektronų sistemos savybes galima nustatyti naudojant erdvinio elektronų tankio funkcionalus.

Hartree-Fock teorijoje energija yra išreiškiama:

$$E_{HF} = V + \langle hP \rangle + 0,5 \langle PJ(P) \rangle - 0,5 \langle PK(P) \rangle, \quad (1)$$

čia V – tarpbranduolinė sąveika, P – tankio matrica, antras narys – vienelektroninė (kinetinė ir potencinė) energija, trečias narys – Kulono elektronų sąveika ir paskutinis narys – pakaitinė energija, atsirandanti dėl kvantinės (fermioninės) elektronų prigimties. Tankio funkcionalo teorijoje naudojami funkcionalai dažniausiai yra tam tikrų tankio funkcijų ir galimai tankio gradiento integralai:

$$E_X[P] = \int f(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)) dr. \quad (2)$$

B3LYP (Becke Three Parameter Hybrid Functionals) yra hibridinis funkcionalas, kuriame mainų funkcionalas yra tiesinė Hartree-Fock mainų ir funkcionalo integralo, užrašyto aukščiau, kombinacija:

$$E_{B3LYP} = A * E_X^{Slater} + (1 - A) * E_X^{HF} + B * \Delta E_X^{Becke} + E_C^{VWN} + C * \Delta E_C^{non-local}, \quad (3)$$

čia A , B ir C yra Becke konstantos. Šis funkcionalas įtraukia nelokalią koreliaciją pagal LYP išraišką ir VWN funkcionalą III (Vosko, Wilk ir Nusair arba lokalaus sukinio tankio funkcionalas).

CAM-B3LYP yra hibridinis mainų-koreliacijos funkcionalas, naudojantis hibridines B3LYP savybes ir toliveikes Tawada korekcijas. Šis funkcionalas naudojamas skaičiuoti sužadintų būsenų energijas [25].

Pusiau empiriniai kvantinės chemijos metodai yra paremti Hartree-Fock'o formalizmu, bet neįtraukia aproksimacijų ir įgyja kai kuriuos parametrus iš empirinių duomenų (siekiant atstatyti Hartree-Fock'o metode prarandamą informaciją, pavyzdžiui dviejų elektronų integralus). Šis metodas yra labai svarbus atliekant skaičiavimus su didelėmis molekulėmis, kur pilnas Hartree-Fock'o metodas be aproksimacijų reikalauja per daug resursų. Empirinių parametrų naudojimas leidžia įtraukti elektronų koreliacijos efektus. Šiame darbe pusiau empiriniai skaičiavimai yra atliekami visiems elektronams PM6 [26] metodu, kurio tikslas yra pasinaudoti parametrais, kad aproksimuoti eksperimentinius dipolio momentus, jonizacijos potencialus, formavimąsi ir geometriją.

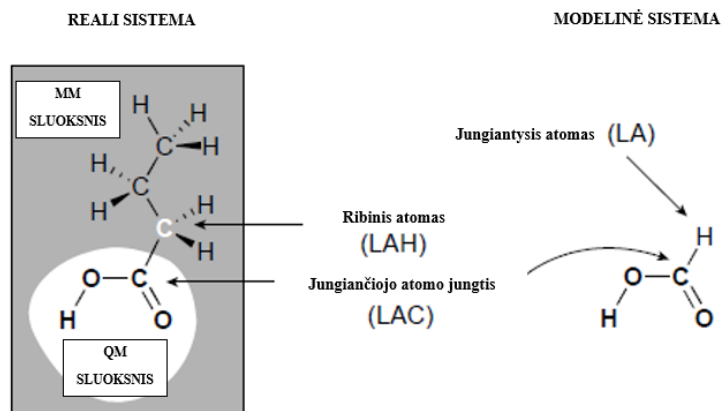
1.2.2. ONIOM skaičiavimo metodika

Modeliai, paremti klasikiniu mechaniniu konstruktą kaip molekulių mechanikos (MM) jėgos laukais, kurie yra paremti empiriniais potencialais, apibūdinančiais mažos amplitudės svyravimus, sukimus, van der Waals'o sąveikas ir elektrostazines sąveikas, yra plačiai naudojami didelių ir sudėtingų sistemų simuliacijose. Tačiau MM jėgos laukai yra netinkami apibūdinti sistemos, dalyvaujančios cheminėje reakcijoje, pokyčius elektroninėje struktūroje. Tokie elektroninės struktūros pokyčiai procesuose, kurių metu yra nutraukiami ir sudaromi ryšiai, vyksta krūvio pernaša ar elektronų sužadimas, tinkamam įvertinimui reikalauja kvantinės mechanikos (QM). Tačiau dėl didelių resursų QM pritaikymas apsiriboja gan mažomis sistemomis, sudarytomis iki dešimčių ar kelių šimtų atomų, ar netgi mažesnių, kuomet yra naudojamos aukščiausio lygio teorijos. Norint išspręsti šią problemą yra naudojami algoritmai, apjungiantys kvantinę ir molekulinę mechanikas. Tokie algoritmai naudojami kvantinės mechanikos suteikiamu tikslumu ir mechaninės dinamikos nedideliais skaičiavimo resursais. Kvantinės mechanikos įtraukimas į molekulinę mechaniką gali būti pasiekiamas ONIOM metodu.

ONIOM (mūsų pačių N-sluoksnių integruota molekulių orbitalių molekulių mechanika) yra hibridinis Morokuma aprašytas [27] skaičiavimo metodas, kuris leidžia pritaikyti įvairius pradinius ar pusiau empirinius skaičiavimo metodus skirtingoms molekulės dalims. ONIOM metode energijos išraiška [28]:

$$E_{ONIOM} = E_{modelinė, aukštas} + E_{reali, žemas} - E_{modelinė, žemas} \quad (4)$$

Realioji dalis atitinka visą sistemą, o modelio dalis atitinka QM sritį (pirminę subsystemą PS) (13 pav.). ONIOM metodas naudoja jungiančiuosius atomus užpildyti nutrauktiems ryšiams, kurie kartu su QM sritimi suformuoja modelinę sistemą. Ekstrapoliacija gali būti vertinama dviem būdais. Pirmu atveju ekstrapoliacija atliekama aukšto lygio skaičiavimams ant modelinės sistemos naudojant du žemo lygio skaičiavimus ant realios sistemos. Antru atveju ekstrapoliuojami žemo lygio skaičiavimai ant realios sistemos naudojant du modelinės sistemos skaičiavimus, siekiant pagerinti tikslumą modelinės sistemos srityje. Bendrame ONIOM metode sąveikos tarp PS ir SS (antrinės subsystemos) yra aprašomos žemo lygio teorija.



13 pav. ONIOM schemos komponentų pavyzdys [28].

ONIOM skaičiavimai tam tikrais atvejais gali būti tikslesni naudojant elektroninį įterpimą, kuris įtraukia MM srities dalinius krūvius į QM Hamiltono operatorių. Šis metodas leidžia geriau aprašyti elektrostatinę sąveiką tarp QM ir MM sričių.

ONIOM yra įgyvendinta Gaussian aplinkoje. Norint sėkmingai atlikti skaičiavimus, naudojantis šiuo metodu, reikia atsižvelgti į kelias taisykles [28]:

1. Svarbu nustatyti sistemos dalį, kurioje vyksta reakcijos. Tam tikrais atvejais, pavyzdžiui, kai elektroninis sužadinimas yra delokalizuotas visoje sistemoje, ONIOM yra netinkamas. Taip pat atomai, kurie tiesiogiai nedalyvauja procesuose, bet yra arti aktyvaus regiono, turėtų būti arba įtraukiami į aktyvų regioną, arba jiems turi būti parenkama žemo lygio teorija, pakankama tinkamam įvertinimui.
2. ONIOM modelis turėtų būti naudojamas tik palyginamoms energijoms ir tiems patiems struktūros padalinimams, jei norima rezultatus palyginti, nes rezultatai gali stipriai priklausyti nuo šių parametrų.
3. Žemo lygio metodas turi būti pakankamai tikslus. ONIOM skaičiavimai siekia apibūdinti sistemą kuo tiksliau, tačiau naudojant brangius resursus tik daliai sistemos, kita dalis sistemos yra įvertinama žemame lygyje. Šis lygis ne tik apibūdina SS molekules, bet ir sąveikas tarp SS ir PS. Jei žemo lygio įtaka yra vien geometrinė, tuomet pilnai pakanka molekulinės mechanikos jėgų lauko ar pusiau empirinių metodų. Tačiau jei ten yra elektroninių efektų, ne tik elektrostatinės sąveikos, pavyzdžiui krūvio pernaša, tuomet reikalingas QM metodas.
4. SS ribinis atomas gali būti pakeistas tik vienos jungties jungiančiuoju atomu. Jei atomas žemame lygyje turi dvi jungtis su atomais aukštame lygyje, tuomet jis turi būti pakeistas arba dviem

jungiančiaisiais atomais, kurie būtų netoli vienas kito, arba vienu jungiančiuoju atomu ir viena neužpildyta jungtimi.

5. Reikia vengti naudoti jungiančiaisiais atomais tokius atomus, kurie dalyvauja pirminiame procese. Dažnai renkamasis vandenilis.
6. Reikia stengtis nutraukti vien nepolinius ryšius. C-C ryšio pakeitimas C-H ryšiu įtakoja mažas paklaidas.
7. Reikia stengtis nutraukti tik viengubuosius ryšius, nes dvigubojų ar trigubojų ryšio pakeitimas viengubuoju įtakoja elektroninę struktūrą.
8. Reikia nenutraukti ryšių ciklinėse struktūrose, nes tokios struktūros dažniausiai yra įtemptos. Jei tai yra neišvengiama, tuomet reikėtų didinti QM sritį arba aukštinti žemam lygiui naudojamos teorijos lygį.
9. ONIOM(QM:MM) atveju ryšių nutraukimas ir formavimas turėtų vykti bent trimis ryšiais toliau nuo MM srities.
10. QM:MM skaičiavimuose su elektrostatiu įtraukimu, MM srities pilnas krūvis turi būti pastovus išilgai reakcijos kelio.
11. Naudinga atlikti bandomuosius skaičiavimus su atitinkamomis sistemomis. Pasinaudojant tinkamomis mažesnėmis struktūromis ir atlikus bandomuosius skaičiavimus, galima geriau parinkti sluoksnių atskyrimo ribą ir skaičiavimo metodus.
12. Norint, kad ONIOM skaičiavimai apsimokėtų, skirtumas tarp skaičiavimo metodų resursų ir sričių dydžio turi būti pakankamai didelis.

2 Skaičiavimo metodika ir nagrinėjamos struktūros

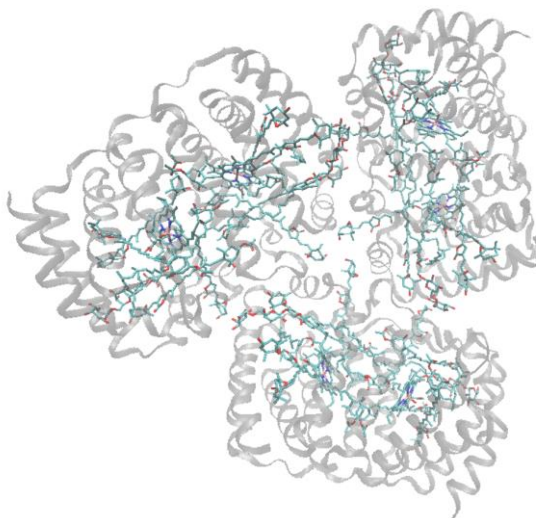
2.1. Skaičiavimo metodika

Darbe buvo naudotas naujas Vilniaus universiteto aukšto našumo superkompiuteris „VU HPC“ Saulėtekis, esantis Fizikos fakultete. Skaičiavimams atlikti buvo naudojamos programiniu paketu Gaussian 16 [29].

Pirmiausia buvo atliekama atskirų molekulių geometrijos optimizacija. Tuomet molekulės buvo sudedamos analogiškai kristalografinių struktūrų dimerams ir atliekami sužadintų būsenų energijų skaičiavimai naudojantis laikine tankio funkcionalo teorija. Karotino su chlorofilu-a dimero baltyminės aplinkos tyrimui buvo naudojamosi Swiss PDB Viewer aplikacija [30], skaičiavimai buvo atliekami ONIOM metodu. Karotino su chlorofilu-a dimeras buvo priskirtas QM lygio skaičiavimams, baltymo aplinka – MM lygio skaičiavimams. Dimerų atveju geometrijos optimizavimui ir sužadintų būsenų energijų skaičiavimams naudojamas CAM-B3LYP funkcionalas su cc-pVDZ baze [31], skaičiavimams MM lygyje naudojamas pusiau empirinis PM6 metodas.

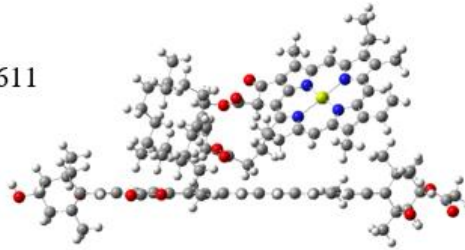
2.2. Darbe nagrinėjamos struktūros

Pirminiai tiriamų molekulių dimerai buvo gauti iš *Amphidinium carterae* (14 pav.) baltymo kristalografinių duomenų (PDB kodas 1PPR [2]). PDB struktūroje yra chlorofilo-a ir peridino dimerai (15 pav.) [32]. Papildomi dimerai yra sudaromi iš skirtingų karotinoidų: fukoksantino (3 pav.), liuteino (4 pav.), beta karotino *cis-cis* (5 pav.), beta karotino *trans-trans* (6 pav.), likopeno (7 pav.), diatoksantino (8 pav.) ir diadinoksantino (9 pav.), - su chlorofilu-a bei jo išvestinėmis struktūromis, pakeičiant peridiną į tiriamų karotinoidų molekules.

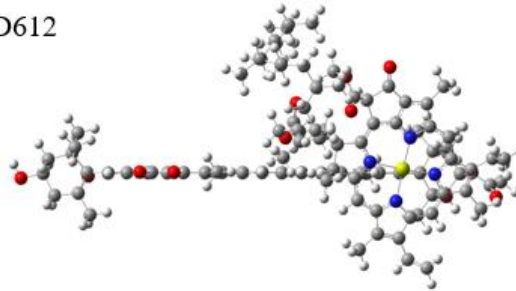


14 pav. Proteino *amphidinium carterae* (1PPR) struktūra [2].

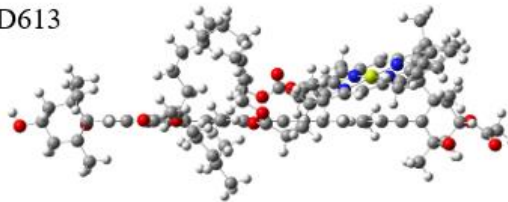
CLA601 - PID611



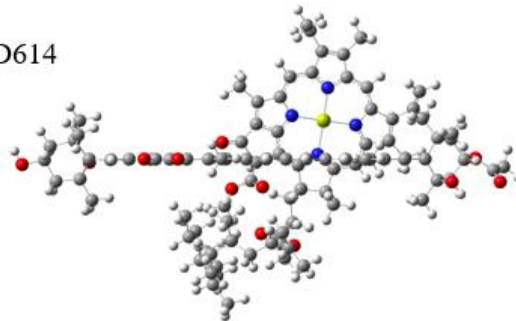
CLA601 - PID612



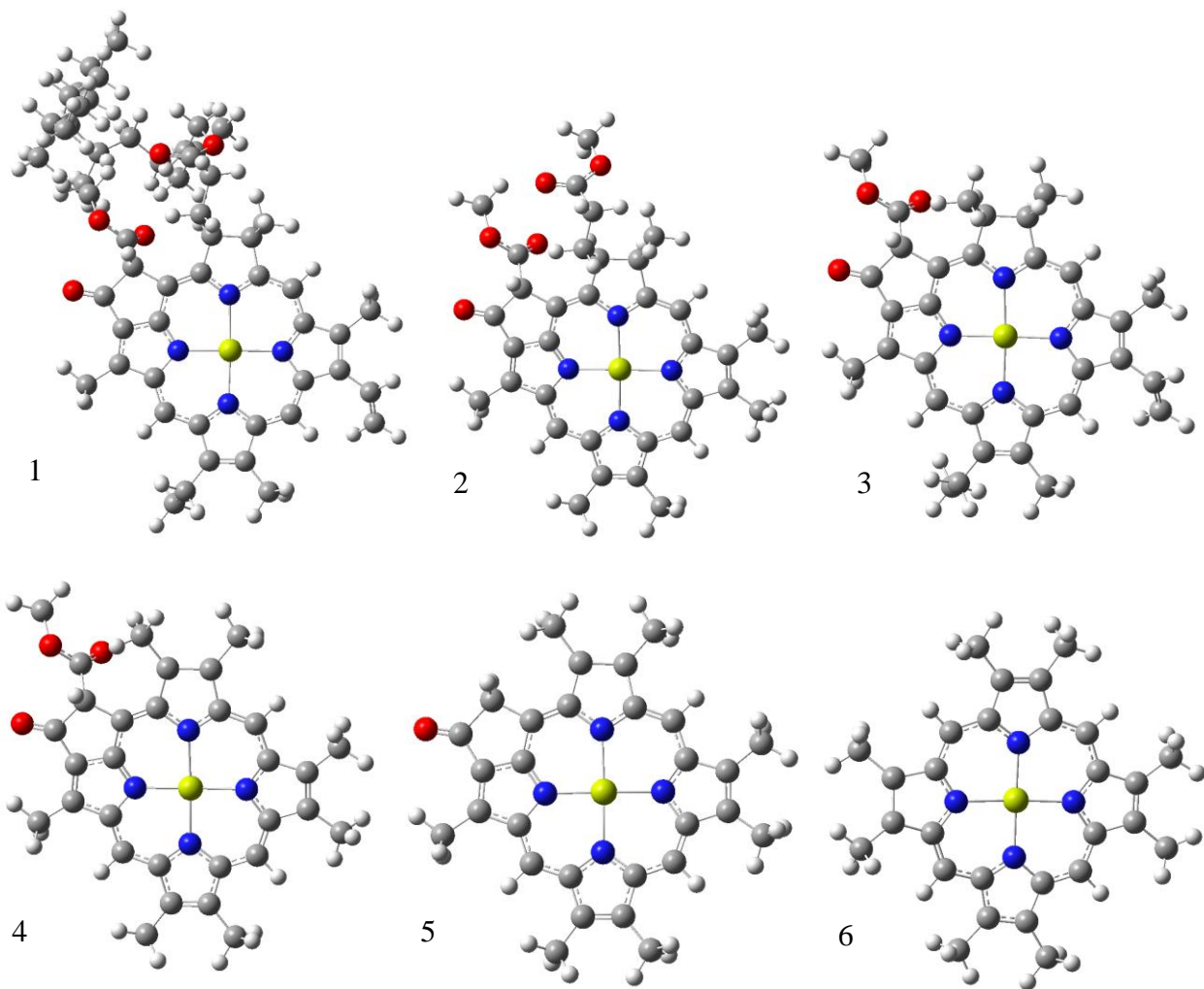
CLA601 - PID613



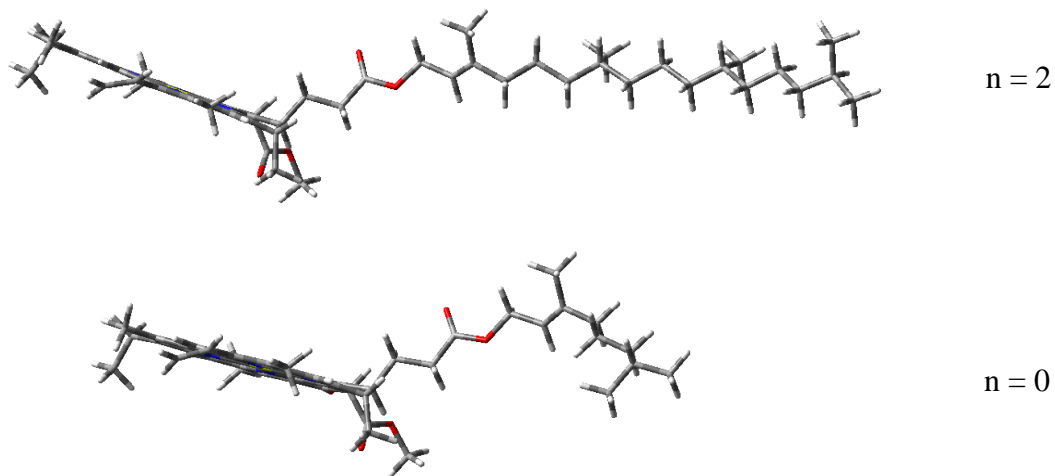
CLA601 - PID614

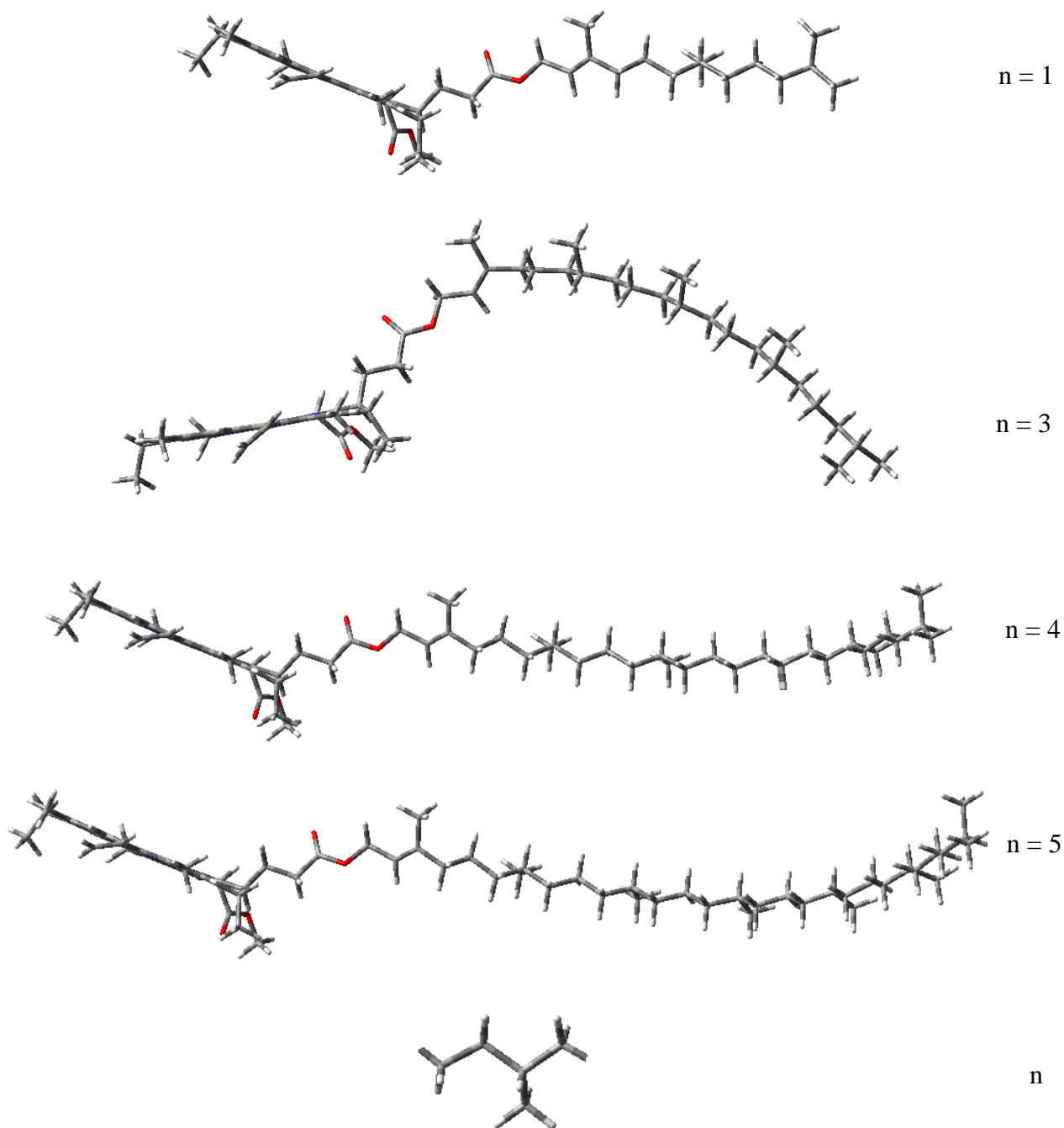


15 pav. Peridinino su chlorofilu-a dimerai, esantys tiriamame baltyme (pirmas skaičius yra chlorofilo numeris (CLA), antras – peridinino (PID)) [32].



16 pav. Chlorofilo-a struktūra (1) ir jos supaprastinti dirbtiniai variantai.





17 pav. Chlorofilo-a pradinė struktūra su ištiesinta „uodega“ (n=2) ir jos išvestiniai variantai, modifikuojant „uodegos“ ilgį keičiant n dalies skaičių (n=0;1;3-5). n – dalis struktūros, naudojama keičiant „uodegos“ ilgį.

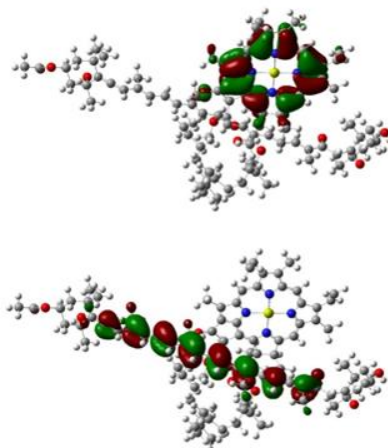
Tolimesniame tyrimo etape buvo atliekamas karotinoidų modeliavimas su modifikuota chlorofilo-a struktūra (16, 17 pav.) ir porfirino struktūromis (11 pav.). Chlorofilo-a struktūra CHL1 (atitinkanti CHL601 molekulę baltymo kristalografiniuose duomenyse [2]) yra supaprastinta pašalinant

jos „uodegą“ bei suformuojant jos simetrinius CHL2-CHL6 variantus (16 paveikslas) nagrinėjant šešis skirtingus modelinius variantus. Taip pat chlorofilo-a struktūra buvo keičiama ištiesinus jo angliavandenilio „uodegą“ ir modifikuojant jos ilgį keičiant 2-metilbutano atitiktens (n) skaičių grandinėje (17 pav.). Šiuo atveju iš viso nagrinėti taip pat šeši skirtingi modeliniai variantai. Visos struktūros prieš modeliuojant dimerus su karotinoidu buvo optimizuotos.

3 Rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Įvairių karotinoidų su chlorofilu-a dimerų sužadintos būsenos

Pirmame mokslo tiriamojo darbo etape [33], [34] buvo ištirta krūvio pernašos (CT) būseną peridininio su chlorofilu-a dimeruose, gautuose iš kristalografinių duomenų (PDB kodas 1PPR [2]). Krūvio pernašos būseną atitinka šuolį iš aukščiausios užpildytos karotinoido orbitalės (HOMO) į žemiausią neužpildytą chlorofilo-a orbitalę (LUMO). Šios orbitalės yra pavaizduotos 18 paveiksle.



18 pav. Karotinoido (apačioje) ir chlorofilo-a (viršuje) orbitalės, dalyvaujančios krūvio pernašoje.

1 lentelė. Chlorofilo-a ir skirtingų karotinoidų dimerų žemiausių būsenų energijų skaičiavimų rezultatai [34].

Karotinoidas	Q _Y , eV	Q _X , eV	CT, eV	S ₂ , eV
β -CAR <i>cis-cis</i>	2,11	2,35	2,44	2,77
β -CAR <i>trans-trans</i>	2,13	2,47	2,55	2,72
DD	2,13	2,51	2,60	2,82
DT	2,13	2,50	2,55	2,78
LUT	2,13	2,53	2,66	2,84
LYC	2,12	2,46	2,47	2,70
FUC	2,14	2,54	2,80	2,83
PID614 (PID)	2,12	2,53	2,70	2,83
PID613	2,13	2,54	2,99	2,80
PID612	2,12	2,52	3,27	2,84
PID611	2,14	2,54	3,37	2,85

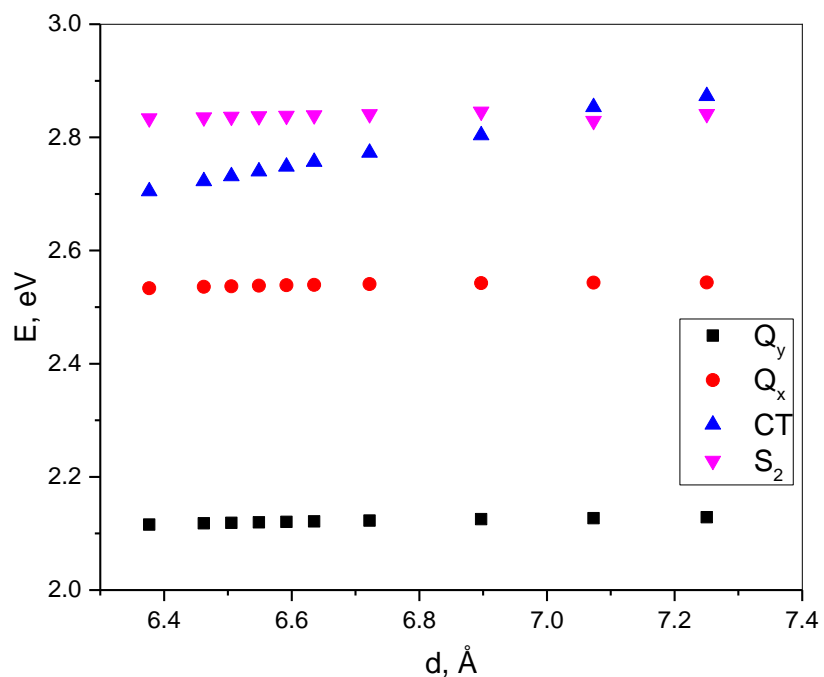
Dimere, turinčiame sužadintą CT būseną, esančią žemiau karotinoidinės S₂ būsenos, (CLA601 - PID614 (15 pav., paskutinis dimeras)) peridinino molekulė buvo keičiama 3-9 paveiksluose pateiktais karotinoidais ir atliekami pirmųjų sužadintų būsenų skaičiavimai. 1 lentelėje pateikti aprašytų skaičiavimų rezultatai [34]. Visais atvejais sužadintos CT būsenos energija buvo žemiau karotinoidinės S₂ būsenos energijos. Taigi visi tirti karotinoidai pasižymi struktūrine grupe - polieno grandine - būtina tiriamai krūvio pernašai.

3.2. Peridinino ir fukoksantino dimerų su chlorofilais sąveikų modeliavimas

Atliekant skaičiavimus su fukoksantino bei peridinino ir chlorofilo-a dimerais, chlorofilo-a struktūra buvo supaprastinama pašalinant jos „uodegą“ bei suformuojant jos simetrinius variantus (16 pav.). Taip pat chlorofilo-a struktūra buvo keičiama ištiesinus jo angliavandenilio „uodegą“ ir modifikuojant jos ilgį keičiant 2-metilbutano atitiktens (n) skaičių grandinėje (17 pav.).

3.2.1. Peridinino dimerai su chlorofilo tipo molekulėmis

Šiame darbo etape pirmiausia atliktas išsamus tyrimas su PID614 ir chlorofilo-a dimeru (PID-CHL1) (15 paveikslas, paskutinis atvejis), kuriame aptikta žemiau karotinoidinės S₂ būsenos esanti krūvio pernašos būseną. Atliekama tarpusavio padėties tarp molekulių dimere analizė. Rezultatai pateikti 19 paveiksle. Tiriama žemiau karotinoidinės S₂ būsenos esanti CT būseną egzistuoja iki ~7 Å, t.y. iki tokio atstumo tarp pasirinktų atomų (čia ir toliau turima omeny atomus 2 ir 10 paveiksluose pažymėtus žaliai) sužadinta CT būseną yra žemiau karotinoidinės S₂ būsenos.



19 pav. PID-CHL1 dimero pirmų sužadintų būsenų energijų priklausomybė nuo atstumo tarp molekulių (2 ir 10 pav. žaliai pažymėtų atomų).

2 lentelė. Pirmų keturių sužadintų būsenų energijos tirtose struktūrose (chlorofilo-a skaičius nurodo jo variantą pagal 16 paveikslą).

Dimeras		Q _y , eV	Q _x , eV	CT, eV	S ₂ , eV
PID	Chlorofilų tipo grupė				
	CHL1*	2,12	2,53	2,70	2,83
	CHL2	2,08	2,48	2,71	2,84
	CHL3	2,04	2,44	2,54	2,82
	CHL4	2,18	2,23	2,51	2,79
	CHL5	2,19	2,23	2,88	2,80
	CHL6	2,25	2,25	3,06	2,59

* Dimeras PID614-CLA601, gautas iš baltymo kristalografinių duomenų (PDB kodas 1PPR [2]).

Tolimesnė analizė buvo atlikta dimere chlorofilo-a molekulę pakeičiant 16 paveiksle pavaizduotomis chlorofilo-a struktūrinėmis modifikacijomis. Rezultatai pateikti 2 lentelėje. Remiantis rezultatais, sužadinta CT būseną buvo žemiau karotinoidinės S₂ būsenos CHL1-CHL4 atvejais. Taigi chlorofilo-a esanti karbonilo grupė, jungianti chlorino žiedą su angliavandenilio „uodega“, yra būtina tiriamai krūvio pernašos būsenai.

Galiausiai buvo atliktas tyrimas ištiesinant chlorofilo-a „uodegą“ ir tada keičiant jos ilgį kaip pavaizduota 17 paveiksle. Remiantis rezultatais (3 lentelė), „uodegos“ ilgio keitimas įtakos neturėjo, tačiau jos ištiesinimas pakeitė chlorofilo-a ir krūvio pernašos sužadintų būsenų energijas – jų vertės sumažėjo ir energetinis skirtumas tarp krūvio pernašos būsenos ir karotinoidinės S₂ būsenos padidėjo 0,13 eV.

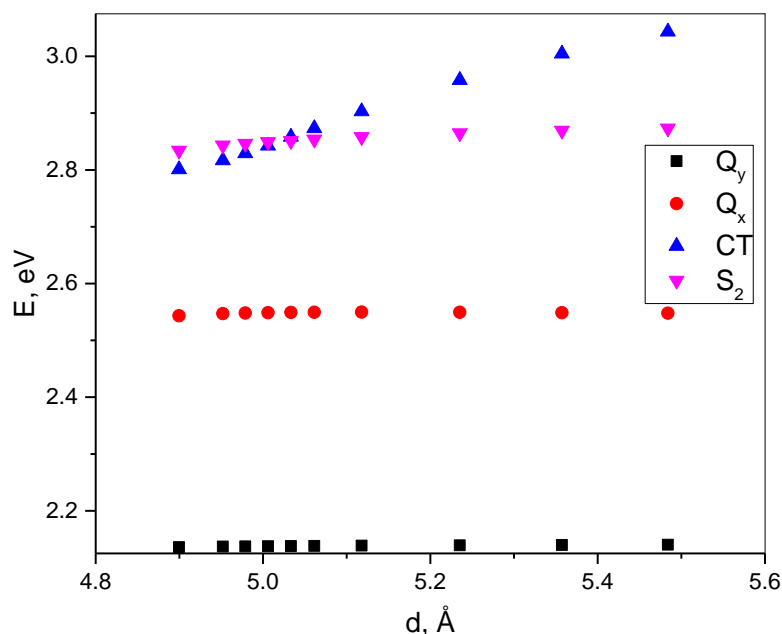
3 lentelė. Chlorofilo-a angliavandenilio „uodegos“ tyrimo rezultatai (numeracija pagal 17 paveikslą).

Dimeras		Q _y , eV	Q _x , eV	CT, eV	S ₂ , eV
PID	n				
	0	2,04	2,44	2,56	2,82
	1	2,04	2,44	2,55	2,82
	2	2,04	2,44	2,56	2,82
	2*	2,12	2,53	2,70	2,83
	3	2,05	2,44	2,59	2,83
	4	2,05	2,44	2,58	2,82
	5	2,05	2,44	2,58	2,82

* Dimeras PID614-CLA601, gautas iš baltymo kristalografinių duomenų (PDB kodas 1PPR [2]).

3.2.2. Fukoksantino dimeras su chlorofilo-a molekule

Šioje darbo dalyje buvo atlikta analizė su fukoksantino ir chlorofilo-a dimeru (FUC-CHL1). Rezultatai tolinant molekules vieną nuo kitos atstumu d (atstumas tarp 3 ir 10 paveiksluose žaliai pažymėtų atomų) pateikti 20 paveiksle. Sužadinta CT būseną yra žemiau karotinoidinės S₂ būsenos iki ~5.00 Å.



20 pav. FUC-CHL1 dimero pirmų sužadintų būsenų energijų priklausomybė nuo atstumo tarp molekulių (3 ir 10 pav. žaliai pažymėtų atomų).

3.3. Peridinino ir fukoksantino dimerų su porfirinu tyrimas

Tolimesnė dimerų analizė buvo atlikta chlorofilo-a molekulę pakeičiant porfirino molekulėmis: vienas atvejis, kuomet porfirinas prisijungia vandenilius (kitaip POR-2H), kitas atvejis, kai - magnio atomą (POR-Mg) (11 pav.).

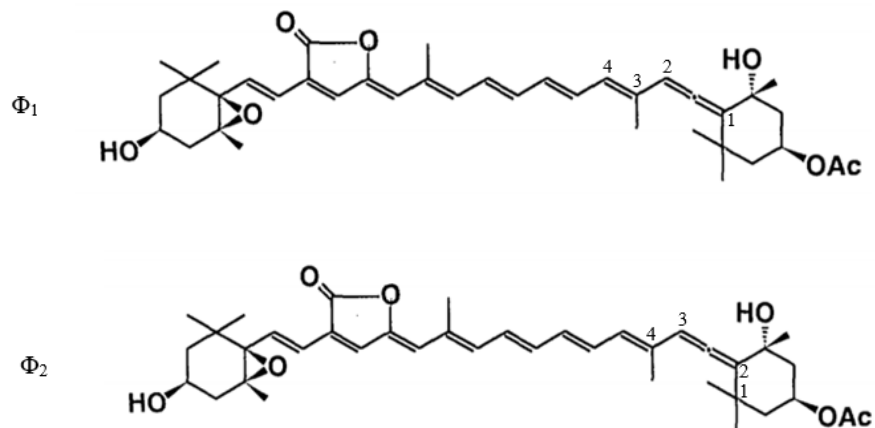
Remiantis skaičiavimų rezultatais, pateiktais 4 lentelėje, visais analizuotais atvejais tiriama sužadinta CT būseną buvo aukščiau karotinoidinės S₂ būsenos. Tai patvirtina anksčiau aprašytus rezultatus, gautus tiriant dimerus su skirtingomis chlorofilo-a struktūrinėmis atmainomis, pagal kuriuos tiriamai krūvio pernašai svarbi karbonilo grupė, prisijungusi prie chlorino žiedo ir jungianti jį su angliavandenilio „uodega“.

4 lentelė. Pirmos keturios sužadintų būsenų energijos tirtose struktūrose su fukoksantinu ir porfirinu.

Dimeras		Q _y , eV	Q _x , eV	CT, eV	S ₂ , eV
POR-Mg	FUC	2,33	2,34	3,27	2,87
POR-2H	FUC	2,23	2,36	3,10	2,87

3.4. Karotinoidų su aleno grupe grandinių galo kampinės pozicijos tyrimas

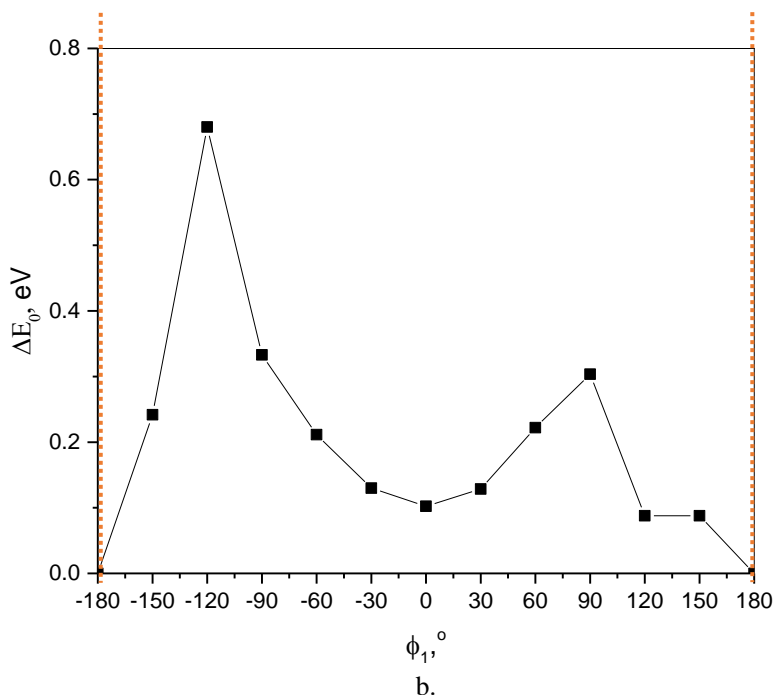
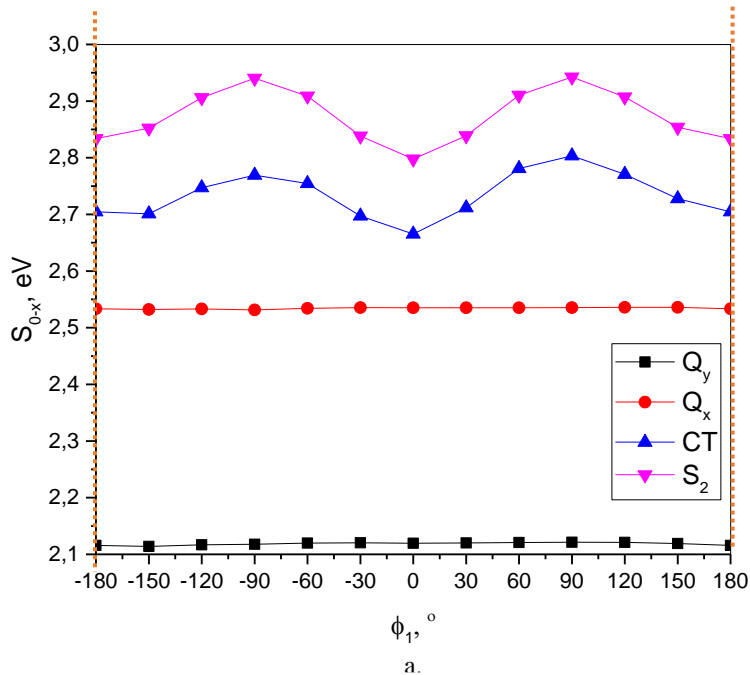
Remiantis literatūroje pateiktais rezultatais, žiedo, esančio grandinės gale, sukimas daro įtaką sužadintos CT būsenos energijai tik jei tas žiedas turi konjuguotą dvigubąjį ryšį su grandine [35].



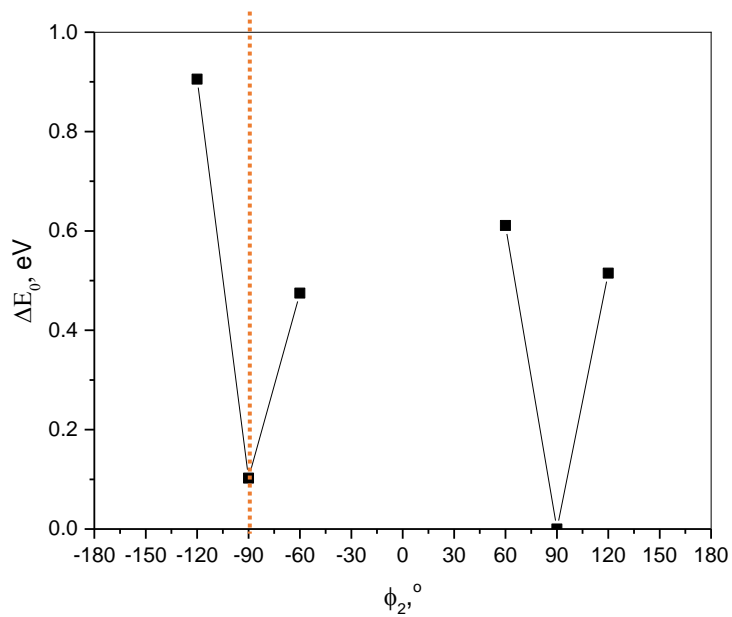
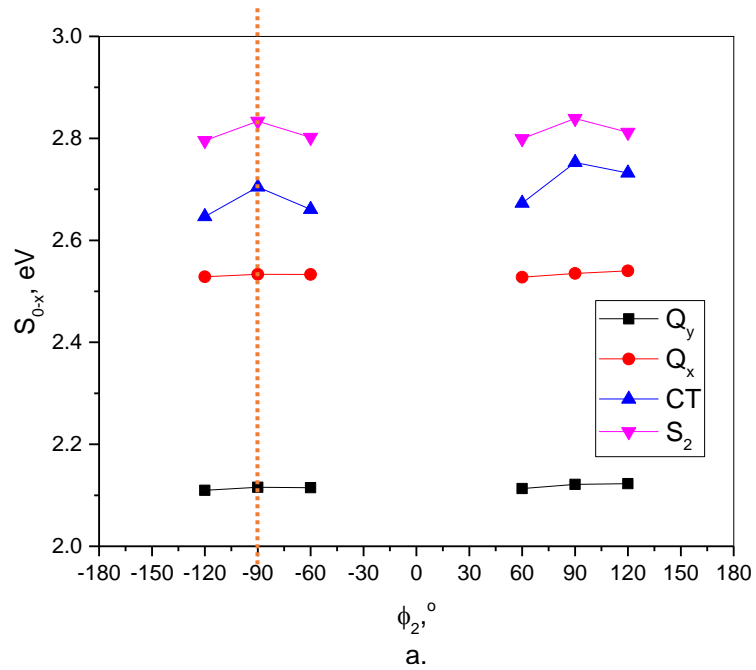
21 pav. Dvisienių kampų, tiriamų PID-CHL1 dimere atvaizdavimas [2]. Analogiški dvisieniai kampai tiriami ir FUC-CHL1 dimero atveju.

Tiriant peridinino ir fukoksantino su chlorofilu-a dimerus, karotinoidų struktūros buvo keičiamos modeliuojant skirtingą dvisienį kampą ties aleno jungtimi, leidžiant sukis žiedui grandinės atžvilgiu. Struktūrų modeliavimas buvo atliktas su dviem skirtingais dvisieniais kampais (21 pav.), juos keičiant kas 30° .

3.4.1. Peridinino aleno grupės energetinių paviršių modeliavimas



22 pav. a. PID-CHL1 žemiausių keturių sužadintų būsenų priklausomybė nuo dvisienio kampo Φ_1 (21 pav.) skaičiavimo rezultatai. Oranžinės linijos žymi pradinę dvisienio kampo vertę. **b.** PID-CHL1 pagrindinės elektroninės būsenos priklausomybė nuo dvisienio kampo Φ_1 (21 pav.). Oranžinė linija žymi pradinę dvisienio kampo vertę.

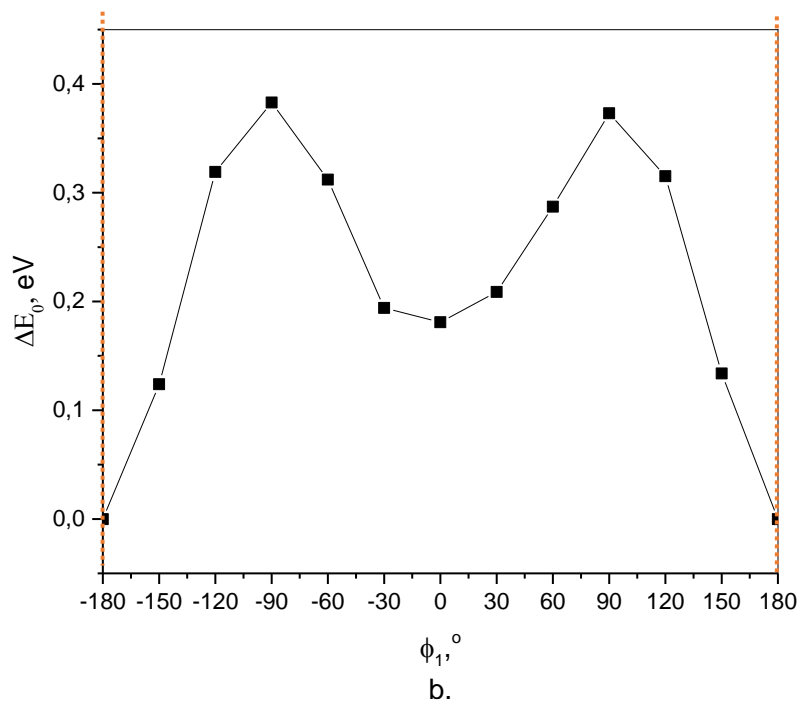
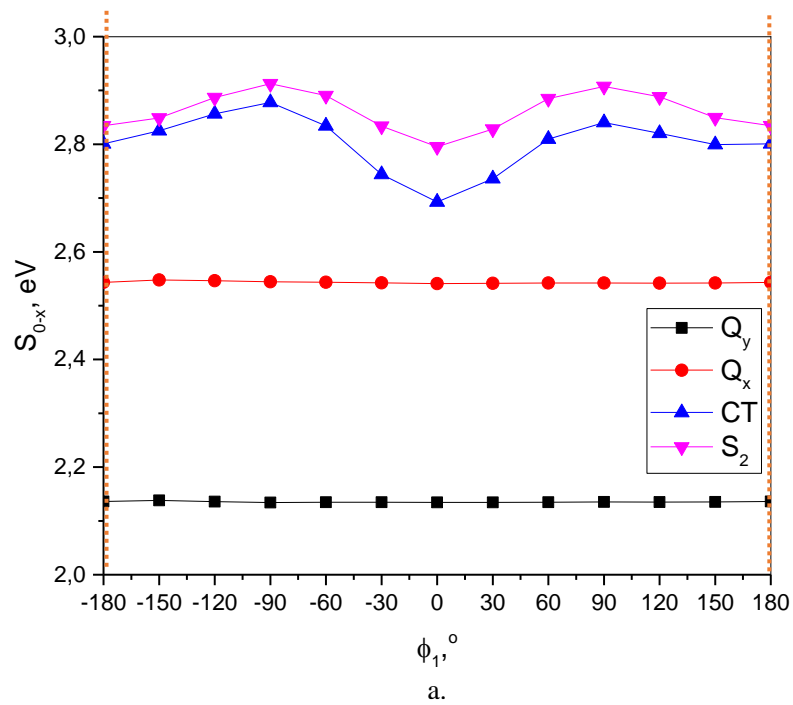


23 pav. a. PID-CHL1 žemiausių keturių sužadintų būsenų priklausomybė nuo dvisienio kampo Φ_2 (21 pav.) skaičiavimo rezultatai. Oranžinės linijos žymi pradinę dvisienio kampo vertę. **b.** PID-CHL1 pagrindinės elektroninės būsenos priklausomybė nuo dvisienio kampo Φ_2 (21 pav.). Oranžinė linija žymi pradinę dvisienio kampo vertę.

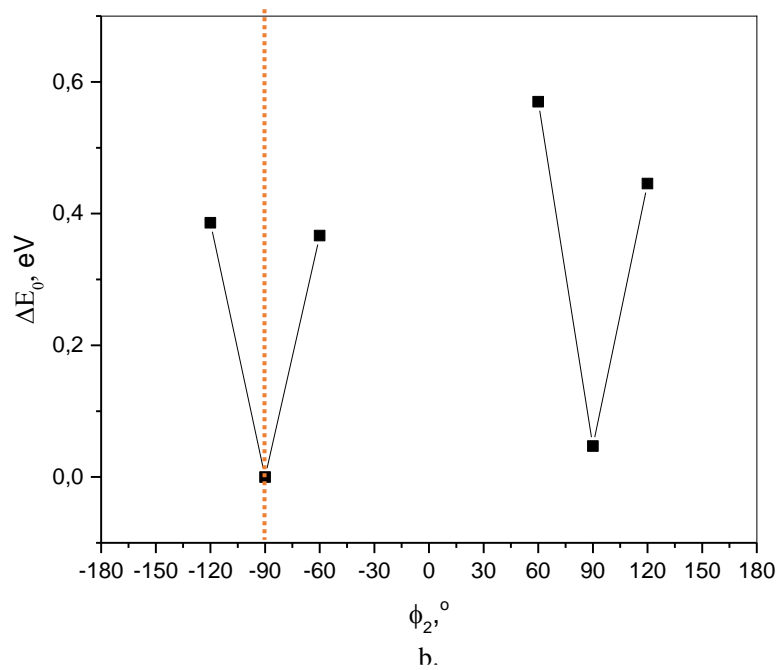
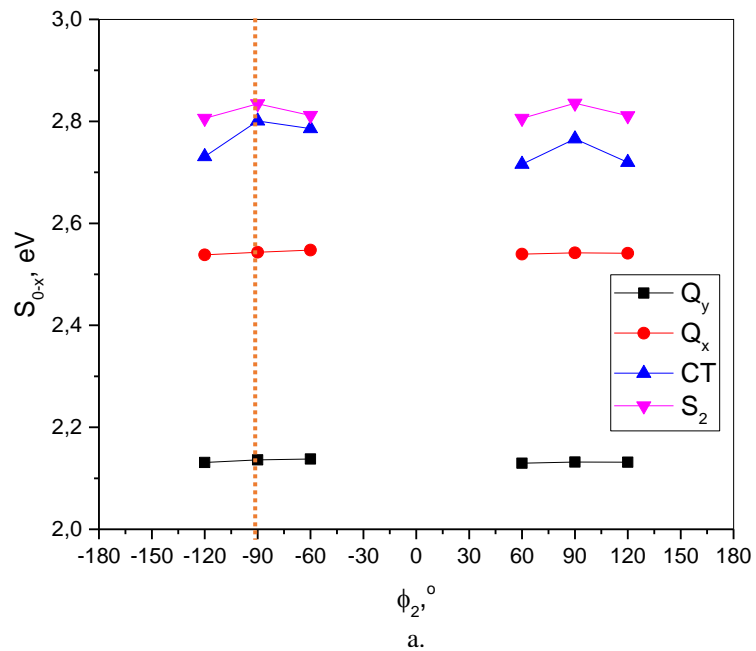
22 paveiksle pateikti pirmojo dvisienio kampo peridinine rezultatai, 23 paveiksle – antrojo. Remiantis paveikslų a dalimis matome, kad abiejų dvisienių kampų keitimo atvejais būsenos neapsikeitė, tačiau buvo stebimas energetinio skirtumo vertės tarp sužadintų krūvio pernašos ir karotinoidinės S_2 būsenų svyravimas: 0,13-0,17 eV ribose pirmojo dvisienio kampo atveju ir 0,08-0,15 eV ribose antrojo dvisienio kampo atveju. Taigi žiedo sukimas darė įtaką ne tik krūvio pernašos būsenos energijai, bet ir karotinoidinės S_2 būsenos energijai. Pagal 22 paveikslo b dalį matome, kad iš kristalografinių duomenų (PDB kodas 1PPR [2]) gautame optimizuotame dimere pirmo dvisienio kampo vertė buvo 180° ir dimeras energetiškai buvo globaliame minimume, tuo tarpu antrojo dvisienio kampo (23 pav. b) vertė buvo -90° ir dimeras energetiškai buvo neglobaliame minimume. Taip pat pastaruoju atveju esant tam tikroms kampų vertėms: 150° - 210° ir 330° - 30° , karotinoidinė S_2 būseną skilo į dvi būsenas, todėl rezultatai esant šioms dvisienio kampo vertėms nepateikti.

3.4.2. Fukoksantino aleno grupės energetinių paviršių modeliavimas

Fukoksantino analizės metu 24 paveiksle pateikti pirmojo dvisienio kampo keitimo rezultatai, 25 paveiksle – antrojo. Remiantis paveikslų a dalimis matome, kad kaip ir peridininio dvisienių kampų analizėje abiejų dvisienių kampų atvejais būsenos neapsikeitė, tačiau buvo stebimas energetinių verčių tarp sužadintų krūvio pernašos ir karotinoidinės S_2 būsenų svyravimas: pirmojo dvisienio kampo atveju 0,03-0,10 eV intervale ir antrojo dvisienio kampo atveju 0,03-0,08 eV intervale. Pagal 24, 25 paveikslų b dalis matome, kad iš kristalografinių duomenų (PDB kodas 1PPR [2]) gautas optimizuotas dimeras buvo energetiškai globaliame minimume: 180° pirmojo dvisienio kampo atveju ir -90° antrojo dvisienio kampo atveju. Antrojo dvisienio kampo atveju esant tam tikroms kampų vertėms: 150° - 210° ir 330° - 30° , ir vėl karotinoidinė S_2 būseną skilo į dvi būsenas, todėl rezultatai esant šioms dvisienio kampo vertėms nepateikti..



24 pav. a. FUC-CHL1 žemiausių keturių sužadintų būsenų priklausomybė nuo dvisienio kampo Φ_1 (21 pav.) skaičiavimo rezultatai. Oranžinės linijos žymi pradinę dvisienio kampo vertę. **b.** FUC-CHL1 pagrindinės elektroninės būsenos priklausomybė nuo dvisienio kampo Φ_1 (21 pav.). Oranžinė linija žymi pradinę dvisienio kampo vertę.



25 pav. a. FUC-CHL1 žemiausių keturių sužadintų būsenų priklausomybė nuo dvisienio kampo Φ_2 (21 pav.) skaičiavimo rezultatai. Oranžinės linijos žymi pradinę dvisienio kampo vertę. **b.** FUC-CHL1 pagrindinės elektroninės būsenos priklausomybė nuo dvisienio kampo Φ_2 (21 pav.). Oranžinė linija žymi pradinę dvisienio kampo vertę.

3.5. Peridino ir chlorofilo-a dimero modeliavimas su baltymine aplinka

Atliekant baltymo aplinkos tyrimą buvo išrinktos aplink PID-CHL1 dimerą esančios molekulės (iš viso 147 molekulės). Tuomet baltyminėje aplinkoje, 10 Å spinduliu aplink PID-CHL1 dimerą, buvo paliekamos tik peridinio molekulės ir atliekami optimizavimas ir sužadintų būsenų energijų skaičiavimas naudojant elektroninį įterpimo metodą ONIOM skaičiavimuose [36]. Pirmų sužadintų būsenų energijų palyginimas neįskaičius aplinkos (vakuume) ir įterpus peridinio molekules pateiktas 5 lentelėje. PID-CHL1 dimere chlorofilo-a ir karotinoidinės sužadintų būsenų energijų vertės nebuvo įtakojamos peridinio molekulių aplinkos, kurių 10 Å aplinkoje yra šešios. Šiuo atveju tik sužadintos krūvio pernašos būsenos, esančios žemiau karotinoidinės S₂ būsenos, energija padidėjo 0,06 eV, taigi ji priartėjo prie sužadintos karotinoidinės būsenos energijos 0,05 eV.

5 lentelė. Peridinio ir chlorofilo-a dimerų aplinkos tyrimo rezultatai [36].

Struktūra			Q _Y , eV	Q _X , eV	CT, eV	S ₂ , eV
-	PID	CHL1	2,05	2,45	2,52	2,62
10 Å aplinka su PID molekulėmis			2,06	2,44	2,58	2,63

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Iš keturių kristalografinėje baltymo struktūroje (PDB kodas 1PPR [2]) esančių peridinino su chlorofilu-a dimerų tik vienas (dimero numeriai: PID614 - CLA601) turėjo sužadintą krūvio pernašos (CT) būseną, esančią žemiau karotinoidinės S₂ būsenos.
2. Pagal PID614 - CLA601 dimero geometrines padėtis buvo sumodeliuoti dimerai su chlorofilu-a ir skirtingais karotinoidais (fukoksantinu, liuteinu, beta karotinu *cis-cis*, beta karotinu *trans-trans*, likopenu, diatoksantinu ir diadinoksantinu). Visi jie pasižymėjo analogiška CT būseną, kas rodo, kad tai bendra savybė sietina su jų struktūrine polieno grandine.
3. Tiriamų karotinoidų padėčių keitimas chlorofilo-a atžvilgiu parodė, kad kintanti baltymo aplinka gali valdyti CT būsenos padėtį atžvilgiu karotinoidinės S₂ būsenos.
4. Atliekant peridinino ir fukoksantino grandinės aleno grupės sukimo analizę, sužadintų krūvio pernašos ir karotinoidinės S₂ būsenų tarpusavio padėtis nepasikeitė, tačiau energetinis atstumas tarp jų kito 0,03-0,17 eV ribose.
5. Atlikus skaičiavimus su peridinino ir fukoksantino dimerais, keičiant chlorofilą-a įvairiais modeliniais variantais bei porfirinu, galima daryti išvadą, kad sužadintos krūvio pernašos būsenos atsiradimą žemiau karotinoidinės S₂ būsenos nulemia chlorofilo-a cheminė struktūra. Sužadintos krūvio pernašos būsenos egzistavimui žemiau karotinoidinės S₂ būsenos būtina karbonilo grupė, jungianti chlorino žiedą ir chlorofilo-a „uodegą“.
6. Chlorofilo-a „uodegos“ ilgio modeliavimas parodė, kad tai esminės įtakos CT būsenai pasirinktų karotinoidų ir chlorofilo-a dimeruose neturėjo.
7. Chlorofilo-a „uodegos“ ištiesinimas turėjo įtaką pirmų sužadintų būsenų energijai: energetinis skirtumas tarp krūvio pernašos ir karotinoidinės S₂ būsenų pakito 0.13 eV.
8. Modeliuojant ONIOM metodika buvo gauta, kad PID-CHL1 atveju įskaitant visas peridinino molekules, esančias 10 Å spindulio aplinkoje, tiriamo dimero energetinis skirtumas tarp CT ir S₂ būsenų sumažėjo 0.05 eV.

Literatūra

- [1] S. Park *et al.*, “Chlorophyll-carotenoid excitation energy transfer and charge transfer in *Nannochloropsis oceanica* for the regulation of photosynthesis,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 116, no. 9, p. 3385—3390, Feb. 2019.
- [2] E. Hofmann, P. M. Wrench, F. P. Sharples, R. G. Hiller, W. Welte, and K. Diederichs, “Structural Basis of Light Harvesting by Carotenoids: Peridinin-Chlorophyll-Protein from *Amphidinium carterae*,” *Sci. AAAS*, vol. 272, no. 5269, pp. 1788–1791, 1996.
- [3] J. Feng *et al.*, “A new energy transfer channel from carotenoids to chlorophylls in purple bacteria,” *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, pp. 4–10, 2017.
- [4] V. Balevičius *et al.*, “Fine control of chlorophyll-carotenoid interactions defines the functionality of light-harvesting proteins in plants,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, 2017.
- [5] G. A. Armstrong and J. E. Hearst, “Genetics and molecular biology of carotenoid pigment biosynthesis,” *FASEB J.*, vol. 10, no. 2, pp. 228–237, 1996.
- [6] M. A. Gammone, G. Riccioni, and N. D’Orazio, “Marine carotenoids against oxidative stress: Effects on human health,” *Mar. Drugs*, vol. 13, no. 10, pp. 6226–6246, 2015.
- [7] H. Zhang *et al.*, “Fucoxanthin: A Promising Medicinal and Nutritional Ingredient,” *Evidence-based Complement. Altern. Med.*, vol. 2015, no. 9, pp. 1–10, 2015.
- [8] A. A. Arteni *et al.*, “Structure and conformation of the carotenoids in human retinal macular pigment,” *PLoS One*, vol. 10, no. 8, pp. 1–11, 2015.
- [9] R. Raja, S. Hemaiswarya, and R. Rengasamy, “Exploitation of *Dunaliella* for β -carotene production,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 74, no. 3, pp. 517–523, 2007.
- [10] J. O. C. Montaña Cámara, María de Cortes Sánchez-Mata, Virginia Fernández-Ruiz, Rosa María Cámara, Sadia Manzoor, “Lycopene: A Review of Chemical and Biological Activity Related to Beneficial Health Effects,” in *Studies in Natural Products Chemistry*, Atta-ur-Rahman, Ed. 2013, p. Pages 383-426.
- [11] C. Brunet, J. Brylinski, and Y. Lemoine, “In situ variations of the xanthophylls diatoxanthin and diadinoxanthin: photoadaptation and relationships with a hydrodynamical system in the eastern English Channel,” *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, vol. 102, no. 1–2, pp. 69–77, 1993.
- [12] A. V. Borodina, T. Maoka, and A. A. Soldatov, “Composition and content of carotenoids in body of the Black sea gastropod *Rapana venosa* (Valenhiennes, 1846),” *J. Evol. Biochem. Physiol.*, vol. 49, no. 3, pp. 283–290, 2013.

- [13] S. A. Nugraheni, M. M. Khoeri, and L. Kusmita, "Characterization of carotenoid pigments from bacterial symbionts of seagrass *Thalassia hemprichii*," *J. Coast. Dev.*, vol. 14, no. 1, pp. 51–60, 2010.
- [14] L. O. Björn, G. C. Papageorgiou, R. E. Blankenship, and Govindjee, "A viewpoint: Why chlorophyll a?," *Photosynth. Res.*, vol. 99, no. 2, pp. 85–98, 2009.
- [15] D. Mauzerall, A. Trebst, and M. Avron, "Porphyrins, Chlorophyll, and Photosynthesis. Encyclopedia of Plant Physiology (New Series)," in *Photosynthesis I*, 1977, pp. 117–124.
- [16] F. S. Campbell MK, *Biochemistry*, 6th ed. 2007.
- [17] A. Freiberg and E. Krausz, "Assignment of the Q -Bands of the Chlorophylls," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 2761, pp. 1–8, 2013.
- [18] A. G. Püntener and U. Schlesinger, "Natural dyes," in *Colorants for Non-Textile Applications*, 2000, p. Pages 382-455.
- [19] L. Wang, H. Li, J. Deng, and D. Cao, "Recent Advances in Porphyrin-Derived Sensors," *Curr. Org. Chem.*, vol. 17, no. 24, pp. 3078–3091, 2013.
- [20] J. Chen, K. Fukuzumi, B. Ip, Florence, and A. P. Cid, "Metal coordination chemistry in the study of biological pathway and processes: a review," *Int. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.*, vol. 3, no. 3, pp. 36–45, 2014.
- [21] J. W. Verhoeven, "Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 68, no. 12, pp. 2223–2286, 1996.
- [22] E. R. Davidson and D. Feller, "Basis set selection for molecular calculations," *Chem. Rev.*, vol. 86, no. 4, pp. 681–696, 1986.
- [23] T. H. Dunning Jr, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen," *J. Chem. Phys.*, vol. 90, no. 2, pp. 1007–1023, 1989.
- [24] R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [25] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, "A new hybrid exchange – correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 393, no. 2004, pp. 51–57, 2008.
- [26] J. J. P. Stewart, "Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements," *J Mol Model*, vol. 13, pp. 1173–1213, 2007.
- [27] S. Dapprich, I. Komiro, K. Byun, K. Morokuma, and M. Frisch, "A new ONIOM

implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives,” *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 461–462, pp. 1–21, 1999.

- [28] C. F. Matta, *Quantum Biochemistry*. 2010.
- [29] M. J. Frisch *et al.*, “Gaussian 16, Revision C.01.” Wallingford CT, 2016.
- [30] N. Guex and M. C. Peitsch, “SWISS-MODEL and the Swiss-PdbViewer: An environment for comparative protein modeling,” *Electrophoresis*, vol. 18, no. 15, pp. 2714–2723, 1997.
- [31] M. Mačernis, “DFT Functional Analysis for the Modeling Raman Bands and Absorption Spectra of the Lycopene Structure,” *J. Chem.*, vol. 2, no. 4, pp. 1–10, 2018.
- [32] M. Di Valentin and D. Carbonera, “The fine tuning of carotenoid – chlorophyll interactions in light-harvesting complexes: an important requisite to guarantee efficient photoprotection via triplet – triplet energy transfer in the complex balance of the energy transfer processes,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 50, no. 16, p. 162001, 2017.
- [33] G. Karpickaitė, “Karotinoidų molekulinė struktūrų ir jų spektrų modeliavimas tankio funkcionalių metodais,” Vilniaus universitetas, 2020.
- [34] G. Karpickaitė, “Fukoksantino ir chlorofilo dimero sužadintų būsenų modeliavimas tankio funkcionalių metodais,” Vilniaus universitetas, 2021.
- [35] N. Liguori *et al.*, “Different carotenoid conformations have distinct functions in light-harvesting regulation in plants,” *Nat. Commun.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, 2017.
- [36] G. Karpickaitė, “Fukoksantino ir kitų karotinoidų sužadintų būsenų modeliavimas tankio funkcionalių metodais,” Vilniaus universitetas, 2020.

Summary

MODELLING OF ELECTRONIC EXCITED STATES OF CAROTENOIDS AND CHLOROPHYLLS BY MEANS OF DENSITY FUNCTIONAL METHODS

Gabrielė Karpickaitė

Photosynthesis is a process used by plants and other organisms to convert light energy into chemical energy, which can then be used by organisms. The organisms performing photosynthesis have to balance effective photon absorption and photo protection taking into account environmental conditions [1]. The marine organisms - carotenoids, e.g., fucoxanthin in diatoms and peridinin in dinoflagellates, are not only crucial because of their quantity comparable to chlorophyll levels, but also because they have a structural modification including the carbonyl group, that binds to the polyene backbone, allowing them to broaden an absorption to a blue-green range ($\lambda \approx 500$ nm) required for photosynthesis in the ocean. This property also makes carotenoids an efficient channel for transferring absorbed energy to chlorophyll-a. Thus, carotenoids are used instead of chlorophylls as the main photon absorbers. This is the reason why it is important to deeply understand processes ongoing in these systems.

The aim of this work is to analyze the possible excited states and the conditions for charge transfer state, existing below carotenoid S_2 excited state, in the carotenoid with chlorophyll-a dimers. The task of this work is the investigation of possible interactions of carotenoids (peridinin, fucoxanthin, lutein, beta β -carotene (*cis-cis* and *trans-trans*), lycopene, diatoxanthin and diadinoxanthin) with chlorophyll-a in their dimers in the presence of various structural and environmental modifications. The results obtained may exist in proteins because the structures under study are based on a crystallographic data of natural protein structures.

In the first step of calculations, four different dimers (Fig. 15) containing peridinin and chlorophyll-a were taken from a natural protein (Fig. 14). After excited states calculations, only one (PID614-CLA601) of these dimers was found to have the charge transfer state below the carotenoid S_2 state. The following step was to replace peridinin molecule with other carotenoids (Figs. 3-9) and to perform excited states calculations again. All these formed dimers had the charge transfer state below the carotenoid S_2 . Thus, the dimer has a certain freedom in changing the position of the molecules. This result was also supported by the analysis of the position between peridinin and fucoxanthin carotenoids and chlorophyll-a. Moreover, these facts imply that the structural group uniting them – polyene chain - is responsible for a successful charge transfer.

The further step of the work was to analyze the influence of a chlorophyll-a structure. Firstly, the investigation of different simplified chlorophyll-a structures and porphyrin within dimers revealed that carbonyl functional group connecting a chlorine ring and the “tail” of chlorophyll-a is essential for the excited CT state to be lower than carotenoid S₂ state. Secondly, the charge transfer state below the carotenoid S₂ state detected in the dimers of selected carotenoids and chlorophyll-a was not affected by the change in the length of the chlorophyll-a “tail”. Chlorophyll-a “tail” straightening is influencing the energy of the first excited jumps, changing the energy distance between the charge transfer and the carotenoid S₂ states. Consequently, the protein environment may, in some cases, regulate the position of the CT state by redistributing charges in chlorophyll-a.

In the next part of the work, it was investigated that in the case of 614 peridinin and chlorophyll-a dimer, the change of dihedral angles at the allenic bond (Fig. 21) affected the energies of the excited state of charge transfer below the carotenoid S₂ state as well as the one of carotenoid S₂ state itself. However, the excited CT state is always below carotenoid S₂ state which proves that the carotenoid chain sides have no significant effect.

Finally, in the case of peridinin and chlorophyll-a dimers, the protein environment study was performed by investigating the influence of peridinin molecules that are not part of the test dimer but are not more than 10 Å apart. In the case of PID614-CLA601, there are six additional peridinin molecules in the environment that reduced the energy difference between the charge transfer and carotenoid S₂ states.